

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ КИСЛОТНОСТИ ПРИЭЛЕКТРОДНЫХ ОБЛАСТЕЙ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Макаров В.М.

Камышинский технологический институт (филиал) Федерального Государственного образовательного учреждения Высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» г. Камышин, e-mail: ttp@kti.ru

В статье приведены результаты исследования измерения кислотности приэлектродных областей (католита и анолита) в процессе электролиза водного раствора 0,1M K₂SO₄, а также трехкомпонентного раствора: 0,1M K₂SO₄ + 0,05M ZnSO₄. В результате исследований удалось получить экспериментальное подтверждение изменения кислотности приэлектродных зон, зависимость изменения pH католита и анолита от времени электролиза, получены теоретически ожидаемые и практически наблюдаемые значения pH катодной и анодной зон в зависимости от времени электролиза, находящиеся в хорошем соответствии друг с другом. Исследование завершено на уровне согласующихся с экспериментом числовых данных, полученных с помощью законов электрохимии. Результаты исследования позволяют сделать вывод, что в операциях электрохимических технологий (электросинтез, меднение, никелирование) параллельное окисление или восстановление воды на электродах может стать причиной отклонения pH от нормы и привести к нарушению технологического режима.

Ключевые слова: кислотность, катодная зона, анодная зона, электролиз, электролитическая диссоциация

STUDY CHANGE IN THE ACID REGION NEAR THE ELECTRODE DURING THE ELECTROLYSIS OF AQUEOUS SOLUTIONS

Makarov V.M.

Kamyshin Technological Institute (branch) of the Federal State Institution of Higher Education «Volgograd State Technical University» Kamyshin, e-mail: ttp@kti.ru

The article presents the results of a study measuring the pH electrode areas (anolyte and catholyte) in the process of electrolysis of aqueous solution 0.1M K₂SO₄, as well as the three-way solution: 0.1M K₂SO₄ + 0.05M ZnSO₄. As a result of research managed to obtain experimental confirmation of the change in pH electrode zones, dependence of the pH of the catholyte and anolyte of the electrolysis time, obtained theoretically expected and almost observed values of pH cathode and anode zones depending on the electrolysis time are in good agreement with each other. Research completed at the level consistent with the experimental numerical data obtained by electrochemistry laws. The findings suggest that in the operations of electrochemical technologies (electrosynthesis, copper plating, nickel plating) parallel to the oxidation or reduction of water on the electrodes can cause the pH deviation from the norm and lead to a violation of technological regime.

Keywords: acidity, cathodic zone, the anode zone, electrolysis, electrolytic dissociation

Целью данного исследования является изучение отклонения значений pH в приэлектродных областях при проведении операций электрохимических технологий [3]. Ранее этому вопросу внимания не уделялось, поэтому наблюдались серьезные отклонения в технологических процессах, связанных с операциями по омеднению и никелированию образцов.

В связи с этим были сформулированы задачи исследования: установить факт изменения кислотности и сравнить наблюдаемые значения pH с вычисленными теоретически, с последующим внесением изменений в технологические карты.

Вопросом исследования, таким образом, явилось комплексное экспериментальное изучение следующих разделов химии, физики и математики:

1. Электролитическая диссоциация кислот, оснований, солей, воды. Сильные и слабые электролиты [3].

2. Ионные равновесия в водных растворах. Константа диссоциации. Ионное произведение воды [1].

3. Логарифмическая функция и ее свойства, pH водных растворов [4].

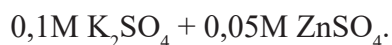
4. Реакции ионного обмена и окислительно – восстановительные процессы в водных растворах. Влияние pH раствора на протекание реакций [4].

5. Механизм электропроводности растворов электролитов. Подвижность ионов. Числа переноса ионов [2].

6. Электролиз. Катод и анод. Католит и анолит. Условия и причины изменения pH католита и анолита [6].

7. Законы Фарадея [3].

Методика исследования состояла в следующем: эксперименты поставлены в прямоугольной электрохимической ячейке из полистирола размером 15*2*1,5 см³ с инертными (графитовыми электродами). В ячейку заливали по 30 мл раствора. Использовали 0,1М К₂SO₄. В отдельных опытах применяли трехкомпонентный раствор:



Электролиз проводили в режиме постоянного тока (от 10 до 50 мА). О кислотности растворов судили с помощью индикаторов (фенолфталеин, метиловый оранжевый, лакмус); для определения pH отбирали пробы и использовали универсальную индикаторную бумагу (pH 0-12).

Результаты эксперимента

В рабочем растворе содержатся ионы К⁺, SO₄²⁻, Н⁺ и ОН⁻, концентрации которых соответственно равны 0,2, 0,1~ 10⁻⁷ и ~ 10⁻⁷ моль/л. При включении электрического тока катионы К⁺ и Н⁺ движутся к катоду, анионы SO₄²⁻ и ОН⁻ к аноду. На электродах ни К⁺ ни SO₄²⁻ электрохимическим превращениям не подвергаются; вместо них разлагается вода.

Катод:



Анод:



Следовательно, мигрирующие к катоду ионы К⁺ и выделяющиеся электрохимически ионы ОН⁻ приводят к накоплению КОН, т.е. к подщелачиванию катодного пространства (католита). Аналогичным образом было сделано заключение о подкислении анолита вследствие накопления Н₂SO₄.

В работе было дано экспериментальное подтверждение изменения кислотности приэлектродных зон.

1. Подщелачивание католита зарегистрировано с помощью фенолфталеина, добавленного в рабочий раствор К₂SO₄. При включении тока поверхность графитового катода приобретает малиновый цвет, постепенно распространяющийся на прикатодную область ячейки. Замена индикатора на метиловый оранжевый позволила наблюдать изменение кислотности как в католите, так и в анолите.

2. Другое доказательство подщелачивания католита получено с помощью ионов электрохимически отрицательных металлов, восстановление которых на графитовом катоде затруднено и которые способны к образованию малорастворимых гидроксидов (Zn²⁺, Mg²⁺, Al³⁺ и др.). Как уже говорилось,

в нашем исследовании электролизу подвергался раствор с добавкой ZnSO₄. Через несколько секунд после включения тока катод помутнел из-за образования гидроксида цинка (II).

3. Значимым результатом представляется получение зависимости pH раствора от координаты x. Расположив электроды на максимальном удалении друг от друга (для катода x=0, для анода x≈15 см), включили ток на определенное время, а после прекращения электролиза, не допуская перемешивания раствора, быстро отбирали пробы остройконечной пипеткой в разных точках ячейки. Каждую пробу испытывали на pH. Из Рис. 1 следует, что первоначально нейтральный раствор изменил pH вблизи катода до 11, а вблизи анода до 2,5-3.

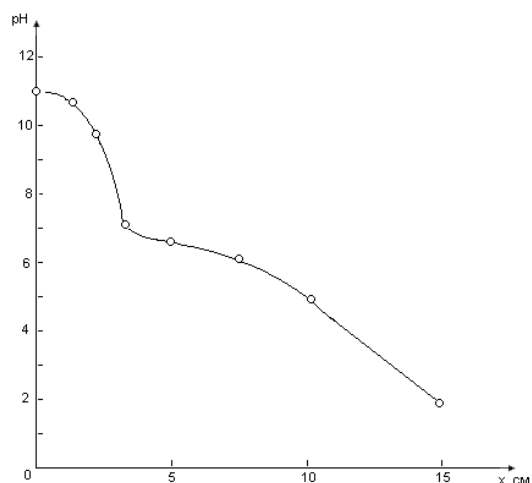


Рис. 1. Изменение pH раствора вдоль ячейки после пропускания электрического тока (10 мА) в течение 5 минут

Получив подтверждение ожидаемым изменениям pH, перешли к изучению количественных аспектов явления. Из уравнений реакций (1) и (2) следует, что Н⁺ и ОН⁻ выделяются в строго эквивалентных количествах. Этот факт был доказан опытным путем (п. 4 и 5).

При изменении направления тока катод и анод меняются местами, развитие процессов идет в противоположном направлении. Пропустив определенное количество элек-

тричества $Q = J \cdot \tau$ одного направления, изменяли полярность включения и снова пропускали тот же заряд. В результате такого цикла установили, что pH приэлектродных зон постепенно, по завершении диффузионных процессов в зонах, восстанавливается до исходного значения.

В перемешиваемом растворе электролиз не должен сопровождаться изменением pH. Заменяв прямоугольную ячейку химическим стаканом с магнитной мешалкой регистрировали постоянное значение pH (≈ 7) в течение длительного опыта.

В заключительной части исследования предстояла задача сопоставить наблюдаемые изменения pH с теоретически вычисленными значениями. С этой целью катодное и анодное пространство отделяли от центральной части ячейки диафрагмами из картона (координаты диафрагм $x_1=2,5$ и $x_2=12,5$), что позволило говорить об относительно определенных значениях объемов католита и анолита ($V_{кат} = V_{ан} = (2,5 \cdot 2 \cdot 1) \text{ см}^3 = 5 \text{ мл}$) и получить более резкий скачок в изменении pH по координате.

Расчет pH был проведен для католита 1 (Рис. 2). Предположим, что через ячейку пропущен 1 F электричества (F - постоянная Фарадея). Тогда согласно реакции (1), в католит выделится 1 моль ионов OH^- . Одновременно в результате миграции из католита в центральную часть ячейки уйдет $t^-/2$ моль ионов SO_4^{2-} , а из центральной части в католит прибудет t^+ моль ионов K^+ (t^- и t^+ - числа переноса ионов SO_4^{2-} и K^+ соответственно, причем $t^- + t^+ = 1$). Баланс количества вещества (+1 моль OH^- - $t^-/2$ моль SO_4^{2-} + t^+ моль K^+) показывает, что в католите сохраняется электронейтральность и появляется 1 моль KOH.

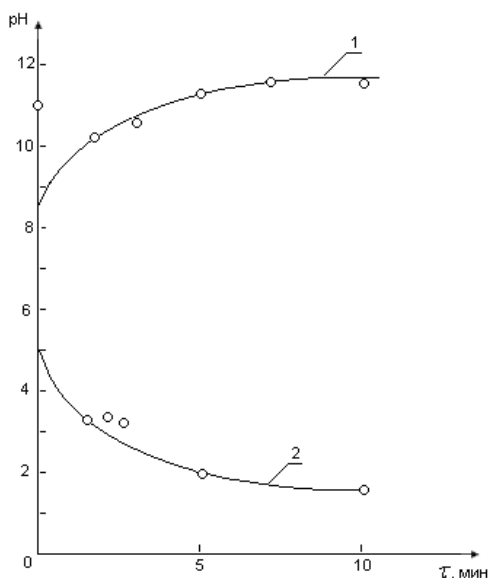


Рис. 2. Зависимость pH католита (1) и анолита (2) от времени электролиза. Сплошные линии - значения, рассчитанные в соответствии с уравнениями (4) и (6) при силе тока $J=10 \text{ mA}$. Кружки - значения полученные в опыте

Следовательно, произвольному заряду $Q = J \cdot \tau$ соответствует количество гидроксида калия, которое можно рассчитать по формуле

$$v = \frac{Q}{F}$$

Тогда формула для расчета концентрации щелочи будет иметь вид:

$$C(\text{KOH}) = \frac{v}{V_{кат}} = \frac{J \cdot \tau}{F \cdot V_{кат}}, \quad (3)$$

где J - сила тока, А; τ - время электролиза, с; $F=96500 \text{ Кл/моль}$ - постоянная Фарадея; $V_{кат}$ - объем католита, л.

Поскольку для щелочи $C(\text{OH}^-) = C(\text{KOH})$, а для водного раствора $C(\text{H}^+) \cdot C(\text{OH}^-) = 10^{-14}$ (ионное произведение воды), приходим к уравнению изменения pH католита:

$$pH_{кат} = 14 + \lg C(\text{KOH}) = 14 + \lg \left(\frac{J \cdot \tau}{F \cdot V_{кат}} \right), \quad (4)$$

Рассуждая аналогичным образом, находим для анодного пространства:

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{J \cdot \tau}{2F \cdot V_{ан}}, \quad (5)$$

$$\text{и } pH_{ан} = -\lg \left(\frac{J \cdot \tau}{F \cdot V_{ан}} \right) \quad (6)$$

Следует подчеркнуть, что формулы (3) - (6) приближенные, поскольку при их выводе не учтено неизбежное «просачивание» ионов OH^- и H^+ через диафрагмы. По этой причине вычисленные значения pH не зависят от чисел переноса этих ионов.

На Рис. 2 показаны теоретически ожидаемые и практически наблюдаемые значения pH катодной и анодной зон в зависимости от времени электролиза, находящиеся в хорошем соответствии друг с другом. Таким образом, исследование завершено на уровне согласующихся с экспериментом числовых данных, полученных с помощью законов электрохимии.

Выводы

Экспериментально зарегистрированы изменения pH приэлектродных областей в процессе электролиза водного раствора сульфата калия, опытные данные находятся в хорошем соответствии с величинами, вычисленными на основе законов электрохимии.

Подщелачивание католита и подкисление анолита свидетельствуют о предпочтительности записи электродных реакций для нейтральных растворов в форме (1) и (2), т.е. с участием молекул H_2O , а не ионов OH^- или H^+ . Действительно, сразу же после включения тока концентрации H^+ в католите и OH^- в анолите становятся исчезающе малыми (см. Рис. 2).

В операциях электрохимических технологий (электросинтез, меднение, никелирование) параллельное восстановление или окисление воды на электродах может стать причиной отклонения pH от нормы и привести к нарушению технологического режима.

Список литературы

1. Ахмедов Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахмедов. – М.: Высшая школа, 1998. - 424 с.
2. Багоцкий В.С. Химические источники тока / В.С. Багоцкий, А.М. Скундин. – М.: Энергия, 1982. - 359 с.
3. Коровин Н.В. Общая химия / Н.В. Коровин. – М.: Высшее образование, 2002.- 558с.
4. Коровин Н.В., Мингулина Э.М., Рыжова Н.Г. Лабораторные работы по химии. – М.: Высшая школа, 2001. - 256 с.
5. Макаров В.М. История развития электрохимии / В.М. Макаров, А.П. Иозус. - Волгоград, 2012. - 116 с.
6. Скоргеллети В.В. Теоретическая электрохимия / В.В. Скоргеллети. – Л.: Химия, 1970. - 608 с.