

Úloha III.2 ... alchymista začátečník 2 body; průměr 1,69; řešilo 70 studentů

Náš nejmenovaný mladý alchymista, řikejme mu Jirka N., se naučil používat elektrolýzu a měřit elektrochemický ekvivalent látky. Dokonce se mu podařilo naměřit u jednoho vzorku hodnotu elektrochemického ekvivalentu relativně přesně, a to $A = (6,74 \pm 0,01) \cdot 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{C}^{-1}$. Ale sám si neví rady, jak určit, o jakou látku se jedná. Poradte mu! Karel učil elektrolýzu.

Úvod k elektrolýze a úloze

Nejprve si připomeneme něco o tom, jaké vztahy se týkají elektrolýzy. Jedná se o tzv. Faradayovy zákony. První z nich nám říká, že hmotnost látky vyloučené na elektrodě je přímo úměrná náboji, který prošel elektrolytem. Zákon můžeme zapsat pomocí rovnice $m = AQ$, kde konstantu úměrnosti A nazýváme elektrochemickým ekvivalentem látky. Ta se pro různé látky může lišit. Naopak pro některé dvě různé látky může být velice podobná.

Druhý Faradayův zákon nám pak říká, že látková množství vyloučená na elektrodách stejným nábojem jsou chemicky ekvivalentní. Tedy A bude přímo úměrně záviset na molekulové molární hmotnosti M_m dané látky a dále nepřímo úměrně na tom, jaké oxidační číslo (v absolutní hodnotě $-\nu$) má vylučovaná látka. Můžeme jej zapsat jako

$$A = \frac{M_m}{F\nu}, \quad (1)$$

kde $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ je Faradayova konstanta.

Nyní se vraťme k našemu konkrétnímu zadání. Jirka N. nám toho moc o látce neprohlásil. Budeme ale předpokládat, že se na elektrodě vylučoval nějaký chemický prvek. Tedy ne nějaké celé molekuly, což by také mohlo nastat. Současně budeme předpokládat, že se nejedná o směs různých sloučenin, ze kterých se prvek uvolňuje, ale že se v elektrolytu vyskytoval pouze v jednom oxidačním čísle. Pokud by se mohlo jednat o směs v libovolném poměru, tak by to bylo další docela zajímavou komplikací. Samozřejmě musíme mít na paměti, že chemický prvek se skládá, obvykle, z více izotopů. Uvažovat má smysl pouze izotopy, co jsou dostatečně stabilní na to, aby vůbec mohly být proměřeny. Například u poločasu rozpadu jedna sekunda bychom obvyklými metodami měření naměřili spíše produkty, na které se daný izotop rozpadá.

Další nejistotou je, v čem vlastně probíhá elektrolýza. Obvykle si člověk představí vodný roztok dané látky. Elektrolýza ovšem může probíhat i přímo v tavenině dané látky nebo v roztoku jiné kapaliny než vody. Argument v tom smyslu, že daná látka není rozpustná ve vodě, tedy není dostatečný k prohlášení, že to daný prvek být nemůže.

Vyjádríme z (1) molekulovou molární hmotnost (a máme na paměti, že jde vlastně o atomovou a ne molekulovou)

$$M_m = AF\nu.$$

No a nyní prostě zkusíme dosazovat různá přirozená čísla za ν a hledat v periodické tabulce prvků¹. Respektive hledat izotopy jednotlivých prvků, co jsou blízko tomu, který má danou atomovou hmotnost.

¹Například v této: <http://www.ptable.com>, kde si v tabulce izotopů můžete zobrazit jednotlivé prvky po izotopech a jejich poločasy rozpadu.

Oxidační číslo 1

První atomová hmotnost, která nás zajímá je 65, tomu odpovídá měď (Cu). ^{65}Cu je jeden ze dvou stabilních izotopů a vyskytuje se v přírodě² v zastoupení cca 31 %. Druhým izotopem je ^{63}Cu . Pokud bychom tedy měli relativně izotopově čistou měď 65, pak by měla právě takové A. Měli bychom ještě zkontrolovat, jestli se měď vyskytuje v tomto oxidačním čísle, což se vyskytuje – např. CuCl . Byť se jedná o látky, které se špatně rozpouští ve vodě a na vzduchu v průběhu delší doby (týdny, měsíce) dojde k chemické reakci vedoucí ke změně oxidačního čísla na Cu^0 a Cu^{+2} , tak mohlo jít o elektrolýzu např. stále syćeného roztoku CuCl ve vodě tuhým CuCl na dně či o elektrolýzu jeho taveniny.

Nechceme ale naše první hmotnostní číslo 65 zanedbat, a proto se podíváme i na okolní prvky v periodické tabulce. Nikl³ se vyskytuje stabilní v nejvyšším nukleonovém čísle 64, tedy ten měřen nebyl. Zinek⁴ se pak vyskytuje v přírodě v nukleonových číslech 64 i 66 a je možné připravit dokonce i izotop 65, který má poločas rozpadu 244 dnů. Ten se sice obvykle vyskytuje v oxidačním čísle II, ale jsou známy sloučeniny, kde efektivně vystupuje s oxidačním číslem I – obsahují ionty Zn_2^{2+} . Mohlo by jít tedy i o zinek. Gallium⁵ se pak v nukleonovém čísle 65 s poločasem rozpadu, který by stál za řeč, nevyskytuje.

Oxidační číslo 2

Pokračujme s $\nu = 2$. První prvek, co se vyskytuje s nukleonovým číslem 130 a nerozpadne se příliš rychle, je tellur⁶ 130 je sice radioaktivní izotop, ale jeho dlouhý poločas rozpadu, který je řádově $8 \cdot 10^{20}$ let vede k tomu, že jde o v přírodě nejčastěji se vyskytující izotop a dá se o tomto prvku z hlediska délky života člověka říkat, že je stabilní. Sice je nejčastější v oxidačním čísle +4, ale vyskytuje se i v oxidačních číslech +2 a –2. Opět jde o problematické sloučeniny co do rozpustnosti ve vodě a reaktivitě na vzduchu, ale elektrolýza taveniny by možná byla.

Jód se v nukleonovém čísle 130 nevyskytuje.⁷ Leda by šlo o směs dvou různých radioaktivních izotopů.

Xenon⁸ je sice stabilní prvek přímo v izotopu 130. Ale jde o relativně málo reaktivní prvek, který obecně nevytváří moc sloučenin a většina z nich je v oxidačním čísle 0. Existují sice i sloučeniny s oxidačním číslem +2, ale asi nepůjde zrovna o nejlepší kandidáty na elektrolýzu.

Cesium⁹ se vyskytuje striktně s oxidačním číslem +1, což nás jistě potěší. A když zjistíme, že jediný stabilní izotop je 133 a izotop 130 má poločas rozpadu půl hodiny, tak si říkáme, proč jsme o něm vlastně uvažovali.

Baryum¹⁰ má izotop 130 jako nejlehčí z těch relativně stabilních. Jeho poločas rozpadu je ještě delší než u telluru. Mohlo by tedy jít o něj, zejména s ohledem na to, že se vyskytuje prakticky jenom v oxidačním čísle +2.

Lanthan a další prvky pak už izotop 130 a nižší mají příliš nestabilní na naši elektrolýzu.

²<https://cs.wikipedia.org/wiki/Měď>

³<https://cs.wikipedia.org/wiki/Nikl>

⁴<https://cs.wikipedia.org/wiki/Zinek>

⁵<https://cs.wikipedia.org/wiki/Gallium>

⁶<https://en.wikipedia.org/wiki/Tellurium>

⁷<https://en.wikipedia.org/wiki/Iodine>

⁸<https://cs.wikipedia.org/wiki/Xenon>

⁹<https://cs.wikipedia.org/wiki/Cesium>

¹⁰<https://en.wikipedia.org/wiki/Barium>

Oxidační číslo 3

Pokročili jsme k oxidačnímu číslu 3. Teď už se zaměřujeme na izotopy prvků s nukleonovým číslem 195. Osmium a iridium to kvůli nestabilitě nebude (stejně jako další předchozí prvky). Mohlo by jít o platinu,¹¹ která se v tomto izotopu vyskytuje stabilní a jedná se současně o nejhojněji se vyskytující izotop v přírodě. Ale docela velký problém je oxidační číslo 3. Platina se vyskytuje většinou v oxidačním čísle +2 a +4. Pokud by se mělo jednat o ni, tak by muselo jít pravděpodobně o směs dvou sloučenin, ve kterých má různou mocnost, což jsme si řekli, že nebudeme předpokládat.

Docela nadějně je zlato.¹² Poločas rozpadu má 186 dne a současně se vyskytuje nejčastěji v oxidačním čísle +3. A to bude pravděpodobně poslední vážný kandidát. Rtut¹³ má totiž v izotopu 195 poločas rozpadu 10 hodin a vyskytuje se jenom v oxidačních číslech +1 a +2. Thallium a další prvky se pak vyskytují až v těžších izotopech.

Oxidační čísla 4 a vyšší

Oxidační číslo by odpovídalo nukleonovému číslu 260. Prvním prvkem poločasem rozpadu delším než hodina, je mendelevium.¹⁴ ²⁶⁰Md má poločas rozpadu v řádu desítek dnů, ale jeho chemické sloučeniny jsou pouze oxidačního čísla +2 a +3. Nobelium opět není moc stabilní a nevyskytuje se v oxidačním čísle 4. Lawrencium má oxidační číslo pouze +3. Rutherfordium by konečně mělo oxidační číslo +4, ale jeho reálnost naměření kazí poločasy rozpadu izotopů 206 a nižších, z nichž nejdělnější jsou v řádu sekund. Další prvky jsou pak opět nestabilní či vůbec nebyly pozorovány v izotopu s nukleonovým číslem 260 či nižším.

Oxidační čísla 5 a vyšší jsou už pak z hlediska současného poznání u prvků nemožná, protože nejtěžší pozorované izotopy měly nukleonové číslo kolem 293, a to s milisekundovými poločasy rozpadu.

Povzdech autora a závěr

Jak vidíte, tak pokud si vyberete jeden konkrétní prvek (měď) a jeho jeden konkrétní stabilní izotop (65) a oxidační číslo (1), ve kterém se může vyskytovat, na základě toho určíte A a pak budete hledat další možnosti, co se nám to mohlo v rámci elektrolýzy se stejným naměřeným A vyloučit na elektrodě, tak dostanete velice mnoho možností.

Pro vyřešení úlohy za plný počet bodů nebylo nutné nalézt všechna řešení, ale zejména popsat postup a uvážit alespoň většinu uvedených komentářů autorského řešení.

Po předchozí diskuzi bychom mohli prohlásit, že půjde pravděpodobně o měď či nikl, nebo docela pravděpodobně o tellur či baryum, nebo taky o zlato. A nebo měl Jirka nějakou záludnou směs či složitější sloučeninu. Nebo dokáže změřit úplně zázračně elektrolýzu prvku s velice

¹¹<https://en.wikipedia.org/wiki/Platinum>

¹²<https://en.wikipedia.org/wiki/Gold>

¹³[https://en.wikipedia.org/wiki/Mercury_\(element\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Mercury_(element))

¹⁴<https://en.wikipedia.org/wiki/Mendelevium>

krátkým poločasem rozpadu.

Karel Kolář
karel@fykos.cz

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením pro vnější vztahy a propagaci MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported.
Pro zobrazení kopie této licence, navštivte <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.