

ELEKTROCHEMICZNE UTLENIANIE KWASU SZCZAWIOWEGO

Włączenie w obwód prądu przewodnika elektrolitycznego prowadzi do charakterystycznych zjawisk chemicznych zarówno w obrębie roztworu, jak i na powierzchni elektrod. Procesy elektrochemiczne, przebiegające na powierzchni elektrod podczas przepływu prądu, zależą od właściwości chemicznych metalu, z którego zbudowane są elektrody, od rodzaju składników roztworu i różnicy potencjałów między elektrodami. Proces elektrolizy zachodzi wówczas, gdy narzucony z zewnątrz potencjał jest większy od sumy napięcia rozkładu, na które składają się powstające różnego rodzaju nadnapięcia katodowe, anodowe oraz wsteczna siła elektromotoryczna, i omowego spadku potencjału między elektrodami.

Zjawiska towarzyszące przepływowi prądu przez powierzchnię elektrody, przy czym przepływ ten może być samorzutnym (w pracującym ogniwie galwanicznym) lub wymuszonym (w elektrolizerze, do którego elektrod przyłożono napięcie z zewnętrznego źródła) określa się mianem polaryzacji. Jeżeli elektroda jest w stanie równowagi to przez granicę faz elektroda-roztwór płynie w obu kierunkach jednakowy prąd, nazywany prądem wymiany. Równowaga ustalająca się na granicy faz ma charakter dynamiczny, tzn. na powierzchni elektrody zachodzą dwa przeciwne sobie procesy lecz ich prędkości są równe. Zwiększenie w takim układzie prądu katodowego lub anodowego prowadzi do zakłócenia stanu równowagi, powodując polaryzację elektrody.

Podczas przepływu prądu przez układ można wyróżnić trzy grupy przebiegających procesów:

- procesy transportu,
- przekazywanie ładunku między elektrodą a jonami w roztworze,
- reakcje chemiczne poprzedzające proces przekazania ładunku lub następujące po nim.

W przypadku prostej reakcji wydzielania metalu na katodzie następuje kolejno: transport jonów metalu (drogą dyfuzji, konwekcji lub migracji) z głębi roztworu do obszaru międzyfazowego, desolvatacja (dehydratacja) lub rozbicie kompleksu, w jaki może być związany jon, przekazanie elektronu z elektrody do jonu, wbudowanie atomu metalu w sieć krystaliczną elektrody.

W zależności od rodzaju reagentów, własności elektrody oraz gęstości prądu, jeden

z procesów wyżej wymienionych grup, może jako proces najwolniejszy hamować szybkość całkowitej reakcji i wpływać na zmianę potencjału elektrody w stosunku do jej potencjału równowagowego. Jeżeli najwolniejszym etapem reakcji elektrodowej jest proces dyfuzji jonu lub cząsteczki do powierzchni elektrody albo oddyfundowywanie produktu reakcji przekazania ładunku z pobliża elektrody w głąb roztworu, wówczas występuje nad napięcie dyfuzyjne (lub stężeniowe) η_d . Z najwolniejszym etapem przeniesienia ładunku związane jest nad napięcie aktywacyjne η_a , a z procesem krystalizacji - nad napięcie krystalizacji η_{kr} . W przypadku, kiedy reakcję przeniesienia ładunku poprzedza bardzo wolna reakcja chemiczna, np. rozpad kompleksu, w jaki jest związany jon, powstaje nad napięcie reakcyjne η_r . Ponieważ nad napięcia dyfuzyjne, krystalizacji i reakcji związane są ze zmianami stężenia w obszarze międzyfazowym, często określa się je razem jako nad napięcie stężeniowe

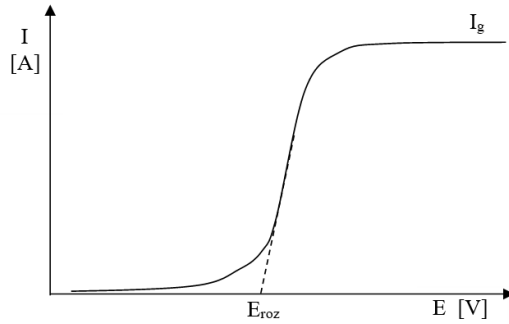
$$\eta_c = \eta_d + \eta_{kr} + \eta_r$$

Porównajmy zachowanie się dwóch układów zawierających jako elektrolit roztwór siarczanu(VI) miedzi(II), różniących się elektrodami. W jednym przypadku elektrody są miedziane, natomiast w drugim platynowe. Elektrody miedziane zanurzone w roztworze siarczanu miedzi, wskutek swobodnego przechodzenia ładunku przez granicę faz elektroda/roztwór przyjmują samorzutnie potencjał równowagowy, którego wielkość zależy od wartości potencjału standardowego elektrody i aktywności jonów miedziowych. Elektrody zachowujące się w taki sposób nazywamy elektrodami niepolaryzowalnymi lub odwracalnymi.

W powyższym układzie nawet najmniejsza różnica potencjałów przyłożona do elektrod miedzianych wywołuje przepływ prądu. Przepływowi prądu towarzyszą reakcje elektrodowe,

w wyniku których na anodzie rozpuszcza się miedź, a na katodzie wydziela się ona w postaci metalicznej.

Jeżeli w miejsce elektrod miedzianych wprowadzimy elektrody platynowe, to zauważymy, że ciągła elektroliza pojawi się dopiero wówczas, kiedy przykładane z zewnątrz napięcie osiągnie pewną krytyczną wartość, tzw. napięcie rozkładu. Takie zachowanie jest charakterystyczne dla elektrod polaryzowalnych. Zmiany natężenia prądu w funkcji przyłożonego napięcia dla takiego układu przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Krzywa zależności prąd – potencjał

Przy małych napięciach w układzie płynie bardzo mały prąd, tzw. prąd resztkowy, i dopiero po przekroczeniu pewnego napięcia prąd gwałtownie wzrasta, a następnie osiąga prawie stałą wartość, tzw. prąd graniczny, zależny od stężenia jonu elektrochemicznie czynnego. Prąd resztkowy jest wynikiem przede wszystkim dwóch procesów: tzw. "upływności kondensatora", którym jest granica faz elektroda/elektrolit i zachodzenia w niewielkim stopniu reakcji elektrodowej przy napięciach niższych od napięcia rozkładu. Różnica pomiędzy prądem granicznym a prądem resztkowym jest nazywana prądem dyfuzyjnym. Prąd dyfuzyjny może niekiedy zawierać składową prądu migracyjnego. W obecności nadmiaru elektrolitu podstawowego jest czystym prądem dyfuzyjnym, proporcjonalnym do stężenia jonu elektrochemicznie czynnego.

Potencjał w punkcie E_{roz} na rysunku 1 nosi nazwę napięcia rozkładu. Jest to napięcie, przy którym następuje widoczne i ciągłe wydzielanie się produktów elektrolizy. Napięcie rozkładu nie ma teoretycznego znaczenia w związku z trudnościami precyzyjnego wyznaczenia jego wartości. Wartość napięcia rozkładu jest wypadkową co najmniej trzech efektów występujących podczas elektrolizy: wstecznej siły elektromotorycznej, polaryzacji stężeniowej

i aktywacyjnej.

Gdy do elektrod platynowych przyłożymy napięcie niższe od napięcia rozkładu, wówczas wydzielą się bardzo małe ilości produktów elektrolizy (w omawianym wyżej przypadku Cu i O₂) i w pierwszym momencie pojawi się stosunkowo duży prąd, który następnie zmaleje do wartości prądu resztkowego. W ten sposób elektrody zostaną spolaryzowane na skutek tworzenia się ogniwa Cu|Cu²⁺,OH|O₂|Pt. Siła elektromotoryczna powstałego ogniwa jest przeciwnie skierowana w stosunku do przyłożonego z zewnątrz napięcia i hamuje dalszy przebieg elektrolizy. Wartość

wstecznej siły elektromotorycznej zależy od temperatury, aktywności jonów Cu^{2+} i OH^- i prężności parcjalej tlenu. Jeżeli nie występowałyby inne efekty, to zewnętrzne napięcie potrzebne do prowadzenia ciągłej elektrolizy byłoby równe wartości tej wstecznej SEM, czyli np. wydzielanie miedzi na elektrodzie platynowej wymagałoby potencjału równego potencjałowi elektrody $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$

$$E = E_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

W praktyce jednak roztwór tuż przy elektrodzie ubożeje w jony Cu^{2+} , ponieważ rozładowanie tych jonów przebiega szybciej niż ich dopływ drogą dyfuzji z wnętrza roztworu.

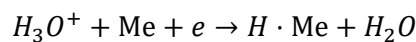
Z tego powodu, napięcie potrzebne do rozpoczęcia elektrolizy zwiększa się o wielkość nadnapięcia dyfuzyjnego. W pewnych warunkach, w rozpatrywanym procesie katodowym może wystąpić nadnapięcie aktywacyjne (η_a), związane z etapem przeniesienia ładunku. Rozładowanie jonów miedzi na katodzie platynowej wymaga zatem potencjału E_k , równego sumie algebraicznej $E + \eta_{kr} + \eta_{kr}$. Podobnie jak na katodzie, wydzielanie tlenu na platynowej anodzie wymagałoby potencjału E_a , będącego sumą potencjału równowagowego elektrody $\text{Pt}|\text{O}_2|\text{OH}^-$, nadnapięcia stężeniowego i aktywacyjnego. Wartość napięcia rozkładu będzie więc w przybliżeniu równa sumie $E_k + E_a$.

Nadnapięcie związane z wydzielaniem metali jest w większości przypadków znikome i jeżeli nie występują inne efekty, metal będzie się wydzielał przy potencjale bliskim potencjałowi elektrody odwracalnej. Natomiast wydzielanie niektórych gazów, zwłaszcza wodoru i tlenu, wymaga znacznego nadnapięcia, którego wartość zależy od natury elektrody i gęstości prądu. Przy małych gęstościach prądu nadnapięcie wydzielania tlenu z roztworów kwasów na gładkiej elektrodzie platynowej, wynosi około 0,4 wolta. Nadnapięcie wydzielania wodoru jest znikomo małe na poczernionej elektrodzie platynowej, a znacznie większe na gładkiej elektrodzie platynowej, elektrodzie srebrowej, miedziowej, cynowej, ołowiowej, cynkowej, a największe jest na elektrodzie rtęciowej (około 0,8 wolta).

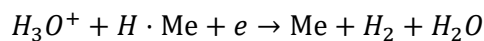
Zjawisko nadnapięcia wydzielania wodoru ma duże znaczenie praktyczne. Patrząc na wartości standardowych potencjałów półogniw $\text{Ni}|\text{Ni}^{2+}$, $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$, $\text{Cd}|\text{Cd}^{2+}$ można przypuszczać, że metale te nie powinny wydzielać się na katodzie w trakcie elektrolizy kwaśnych roztworów ich soli,

ponieważ już przy znacznie wyższych potencjałach powinien wydzielać się na niej wodór. W rzeczywistości, w wyniku dużego nad napięcia, wydzielanie wodoru wymaga znacznie bardziej ujemnych wartości potencjału katody. Dzięki temu można osadzać na katodzie metale o ujemnych potencjałach standardowych. Zahamowanie wydzielania wodoru na katodzie ma również miejsce w procesie ładowania akumulatora ołowiowego.

W zależności od warunków prowadzenia elektrolizy, każdy z wcześniej opisanych etapów reakcji elektrochemicznej może być przyczyną powstawania nad napięcia wydzielania wodoru. Najczęściej jest to jednak proces przeniesienia ładunku:



lub



bądź następująca po reakcji rekombinacja (tzw. desorpcja katalityczna)



gdzie $H \cdot Me$ oznacza atomowy wodór zaadsorbowany na elektrodzie.

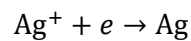
Z powyższymi reakcjami związane są dwie teorie próbujące wyjaśnić powstawanie nad napięcia wydzielania wodoru w oparciu o najwolniejszy etap reakcji: 1) teoria powolnej desorpcji katalitycznej, 2) teoria powolnej reakcji wyładowania.

Nad napięcie wydzielania wodoru zależy również od wielu trudno uchwytnych czynników takich jak: sposób przygotowania powierzchni elektrody, stopień jej rozwinięcia, obecność w roztworze jonów lub cząsteczek ulegających specyficznej adsorpcji na elektrodzie.

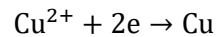
Przepływ prądu elektrolizy powoduje przebieg elektrochemicznych reakcji redukcji na katodzie i elektrochemicznych reakcji utleniania na anodzie. Rozpatrzmy kilka typowych reakcji katodowych, zależących od rodzaju elektrody i biorącego udział w reakcji kationu.

Jeżeli w roztworze znajdują się kationy metali szlachetnych takich jak np. miedź i srebro, to podczas elektrolizy na katodzie wydziela się czysty metal. Reakcja elektrodowa polega na pobraniu

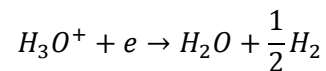
przez kation z powierzchni elektrody swobodnych elektronów dzięki czemu powstają obojętne atomy:



lub

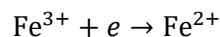


Jeżeli w roztworze znajdują się kationy metali mało szlachetnych, a przede wszystkim jony metali alkalicznych (roztwory zasad i niektórych soli), wówczas jony te są tylko nośnikami elektryczności w roztworze, nie biorąc udziału w reakcji elektrodowej. W takim układzie, na katodzie rozładowaniu ulegają powstałe z autojonizacji wody jony wodorowe



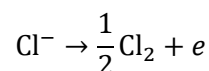
Taki sam proces katodowy ma miejsce w przypadku elektrolizy roztworów kwasów.

Niekoniecznie proces katodowej redukcji musi prowadzić do powstania atomów na zerowym stopniu utlenienia. Często pożądana jest tylko częściowa redukcja kationu. Przykładem takiej reakcji elektrodowej może być redukcja jonów Fe^{3+} do Fe^{2+} :

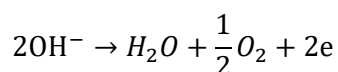


Równocześnie z reakcjami katodowymi na anodzie przebiegają reakcje utleniania, również zależne od materiału elektrody i rodzaju anionu.

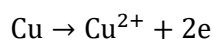
Jeżeli anodę stanowi metal szlachetny np. platyna lub złoto, a w roztworze obecne są aniony halogenkowe, to w wyniku reakcji anodowego utleniania wydzielają się one w postaci czystych pierwiastków. Przykładowa reakcja utleniania jonów chlorkowych przebiega według równania



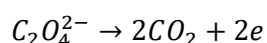
Podczas elektrolizy zasad, kwasów tlenowych i soli tych kwasów produktem reakcji anodowej jest tlen, który powstaje w wyniku rozładowania jonów OH^- pochodzących z grup wodorotlenowych zasady lub z autojonizacji wody. Reakcję anodowego utleniania jonów wodorotlenowych można zapisać następującym równaniem:



W praktyce często stosuje się proces anodowego rozpuszczania, polegający na przechodzeniu metalu elektrody do roztworu (elektroda może być także stopem kilku metali). Przykładem może być reakcja rozpuszczania miedzi w procesie elektrorafinacji



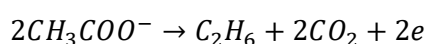
W przypadku związków organicznych reakcje elektrodowe mogą być znacznie bardziej skomplikowane. Podczas elektrolizy wodnych roztworów kwasu szczawiowego, w warunkach stałoprądowych (przy niewielkiej gęstości prądu) na katodzie przebiega proces redukcji wodoru natomiast na anodzie zachodzi reakcja utleniania $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$:



Ponieważ kwas szczawiowy jest słabym kwasem, do roztworu należy dodać substancji, całkowicie dysocjującej, która w znaczny sposób zwiększy przewodnictwo elektrolitu (zmniejszenie omowego spadku potencjału) i utrzyma stosunkowo niskie pH. Taką substancją może być kwas siarkowy(VI), którego zaletą jest również to, że podczas elektrolizy nie będzie reakcja rozkładu anionu siarczanowego z powodu jego wysokiego potencjału rozkładowego.

W miarę postępu reakcji zmniejsza się stężenie jonów szczawianowych i zmienia się potencjał katody (względem elektrody odniesienia) aż do momentu osiągnięcia potencjału rozkładowego innego obecnego w roztworze anionu, który zaczyna utleniać się w reakcji elektrodowej (w tym przypadku będzie to potencjał rozkładowy wody i wydzielanie na anodzie tlenu).

Elektroliza prostych kwasów organicznych lub ich soli prowadzi do powstawania alkanów. Na przykład, podczas elektrolizy kwasu octowego lub octanów, w określonych warunkach na anodzie przebiega reakcja prowadząca do powstania etanu:



Ilościowe ujęcie procesu elektrolizy, wiążące zależność ilości ładunku przepływającego przez elektrolit z masami substancji ulegających reakcjom elektrochemicznym na elektrodach, dają dwa podstawowe prawa Faradaya.

Pierwsze prawo Faradaya mówi, że masa substancji ulegającej reakcji na elektrodzie jest proporcjonalna do ładunku, który przepłynął przez obwód

$$m = k \cdot Q = k \int_0^t I dt$$

lub

$$m = k \cdot I \cdot t$$

(kiedy natężenie prądu nie zmienia się)

gdzie:

Q - ładunek jaki przepłynął przez obwód [C],

k - równoważnik elektrochemiczny [g/C],

I - natężenie prądu [A],

t - czas elektrolizy [s].

Równoważnik elektrochemiczny jest równy liczbie gramów substancji wydzielonej na elektrodzie lub rozpuszczonej z elektrody podczas przepływu jednego kulomba ładunku elektrycznego

$$k = \frac{M}{zF}$$

gdzie:

M - masa molowa substancji ulegającej reakcji elektrodowej,

z - liczba elektronów biorących udział w reakcji elektrodowej,

F - stała Faradaya.

Drugie prawo Faradaya mówi, że stosunek masy molowej (M) substancji wydzielającej się na elektrodzie do iloczynu jej równoważnika elektrochemicznego (k) i liczby elektronów (z) biorących udział w reakcji elektrodowej (jednego mola substancji o masie molowej M) jest wielkością stałą i wynosi 96487 ± 1.6 C/mol. Jest to tzw. stała Faradaya.

W praktyce zazwyczaj występują różnice pomiędzy ilością substancji otrzymanej w procesie elektrolizy a ilością przewidywaną przez prawo Faradaya. Te niezgodności mogą być łatwo wyjaśnione warunkami doświadczenia. Przede wszystkim należy pamiętać, że prawa Faradaya odnoszą się tylko do prądu faradajowskiego i do reakcji pierwotnych. Jeżeli równocześnie na elektrodzie zachodzą reakcje wtórne lub inne reakcje pierwotne nie uwzględnione przez nas (np. wydzielaniu metalu na katodzie często towarzyszy wydzielanie się wodoru), otrzymamy pozorną niezgodność między doświadczeniem i teorią. W związku z tym w praktycznych zastosowaniach elektrolizy stosuje się pojęcie wydajności prądowej, zdefiniowanej jako stosunek ilości substancji otrzymanej efektywnie w procesie elektrolizy do ilości teoretycznie przewidywanej równaniem Faradaya

$$\eta = \frac{m}{kIt}$$

Układy, w których reakcje elektrodowe przebiegają ze 100% wydajnością, wykorzystuje się do pomiaru ładunku elektrycznego przepływającego przez obwód. Są to tzw. kulometry. Najdokładniejszy i najbardziej znany jest kulometr srebrowy, zbudowany z elektrod srebrowych i wodnego roztworu azotanu srebra. Wielkość ładunku oblicza się na podstawie masy osadzonego na katodzie srebra. Analogicznie działa kulometr miedziowy, zbudowany z elektrod miedziowych w roztworze siarczanu miedziowego z małym dodatkiem kwasu siarkowego i alkoholu etylowego. Z innych, wykorzystywanych praktycznie kulometrów należy wymienić kulometr jodowy i kulometr gazowy.

Proces elektrolizy można prowadzić przy stałym potencjale albo przy stałym prądzie. W trakcie elektrolizy prowadzonej przy stałym potencjale (wyższym od sumy potencjału rozkładu i omowego spadku potencjału na elektrolicie) prąd elektrolizy będzie malał w czasie w związku ze zmniejszaniem się stężenia jonów elektrochemicznie czynnych w roztworze. Całkowity rozkład elektrolitu powoduje zatrzymanie procesu.

Wymuszenie na układzie przepływu stałego prądu powoduje przebieg elektrolizy, w czasie której następuje albo współwydzielanie na elektrodach różnych jonów albo jony rozładowywane są w kolejności wzrastającego napięcia rozkładu.