

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА НА ПЛАТИНИРОВАННОМ ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Э. А. АЙКАЗЯН, Н. Х. ДАНИЕЛЯН и Н. М. АРАКЕЛЯН

Изучен процесс анодного окисления этанола на платинированном платиновом вращающемся дисковом электроде в растворе серной кислоты методом снятия поляризационных кривых. Скорость процесса в интервале концентрации этанола от 0,05—0,5 м/л прямо пропорциональна концентрации этанола в степени 0,5. Совокупность полученных результатов объяснена на основании предположения о наличии на поверхности электрода активных участков, на которых достигается адсорбционное равновесие этанола.

Изучение анодного окисления этанола проводилось еще в прошлом столетии. Однако до сих пор кинетика и механизм этого процесса изучены не полностью. За последнее время в литературе появился ряд работ, посвященных изучению окисления этанола на платинированном электроде [1—5]. Сопоставление этих работ показывает, что различные авторы для одного и того же электрода—платинированной платины получили различные по форме поляризационные кривые, что привело к появлению различных представлений о механизме процесса анодного окисления этанола.

В настоящей работе, методом снятия поляризационных кривых изучалась кинетика процесса окисления этанола на высокоактивном платинированном платиновом электроде в кислой среде.

Экспериментальная часть

Прибор для поляризации имел конструкцию, подобную описанной ранее [6]. В качестве исследуемого электрода применялся платинированный электрод в виде вращающегося диска, как наиболее удобный для поляризационных измерений в силу его ряда известных особенностей [7].

В качестве вспомогательного электрода применялся платиновый электрод, потенциалы измерялись относительно насыщенного каломельного электрода (нас. к. э.). Сила тока измерялась миллиамперметром типа М-82, снабженным специальным приспособлением, позволяющим фиксировать стрелку прибора в момент компенсации потенциометра при измерении потенциала электрода.

Высокая активность электрода достигалась в результате попеременной анодной и катодной поляризации, при плотности тока 0,02 ма/см². Повторение такой активации перед каждым измерением при строгом

соблюдении режима позволило достичь удовлетворительной воспроизводимости результатов. Все приведенные кривые получены при одинаковой и достаточно большой скорости вращения электрода—32 об/сек., чтобы полностью исключить диффузионные ограничения, возможные на очень активном электроде. Потенциалы на кривых приведены относительно потенциала нас. к. э. Кривые поляризации электрода в растворах 0,5 н H_2SO_4 и 0,5 н H_2SO_4 + 1 м $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ показаны на рисунке 1.

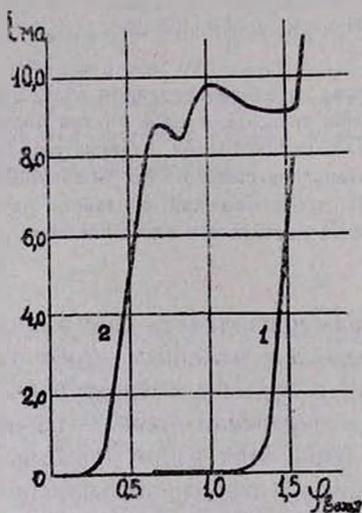


Рис. 1. Кривые поляризации вращающегося дискового платинированного платинового электрода: 1 — в растворе 0,5 н H_2SO_4 ; 2 — в растворе 0,5 н H_2SO_4 + 1 м/л $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

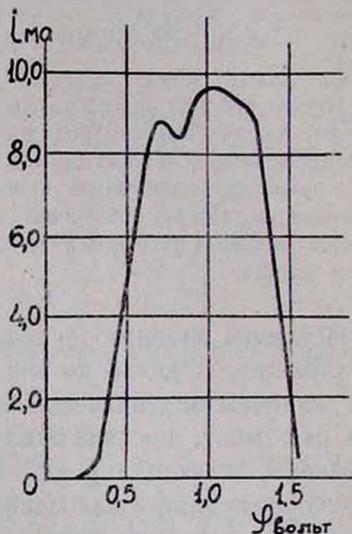


Рис. 2. Поляризационная кривая окисления этилового спирта на платинированном платиновом вращающемся дисковом электроде, построенная вычитанием данных кривой 1 от 2 (рис. 1).

Кривая 2 характеризуется двумя максимумами силы тока, первый из которых достигается при потенциале 0,65 в, а второй—при 1,05 в. Эти результаты находятся в хорошем согласии с данными других авторов [1,3,4]. Сравнение поляризационной кривой окисления этанола (рис. 1, кр. 2) с кривой поляризации электрода в растворе серной кислоты (рис. 1, кр. 1), показывает, что участок кривой 2 в интервале потенциалов 1,1—1,55 в представляет суммарную скорость процессов окисления этанола, окисления электрода и выделения кислорода, между тем как тот же участок кривой 1 выражает только процессы окисления электрода и выделения кислорода. На рисунке 2 приведена поляризационная кривая, построенная по разности кривых 2 и 1 (рис. 1). Эта кривая очевидно отражает только процесс окисления этанола.

Из этой кривой следует, что на платинированном платиновом электроде этанол в основном окисляется до альдегида. Процессу окисления альдегида в уксусную кислоту соответствует небольшой прирост силы тока, наблюдаемый в интервале потенциалов 0,85—1,0 в. Кривые

на рисунке 3а и 3б отображают влияние скорости поляризации на форму кривой. Как видно из рисунка 3а и 3б при других одинаковых условиях понижение скорости поляризации приводит к исчезновению второго максимума на поляризационной кривой. Такое поведение

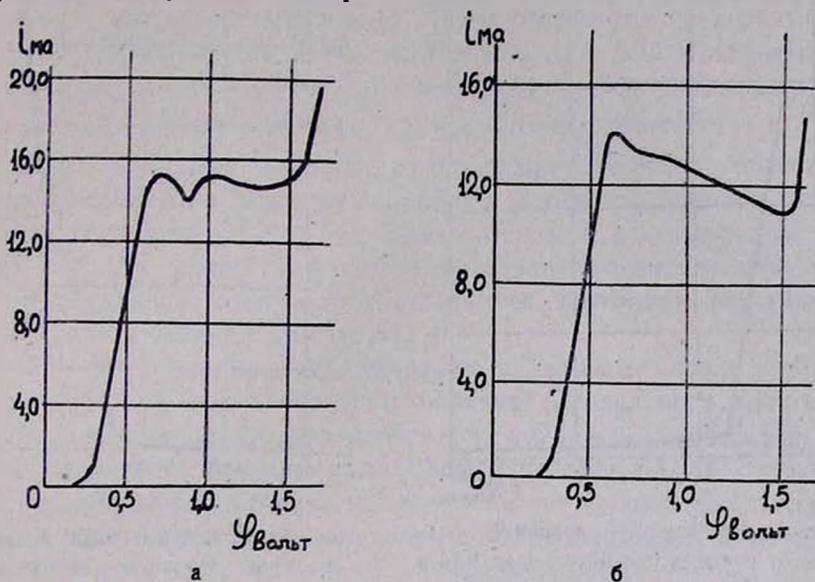


Рис. 3. Кривые поляризации вращающегося дискового высокоактивного платинированного платинового электрода в растворе 0,5 н $H_2SO_4 + 1$ м C_2H_5OH . При скорости наложения потенциала а) — 150 $mv/мин$. б) — 30 $mv/мин$.

электрода становится вполне понятным, если учесть, что явление пассивации электрода представляет собой процесс, протекающий во времени. Действительно, на рисунке 4 видно, как изменяется сила тока во времени при потенциале электрода 0,14 в. Для сравнения на рисунке 5 показана поляризационная кривая окисления этиленхлоргидрина в тех же условиях. Как видно из кривой рисунка 5, окисление этиленхлоргидрина происходит при более положительных потенциалах, что, очевидно, вызвано индукционным влиянием атома хлора; кроме того, отсутствуют максимумы.

Зависимость величины максимального тока окисления этанола от концентрации приведена на рисунке 6. Эта кривая свидетельствует о том, что в интервале концентраций 0,05—1 м/л имеет место прямолинейная зависимость максимального тока от корня квадратного из концентрации этанола.

Обсуждение результатов

Из теории дискового электрода известно, что в случае, когда поляризация носит концентрационный характер, плотность предельного тока диффузии определяется уравнением:

$$i_{пр.} = 0,62nFD^{1/2}\omega^{1/2}\nu^{-1/2}C_0, \quad (1)$$

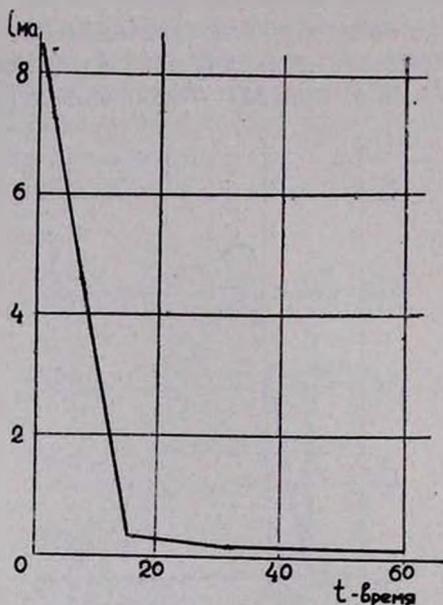


Рис. 4. Зависимость величины силы тока от времени при потенциале 0,74 в.

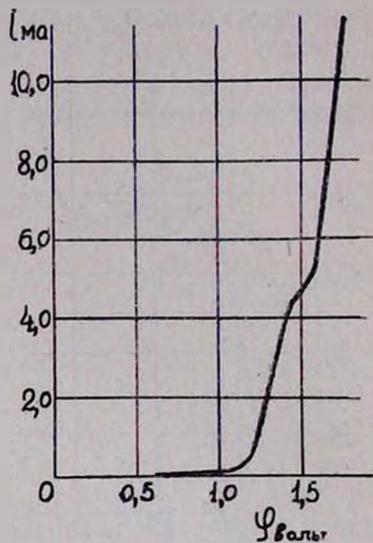


Рис. 5. Поляризационная кривая окисления этиленхлоргидрина на вращающемся дисковом платинированном платиновом электроде в растворе 0,5 н H_2SO_4 + 1 м $Cl(CH_2)_2OH$.

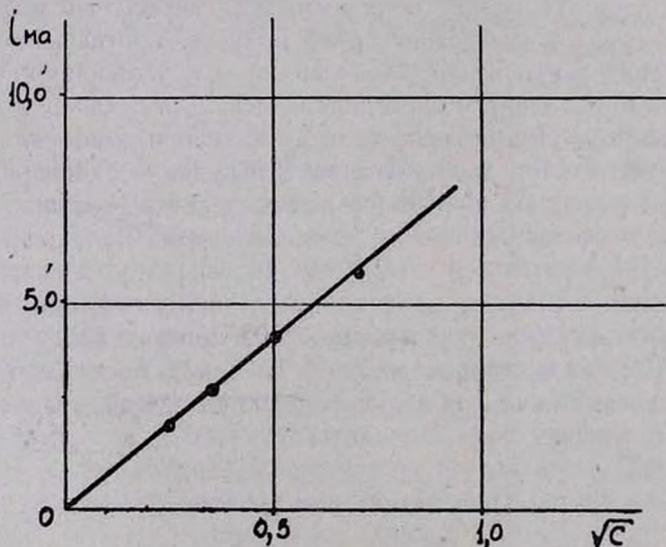


Рис. 6. Кривая зависимости величины максимального тока окисления этилового спирта от концентрации.

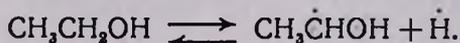
где n — число электронов, участвующих в элементарном акте, F — число Фарадея; ω — угловая скорость вращения электрода, D — коэффициент диффузии реагирующих частиц, C_0 — их концентрация, ν — кинематическая вязкость раствора. Если рассчитать предельный ток по этому уравнению для концентрации этанола 1 м/л и скорости вращения электрода 11,3 об/сек, принимая для коэффициента диффузии этанола $1,50 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$, а кинематическую вязкость — $10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$, то полученное значение будет равно $1,05 \text{ а/см}^2$, между тем как наблюдаемая на опыте максимальная плотность тока для тех же условий равняется $0,220 \text{ а/см}^2$. Таким образом, в условиях эксперимента скорость процесса анодного окисления этанола на платинированном платиновом электроде лимитируется некоторой кинетической стадией, следующей за диффузией.

Данные по влиянию концентраций показывают, что в интервале концентраций от 0,05—0,5 моль/л величина предельного тока прямо пропорциональна корню квадратному из концентрации этанола. Для случая изучаемой реакции вслед за подачей этанола к поверхности электрода возможны следующие кинетические стадии: адсорбция этанола на поверхности электрода, ионизация, рекомбинация, десорбция и удаление продуктов реакции от поверхности электрода. Так как процесс удаления продуктов в общем происходит по тому же механизму, что и подача, то очевидно эта стадия не может лимитировать процесс. В случае, если в стационарном состоянии на незаполненной поверхности скорость всего процесса лимитируется адсорбцией, то предельный ток должен определяться соотношением:

$$i_{\text{пр.}} = K' C_0, \quad (2)$$

где $i_{\text{пр.}}$ — предельный ток адсорбции, K' — константа скорости адсорбции, C_0 — исходная концентрация этанола.

Полученное уравнение (2) не соответствует порядку реакции 0,5 и, следовательно, предположение о том, что скорость адсорбции является медленной стадией процесса, не объясняет полученные экспериментальные данные. Вероятным объяснением полученных данных может служить предположение о том, что кинетической стадии, лимитирующей процесс, предшествует установление равновесия между молекулами этанола, находящимися в растворе и адсорбированными на электроде. Согласно [4] адсорбцию этанола на платинированной платине можно представить следующей схемой:



Можно допустить, что эта реакция протекает с достаточной скоростью только на активных участках поверхности электрода [6]. Тогда очевидно, что скорость процесса будет пропорциональна степени заполнения активной части поверхности, в то время, как остальная неактивная, часть поверхности практически не будет участвовать в процессе.

Следовательно:

$$i_{\text{пр.}} = K_1 \theta = \frac{K_1 K C_s'^{1/2}}{1 + K C_s'^{1/2}}, \quad (3)$$

где K_1 — константа скорости кинетической стадии, K — константа равновесия реакции, θ — заполнение активной части поверхности, C_s — концентрация этанола у поверхности электрода.

Для малых концентраций, когда $k c'^{1/2} \ll 1$, получается

$$i_{\text{пр.}} = K_1 K C_s'^{1/2}. \quad (4)$$

Если скорость кинетической стадии будет заметно меньше скорости адсорбции, то очевидно $C_s \approx C_0$. Поэтому уравнение (4) можно записать:

$$i_{\text{пр.}} = K_1 K' C_0'^{1/2} = K C_0'^{1/2},$$

что соответствует опытным данным.

Уравнение (3) удовлетворительно объясняет также закономерности, наблюдаемые при больших концентрациях. Согласно Бруснецовой, Кокоулиной и Долину при концентрациях, превышающих 3,6 моль/л, максимальный ток не зависит от концентрации этанола. При этих концентрациях, очевидно, $K C_s'^{1/2} \gg 1$; тогда уравнение (3) переходит в $i_{\text{пр.}} = K$.

В предложенном механизме смысл пассивации электрода заключается в уменьшении активной части поверхности. Как было показано в ряде работ [6,8] на поверхности платины в условиях эксперимента настоящей работы имеет место значительная адсорбция анионов. Поэтому естественно предположить, что падение силы тока при потенциалах 0,6—0,8 в вызвано уменьшением активных участков поверхности из-за адсорбции анионов SO_4^- , а не блокирующим действием образовавшегося ацетальдегида [3]. В самом деле, на поляризационных кривых окисления ацетальдегида при потенциалах 0,65—0,8 в, наблюдается замедление процесса [3], а в случае потенциостатических измерений [4] — даже падение силы тока.

Данные, полученные по окислению этиленхлоргидрина, также подтверждают приведенное объяснение пассивации в интервале 0,6—0,8 в. Наличие атома хлора в молекуле этиленхлоргидрина значительно сдвигает потенциал его окисления в положительную сторону, и хотя в этом случае также образуется соответствующий альдегид, однако на поляризационной кривой не наблюдается спад максимального тока.

ՊԼԱՏԻՆՎԱԾ ՊԼԱՏԻՆԵՆ ԷԼԵԿՏՐՈԴԻ ՎՐԱ ԷԹԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏԻ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ
ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Է. Ա. ՀԱՅԿԱԶՅԱՆ, Ն. Խ. ԴԱՆԻՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է պտտվող սկավառակաձև պլատինված պլատինե էլեկտրոդի վրա 0,5 ն. ծծմբական թթվում լուծված էթանոլի անոդային օքսիդացման պրոցեսի կինետիկան: Ստացված բևեռացման կորերը՝ կախված էլեկտրոդի պոտենցիալի աճման արագութիւնից բնորոշվում են երկու կամ մեկ մաքսիմումով: Այդ մաքսիմումներից առաջինը համապատասխանում է էթանոլի օքսիդացմանը մինչև ալդեհիդ, մյուսը ըստ երևույթին, պայմանավորված է ադսորբցիոն-դեսորբցիոն երևույթներով և մասամբ էլ՝ առաջացած ալդեհիդի հետագա օքսիդացումով մինչև քացախաթթու: Ցույց է տրված, որ էթանոլի օքսիդացման պրոցեսի արագութիւնը տվյալ փորձի պայմաններում ուղիղ համեմատական է էթանոլի կոնցենտրացիայի 0,5 աստիճանին: Ստացված արդյունքներին տրված է բացատրություն այն ենթադրության հիման վրա, որ էլեկտրոդի մակերեսի վրա գոլութիւն ունեն ակտիվ տեղեր, որոնց վրա տեղի է ունենում էթանոլի հավասարակշիռ ադսորբցիա, իսկ ուսումնասիրվող պրոցեսի ամենադանդաղ փուլը, հավանաբար, հանդիսանում է ադսորբված էթանոլի իոնացումը:

0,65—0,9 վոլտ (հազեցած կալոմելային էլեկտրոդի նկատմամբ) պոտենցիալի ժամանակ նկատվող էլեկտրոդի պասիվացումը բացատրվում է անիոնի ադսորբվելու հետևանքով էլեկտրոդի ակտիվ կենտրոնների նվազումով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. М. Скобец, Н. Н. Атаманенко, Зав. лаб. 15, 1291 (1949).
2. В. Н. Модестова, Влияние галондных анионов на течение некоторых электрохимических реакций. Диссертация, 1952 г. Москва, ИЭЛ. АН СССР. Э. А. Айказян, Ю. В. Плесков, ЖФХ, 31, 205 (1957).
- 3.-Г. А. Богдановский, А. Н. Шлыгин, ЖФХ, 34, 57 (1960).
4. R. Z. Rowland, D. Z. Voos, D. L. Beals, J. Electrochem. Soc., 111 (2) 242, (1964).
5. С. А. Бруснецова, Д. В. Кокоулина, Л. Н. Долгина, ДАН АН СССР, 147, 649 (1962).
6. А. Н. Фрумкин, Э. А. Айказян, Изв. АН СССР, ОТН 1959, 202.
7. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Москва, 1952, Физматгиз, стр. 54 и сл.
8. Э. А. Айказян, ЖФХ, 33, 1016 (1959); Н. А. Балашова, ДАН СССР, 103, 639 (1955).