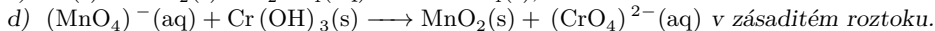
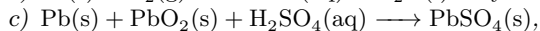
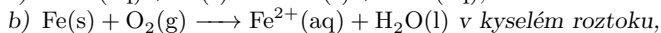
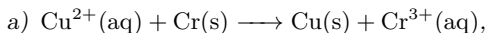


Úloha I.S ... elektrochemie 1 – reakce a elektrolýza

10 bodů; průměr 7,77;

řešilo 99 studentů

1. Abychom si trochu zažili pojmy jako oxidace nebo katoda, je zapotřebí na vlastní kůži vyřešit několik chemických rovnic. U následujících chemických reakcí určete oxidační čísla jednotlivých atomů, určete, co se oxiduje a co redukuje, napište obě dvě poloreakce, vybalancujte je a napište celkovou rovnici reakce pro



Bonus: Určete totéž pro reakci $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g})$.

2. Uvažujme výrobu plynného chloru z 26 wt% koncentrovaného roztoku kuchyňské soli. Obvodem prochází proud 6 kA při napětí 3,4 V.

a) Určete, jaká hmotnost chloru se vyloučí v zařízení během jednoho dne.

b) Jestliže jsou dalšími produkty této reakce H_2 a NaOH , napište celkovou reakci tohoto procesu a určete, o kolik klesne hmotnost vody za jeden den.

c) Za jak dlouho bychom naplnili vyloučeným chlorem 50 l láhev, pokud by v ní byl uskladněn za standardních podmínek?

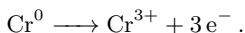
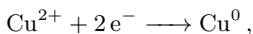
d) Množství chloru v láhvi se nám zdálo malé, proto jsme jej před plněním izotermicky stlačili na tlak 8 bar. Jaká je práce (na elektrolýzu a stlačení), kterou je potřeba vykonat na naplnění této 50 l láhve?

e) Další možností pro produkci chloru je elektrolýza roztavené soli, při které vzniká i tekutý sodík. Proč je tento způsob výroby chloru méně častý?

Jarda si spletl seminář.

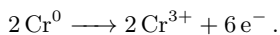
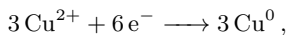
Část 1

Podúloha 1a) Poloreakce jsou v tomto případě zřejmé. Jednoduše rozdělíme rovnici podle prvků a z oxidačního čísla dopočítáme počet elektronů

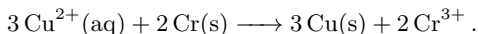


Měď získává elektrony, takže se redukuje, a tato reakce probíhá na katodě. Chrom elektrony ztrácí, proto se oxiduje, což probíhá na anodě.

V obou poloreakcích však není zastoupen stejný počet elektronů, obě rovnice proto musíme vynásobit tak, abychom dostali nejmenší společný násobek počtu elektronů v každé poloreakci. Máme pak

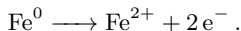


Obě rovnice sečteme a z každé strany odečteme $6e^-$. Celková balancovaná rovnice této chemické reakce je

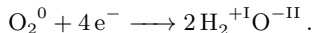


Připomeňme, že pokud je látka v pevném stavu, je její oxidační číslo nulové.

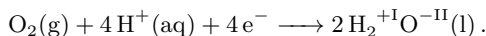
Podúloha 1b) Postupme k další reakci. Poloreakce pro železo je zřejmá



Je to oxidace železa a probíhá na anodě. v této reakci je uchována kompletní informace, redukováná částice musí být zastoupená na obou stranách reakce. Vodík je ovšem jen na pravé, takže redukovat se musí kyslík na katodě v poloreakci



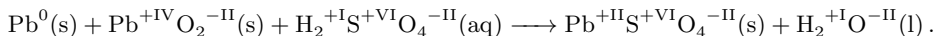
Na pravé straně se nachází vodík, zatímco na levé není. Vodík nemění svůj oxidační stav, protože není napsaný v původní reakci ze zadání. Potřebný počet H^+ запиšme na levou stranu poloreakce, čímž ji vybalancujeme



Při redukci kyslíku je v rovnici dvakrát více elektronů než při oxidaci železa, tuto rovnici je proto potřeba vynásobit dvěma. Celková reakce je pak už jednoduše



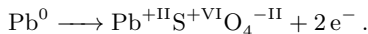
Podúloha 1c) Vidíme, že v této reakci se atomy olova z různých sloučenin dostávají do té stejné sloučeniny. Abychom určili, co se redukuje a co oxiduje, napišme oxidační čísla do rovnice pro každý jednotlivý atom



Oxidační čísla se mění jen u atomů olova. Na katodě probíhá (zatím nebalancovaná) rovnice

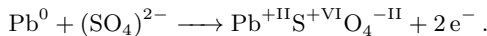


protože atomy olova v oxidu olovitěm se redukují. Na anodě pak probíhá reakce

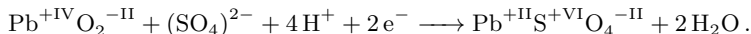


Na levé strany obou rovnic musíme připsat anion $(\text{SO}_4)^{2-}$, protože je základem výsledného síranu. Protože se podle zadání jedná o roztok kyseliny sírové, tak se v něm mohou pohybovat ionty H^+ a $(\text{SO}_4)^{2-}$ samostatně.

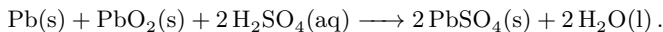
Poloreakce na anodě je tak už vybalancovaná



Na katodě se oxid olova musí zbavit atomů kyslíků; ideálně tak, aby vznikala voda. Navíc zde máme přebytek iontů H^+ , které zbyly z kyseliny sírové. Napíšeme tuto poloreakci se všemi reaktanty a produkty

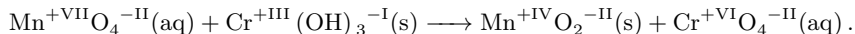


Takto je i tato rovnice vybalancovaná. Sečtením obou poloreakcí dostáváme

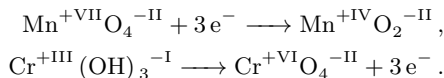


Tato reakce je základem pro fungování olovených akumulátorů, které známe například z autobaterií.

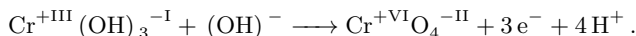
Podúloha 1d) Zapišeme oxidační čísla ke každému atomu



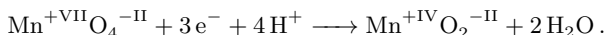
Poloreakce jsou



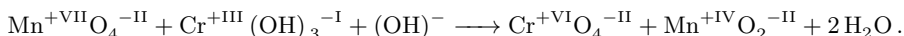
Mangan se redukuje na katodě, chrom se oxiduje na anodě. Do reakcí může jako reaktant vstupovat $(\text{OH})^-$, protože se nacházíme v zásaditém prostředí. Na katodě ubývá kyslík, proto zde nebudeme $(\text{OH})^-$ přidávat. Přidáme je naopak do reakce na anodu, kde doplníme jeden $(\text{OH})^-$, abychom doplnili počet kyslíků (4) na obou stranách. Pak má poloreakce na anodě tvar



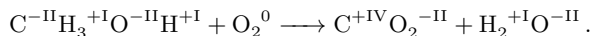
Na katodě pak máme



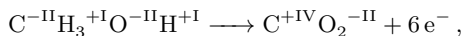
Poloreakce jsou nyní již balancované jak z hlediska náboje, tak atomů. Počet elektronů je na obou elektrodách stejný. Můžeme je proto sečíst, odečteme H^+ a elektrony z obou stran a dostaneme celkovou reakci



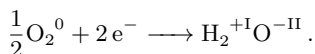
Podúloha 1e) Napišme rovnici s oxidačními čísly



Vidíme, že se mění oxidační čísla u atomů uhlíku a kyslíku. Na anodě je reakce

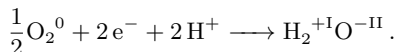


protože uhlík ztrácí elektrony. Na katodě je poloreakce

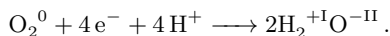


Proč jsme jednotlivé látky rozdělili takto? Kyslík v CO_2 nesmí pocházet z O_2 , protože by se redukoval, jenomže při vzniku CO_2 se už oxiduje uhlík. Ale v CO_2 jsou na jeden atom uhlíku dva atomy kyslíku, zatímco v CH_3OH je to jen jeden. Na levou stranu poloreakce na anodě proto musíme přidat látku, ve které je $\text{O}^{-\text{II}}$.

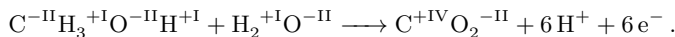
Jelikož ale stále nevíme, co na anodu přidat za reaktant, zamysleme se, jak vybalancovat katodovou poloreakci. Musíme přidat ionty H^+ , které vznikají na anodě. Jednoduše pak máme reakci



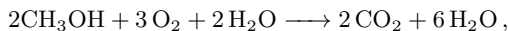
Protože je náš reaktant O_2 , je přirozenější psát



Na katodě tedy vzniká voda. Proto jediné, co může být jako reaktant na anodě, je také voda jako produkt na katodě. Dopíšeme ji do naší poloreakce, kterou rovnou vybalancujeme



Nyní už máme balancované obě poloreakce, pro celkovou reakci musíme srovnat počet elektronů na obou stranách. Reakci na katodě vynásobíme třemi, na anodě dvěma a dostáváme



neboli po odečtení $2\text{H}_2\text{O}$ z obou stran



Část 2

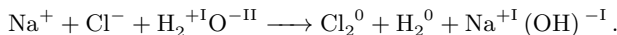
Úloha 2a) Chlor se za standardních podmínek vyskytuje jako plyn ve formě dvouatomové molekuly Cl_2 , jejíž molární hmotnost je $M_{\text{Cl}_2} = 2 \cdot M_{\text{Cl}} \doteq 70,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Na jednu molekulu vzniklého chloru je zapotřebí dvou iontů Cl^- , přičemž každý při své oxidaci odevzdá jeden elektron. Celkově jsou tedy potřeba dva elektrony na jednu molekulu Cl_2 , tedy $z = 2$.

Dosazením do vztahu ze seriálu dostáváme

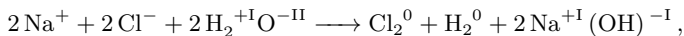
$$m_{\text{Cl}_2} = \frac{M_{\text{Cl}_2} I t}{z F} \doteq 190 \text{ kg},$$

kde F je Faradayova konstanta, $I = 6000 \text{ A}$ je proud ze zadání a za čas t jsme dosadili $t = 86400 \text{ s}$.

Úloha 2b) Produkty reakce jsou Cl_2 , H_2 a NaOH , reaktanty jsou určité Cl^- , Na^+ a také voda, protože jiné prvky se zde nevyskytují. Nebalancovaná rovnice s oxidačními čísly je



Vidíme, že se oxidační stav mění u chloru a vodíku – chlor se oxiduje a vodík redukuje. Rovnici jednoduše vybalancujeme na tvar



kde jsme zkusili počet iontů Cl^- nastavit na 2. Tím jsme museli upravit počet Na^+ , proto i NaOH . Na počet atomů kyslíku zase musel vycházet počet molekul vody, který je také 2. Nyní už je u každého prvku správný počet atomů.

Na jeden atom chloru připadá jako reaktant jedna molekula vody. Na jeden atom chloru také připadá jeden elektron, který projde obvodem. Těch je celkem It/e . Hmotnost vody, která se spotřebuje na dané reakce, je proto

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} I t}{F} \doteq 97 \text{ kg},$$

neboť jsme dosadili $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Voda se tedy spotřebovává velmi výrazně.

Úloha 2c) Stavová rovnice pro ideální plyn má tvar

$$pV = nRT,$$

kde $p \doteq 1 \cdot 10^5$ Pa je tlak chloru, v našem případě atmosférický, $V = 50$ l je objem láhve, n je látkové množství chloru v lahvi, $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ je plynová konstanta a $T = 298$ K je termodynamická teplota za standardních podmínek. Jednoduchou úpravou dostáváme

$$n = \frac{pV}{RT}.$$

Látkové množství je ukryté v rovnici pro hmotnost vyloučeného chloru

$$n = \frac{m_{\text{Cl}_2}}{M_{\text{Cl}_2}} = \frac{It}{zF}.$$

Dosazením z předchozí rovnice dostáváme potřebný čas

$$t = \frac{pVzF}{RTI} \doteq 65 \text{ s}.$$

Úloha 2d) Nejprve najdeme, jaké množství chloru je uskladněno v $V = 50$ l lahvi při tlaku $p_1 = 8$ bar. Ze stavové rovnice je to $n_1 = p_1V/(RT)$. Toto množství se podle předchozí podúlohy vyrábělo po dobu $t_1 = p_1VzF/(RTI)$.

Příkon elektrolyzéry je

$$P = UI,$$

kde $U = 3,4$ V je napětí ze zadání. Práce potřebná na elektrolyzu látkového množství n_1 chloru je potom daná jako součin příkonu a času

$$W_{\text{el}} = Pt_1 = UI t_1 = U \frac{p_1VzF}{RT} \doteq 10,6 \text{ MJ}.$$

Výsledek nezávisí na proudu ani času, ale na jejich součinu, který je úměrný požadovanému množství vyloučené látky.

Při izotermickém stlačování daného množství plynu je teplota konstantní, takže se podle stavové rovnice nemění součin $pV = nRT$. Na začátku po elektrolyze byl tlak plynu $p_0 = 1$ bar a jeho objem

$$V_0 = v \frac{p_1}{p_0}.$$

Práce na izotermické stlačení plynu o objem dV činí

$$dW_{\text{com}} = -pdv = -p_0V_0 \frac{dV}{V},$$

kde znaménko $-$ symbolizuje zápornou změnu objemu (stlačování). Proto celkovou práci při stlačení z V_0 na V určíme jako

$$W_{\text{com}} = - \int_{V_0}^V p_0V_0 \frac{dV}{V} = -p_0V_0 [\ln v]_{V_0}^V = p_0V_0 \ln \left(\frac{V_0}{V} \right) = p_1v \ln \left(\frac{p_1}{p_0} \right)$$

Číselně $W_{\text{com}} = 0,08$ MJ. Stlačení na požadovaný tlak tak tvoří pouze nepatrnou část celkové práce, kterou potřebujeme na naplnění lahve.

Napišme ale součet obou prací a vydělme jej součinem $p_1 v z F / (RT)$, abychom dostali

$$\frac{W}{\frac{p_1 v z F}{RT}} = U + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{p_1}{p_0} \right).$$

Výraz na levé straně je napětí, které bychom potřebovali na elektrolýzu, kdyby se chlor zachytával rovnou do lahve s tlakem 8 bar (nemuselo by tak dojít k pozdějšímu mechanickému stlačení). Navíc nám tato rovnice výrazně připomíná *Nernstovu rovnici*, jednu ze základních vztahů v elektrochemii, o které bude řeč už ve druhém dílu tohoto seriálu.

Úloha 2e) Důvodů, proč se pro výrobu chloru používá elektrolýza roztoku soli, a ne roztavené soli, je hned několik. Prvním z nich může být technologická náročnost postavení takového elektrolýzéro, protože teplota tání soli je 801 °C. Pro snížení této teploty se sice přidává chlorid vápenatý (a produktem je poté i vápník jako prvek), pořád se ale pohybuje na teplotě asi 600 °C.

Další důvody jsou spíše ekonomické. Roční spotřeba chloru byla v roce 2006 asi $60 \cdot 10^6 \text{ t}^1$ a pro NaOH to bylo asi $50 \cdot 10^6 \text{ t}^2$, zatímco pro čistý sodík pouze $0,1 \cdot 10^6 \text{ t}^3$. Hydroxid sodný je výrazně potřebnější světovou komoditou než samotný sodík, a výrobce chloru jej může snadněji prodat jako svůj vedlejší produkt.

Posledním důvodem, který zde uvedeme, je náročnost na elektrickou energii. v zadání jsme uvedli, že elektrolýza probíhá při napětí 3,4 V. Toto napětí ovšem můžeme měnit, čímž ovlivňujeme proud, který prochází elektrolytem. Nejnižší možné napětí pro výrobu chloru v roztoku soli je asi 2,2 V, zatímco pro výrobu chloru z roztavené soli je to 4,1 V. Na jednu molekulu chloru je zde spotřebováno téměř dvakrát více elektrické energie! Rozdíl je daný tím, co vzniká za produkty na druhé elektrodě a to, jak spočítat toto napětí, se dozvíme ve druhém dílu našeho seriálu.

Jaroslav Herman
jardah@fykos.cz

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením propagace a mediální komunikace MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků. Realizace projektu byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported.

Pro zobrazení kopie této licence navštivte <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.

¹<https://en.wikipedia.org/wiki/Chlorine>

²https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_hydroxide

³<https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium>