Elektrolýza neutrálních vodných roztoků NaCl a KCl

Úvod:

Elektrolýza je rozklad elektrolytů stejnosměrným elektrickým proudem. Na katodě probíhá katodická redukce, na anodě anodická oxidace.

Úkol:

1) Stanovit praktické rozkladné napětí
2) Vypočítat napěťovou účinnost vzhledem k standardnímu rozkladnému napětí
3) Vypočítat napěťovou účinnost vzhledem k teoretickému rozkladnému napětí při aktuální aktivitě iontů elektrolytu zjištěné podle jejich molality a při standardní teplotě
4) Provést prakticky elektrolýzu a z experimentálních výsledků vypočítat proudovou účinnost
5) Vypočítat skutečný proudový výtěžek *(g / Ah)*
6) Vypočítat skutečný energetický výtěžek *(g / kWh)*
7) Vypočítat energetickou účinnost při aktuálním pracovním režimu.

Teoretický úvod:

1) Stanovení praktického rozkladného napětí

Elektrolýza je podmíněna překročením praktického rozkladného napětí U_p, které je v podmínkách elektrolýzy napětím rovnovážným. Hnací silou elektrolýzy je rozdíl mezi pracovním napětím U a praktickým rozkladným napětím U_p . Pracovní napětí U je omezeno vylučovacími potenciály dalších možných, ale nežádoucích elektrodových produktů (u vodných roztoků chloridů kyslíku). Teoretické rozkladné napětí U_t se vypočítá z aktuálních vylučovacích potenciálů elektrodových produktů podle Nernstovy rovnice s přihlédnutím k teplotě a aktivitám reaktantů. Praktické rozkladné napětí U_p je vyšší o přepětí ΔU elektrodových produktů. Pracovní napětí U je větší než praktické rozkladné o ztráty napětí U_{ztr} (na přívodech k elektrodám a napětí k překonání odporu elektrolytu), takže pro pracovní napětí U platí

$$U = U_t + \Delta U + U_{ztr} = U_p + U_{ztr} \qquad (1)$$

Při anodické oxidaci chloridových iontů na chlornanové v míchaném elektrolyzéru předpokládáme, že se v neutrálním prostředí redukuje na katodě voda za vzniku vodíku a anionů OH^-, na anodě se oxidují aniony Cl^- na anion ClO^- podle rovnic

$$2\ H_2O + 2\ e = H_2 + 2\ OH^-$$

$$Cl^- + 2\ OH^- - 2\ e = ClO^- + H_2O$$

Standardní rozkladné napětí $U^0_{H_2,Cl^-/H_2O,ClO^-}$ vodného roztoku chloridu vypočteme jako rozdíl standardního anodového a katodového potenciálu $E^0_{Cl^-/ClO^-,OH^-} - E^0_{H_2/H_2O,OH^-}$ podle shora uvedených rovnic (při jednotkové aktivitě chloridových i chlornanových iontů a aktivitě iontů OH^- v neutrálním prostředí $a_{OH^-} = 10^{-7}$):

$$E^0_{H_2/H_2O,OH^-} = \left(-0{,}828\ V + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{H_2O}}{a^2_{OH^-}} \right) =$$

$$= -0{,}828\ V + \frac{8{,}314\ V\ As\ mol^{-1}K^{-1} \cdot 298\ K}{2 \cdot 96\ 485\ As\ mol^{-1}} \cdot \ln \frac{1}{\left(10^{-7}\right)^2} =$$

$$= \left(-0{,}828 + \frac{8{,}314 \cdot 298}{96\ 485} \cdot \ln 10^7 \right) V = \left(-0{,}828 + 0{,}414\right) V =$$

$$= -0{,}414\ V$$

$$E^0_{Cl^-/ClO^-,OH^-} = \left(+0{,}89 + \frac{8{,}314 \cdot 298}{2 \cdot 96\ 485} \cdot \ln \frac{a_{ClO^-} \cdot a_{H_2O}}{a_{Cl^-} \cdot a^2_{OH^-}} \right) V =$$

$$= \left(0{,}89 + 0{,}414\right) V = 1{,}304\ V\ ,\text{takže}$$

$$U^0_{H_2,Cl^-/H_2O,ClO^-} = \left(1{,}304 + 0{,}414\right) V = 1{,}718\ V \qquad (2)$$

Teoretické rozkladné napětí U_t při aktuálních podmínkách vypočítáme podobně, dosadíme–li do předchozích rovnic aktuální aktivity iotů Cl^- a ClO^- a absolutní teploty *T*. Hodnoty aktivitních koeficientů vyhledáme v tabulkách podle molalit. Budeme předpokládat, že jejich hodnota při uvedené teplotě se prakticky neliší od hodnoty při aktuální teplotě (jinou možnost stejně nemáme).

Tak např. pro 10 % roztok NaCl o hustotě ρ^{20} = 1,070,7 $kg\ l^{-1}$ vypočteme U_t takto:

Protože v tabulkách jsou uvedeny hodnoty aktivitních koeficientů γ pro příslušné molality c_m , musíme hmotnostní zlomek roztoku (0,1) přepočítat. Podle tabulek má 10 % roztok hustotu ρ= 1070,7 $g\ l^{-1}$, takže při hodnotě hmotnostního zlomku roztoku *w* = 0,1 obsahuje 1 *l* roztoku 107,7 *g* NaCl, tj. 107,7 *g* / 58,44 $g\ mol^{-1}$ = 1,843 *mol* takže c_M = 1,843 $mol\ l^{-1}$.

1 *l* roztoku obsahuje 1,070 7 *g* . 0,9 = 0,9636 *kg* vody , takže molalita c_m = 1,843 *mol* / 0,963 6 *kg* vody = 1,913 *mol* NaCl / *kg* vody.

V tabulkách odečteme hodnoty aktivitních koeficientů při 25 °C pro molality 1 a 2 *mol / kg* vody a lineární interpolací hledaný aktivitní koeficient γ_{NaCl} = 0,667 mol^{-1} *l*.

Aktivitu a_{Cl^-} chloridových iontů na počátku elektrolýzy pak vypočteme známým zpúsobem

$$a_{Cl^-} = c_M \cdot \gamma_{NaCl} = 1{,}843\ mol\, l^{-1} \cdot 0{,}667\, mol^{-1}\, l = 1{,}229 \qquad (3)$$

Aktivita chlornanových iontů je na počátku nulová, během elektrolýzy se zvyšuje až na konečnou hodnotu na jejím konci. Vzhledem k časovým možnostem a podmínkám vyhodnocení elektrolyzujeme zpravidla 1 *hod* proudem 1 *A*, takže elektrolyzérem projde elektrické množství 1 *Ah*, tj. 3600 *C (As)* a vyloučí se hmotnost chlornanu

$$m_{NaClO} = \frac{M_{NaClO}}{2F} I\tau = \frac{74{,}44\, g\ mol^{-1}}{2 \cdot 96\,485\, C\, mol^{-1}} \cdot 3600\ C = 1{,}3887\, g\ \mathrm{NaClO}$$

Vypočtená hodnota je teoretickým proudovým výtěžkem $m_{I,t,NaClO}$ = 1,3887 *g* NaClO / *Ah*.

V našich podmínkách elektrolyzujeme zpravidla 700 *ml* roztoku NaCl (KCl), ve kterém je na počátku elektrolýzy obsaženo např. při 10 % roztoku a 20 °C $\rho_{roztoku\ [g/l]}$. w_{NaCl} . 0,7 *l* = 1070,7 *g* l^{-1} . 0,1 .0,7 *l* = 74,95 *g* NaCl. Během 1 hod. elektrolýzy má vzniknout 1,3887 *g* NaClO, takže v roztoku ubude ekvivalentní množství

$$1{,}3887 g \cdot \frac{M_{NaCl}}{M_{NaClO}} = 1{,}3887 \cdot \frac{58{,}44}{74{,}44}\ g = 1{,}090\ g\ NaCl$$

a zbude

$$(74{,}95 - 1{,}090)\ g = 73{,}86\ g\ NaCl\,.$$

Střední hmotnost NaCl v 700 ml roztoku je (74,95 + 73,86)*g*/ 2 = 74,41 *g* a střední koncentrace roztoku během elektrolýzy c_{NaCl} = 74,41 *g* / 0,7 *l* = 106,3 *g* / *l* a molární koncentrace $c_{M,NaCl}$ = 1 ,819 *mol / l* .

Protože v 1 *l* 10 % roztoku NaCl je obsaženo $1070{,}7\, g \cdot w_{H_2O} = 1070{,}7\, g \cdot 0{,}9 = 963{,}6\ g$ vody, je molalita tohoto roztoku

$$c_m = \frac{1{,}819\, mol/l}{0{,}963\,6\ kg\ \text{vody}/l} = 1{,}889\ \ mol\ NaCl/kg\ \text{vody}$$

a hodnota aktivitního koeficientu podle tabulek vypočtená lineární interpolací vzhledem k hodnotě blízké molalitě 2 *mol / kg* vody

$$\gamma = \gamma_1 + \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{c_{m2} - c_{m1}} (c_m - c_{m1}) =$$

$$= \left(0{,}657\, mol^{-1} l + \frac{(0{,}668 - 0{,}657) mol^{-1} l}{(2-1)\, mol\, kg^{-1}} \right) (1{,}889 - 1)\, mol\, kg^{-1}$$

$$= 0{,}667\ mol^{-1} l$$

a střední aktivita chloridových iontů

$$a_{Cl^-} = 1{,}821\ mol\, l^{-1} \cdot 0{,}667\, mol^{-1}\, l = 1{,}214 \qquad (4)$$

Podobně vypočteme aktivitu chlornanových iontů:

Protože při elektrolýze má vzniknout 1,3887 *g* NaClO tj. 0,01866 *mol* v 0,7 *l* roztoku, je jeho koncentrace

$$c_{M1} = 0{,}01866\ mol / 0{,}7\ l = 0{,}02666\ mol\ l^{-1}$$

Jak bylo shora vypočteno, obsahuje 1 *l* roztoku 0,9636 *kg* vody a proto je hodnota konečné molality

$$c_m^1 = \frac{0{,}02666\ mol\, l^{-1}}{0{,}9636\ kg\, l^{-1}} = 0{,}0277\, mol\ kg^{-1}$$

Protože hodnota střední molality je poloviční, použijeme pro zjištění aktivitního koeficientu poloviční hodnotu

$$c_m = 0{,}0139\ mol\ kg^{-1}$$

Protože v tabulkách nejsou uvedeny koeficienty pro NaClO, použijeme hodnot aktivitních koeficientů pro NaCl. Hodnotu aktivitního koeficientu vypočteme opět interpolací z jeho tabelovaných hodnot 0,904 $mol^{-1}\ l$ a 0,875 $mol^{-1}\ l$ pro molality 0,01 a 0,02 $mol\ kg^{-1}$:

$$\gamma = 0{,}904\ mol^{-1} l + \frac{(0{,}875 - 0{,}904)\, mol^{-1} l}{(0{,}02 - 0{,}01)\, mol\, kg^{-1}} \cdot (0{,}0139 - 0{,}01)\, mol\, kg^{-1} =$$

$$= 0{,}893\, mol^{-1} l$$

Aktivita chlornanu a chlornanových iontů je pak

$$a_{ClO^-} = \frac{c_{M1}}{2} \cdot \gamma = \frac{0{,}02666}{2}\ mol\, l^{-1} \cdot 0{,}893\, mol^{-1}\, l = 0{,}0119 \qquad (5)$$

takže potenciál katody E_k je beze změny E_k = - 0,414 *V*, ale anodový potenciál je

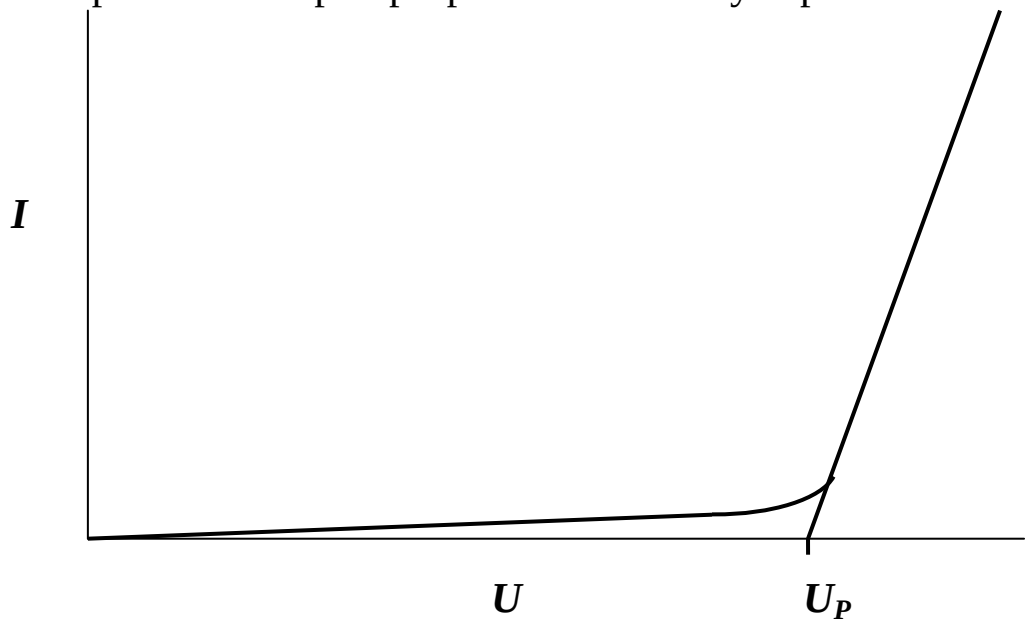
$$E_A = E_{Cl^-/ClO^-,OH^-} = \left(0{,}89\,V + \frac{8{,}314 \cdot 298}{2 \cdot 96\,485}\,V \cdot \ln \frac{0{,}0119}{1{,}214 \cdot 10^{-14}} \right) =$$

$$= 1{,}245\,V$$

a teoretické rozkladné napětí při aktuálních podmínkách

$$U_t = (1{,}245 + 0{,}414)\,V = 1{,}659\,V \qquad (6)$$

Praktické rozkladné napětí U_p zjistíme odečtením z grafu závislosti proudu na napětí při pokusné elektrolýze podle obrázku



Obr.1 Pokusné stanovení rozkladného napětí elektrolytu

Elektrolyt se chová do dosažení praktického rozkladného napětí U_p jako odpor *R*, takže velikost procházejícího proudu *I* při napětí *U* je zprvu dána Ohmovým zákonem

$$I = U / R \qquad (7)$$

Průchodem stejnosměrného proudu vzrůstají koncentrace kationů v katolytu a anionů v anolytu, kde vytvářejí koncentrační poločlánky . Vzniká polarizační napětí. Při přerušení proudu se stává elektrolyzér článkem s klesajícím napětím, způsobeným difúzí iontů od elektrod do okolního elektrolytu. Polarizační napětí se překonává dalším zvyšováním svorkového napětí. Vznik polarizačního napětí se projeví nelinearitou závislosti proudu na napětí, která je nejvýraznější v blízkosti praktického rozkladného napětí. Další nelinearita může být způsobena odporovým ohřevem elektrolytu. Proto volíme elektrody s malým povrchem, aby procházející proud způsobující odporový

ohřev byl minimální. a relativně velké množství elektrolytu, které svou tepelnou kapacitou vyloučí podstatné zvýšení teploty.

Po dosažení praktického rozkladného napětí U_p se závislost proudu na napětí výrazně zvyšuje vylučováním elektrodových produktů, které trvale narušují rovnováhu v elektrolytu.

Praktické rozkladné napětí závisí na hodnotách standardních vylučovacích potenciálů E_i^0, aktivitě a_i elektrodových reaktantů, teplotě T elektrolytu, přepětí na elektrodách (volbě materiálu a drsnosti elektrod) a proudové hustotě *(A/m^{-2})*. Přepětí ΔU je rozdíl mezi praktickým rozkladným napětím U_p na použitých elektrodách a teoretickým rozkladným napětím U_t na platinových elektrodách potažených platinovou černí při stejné proudové hustotě, teplotě a koncentraci elektrolytu.

2) Výpočet napěťové účinnosti η_U^0 vzhledem ke standardnímu rozkladnému napětí U^0

Výpočet této účinnosti má význam pro posouzení napěťové účinnosti kterékoliv elektrolýzy. Vypočteme ji podle vzorce

$$\eta_U^0 = U^0 / U \qquad (8)$$

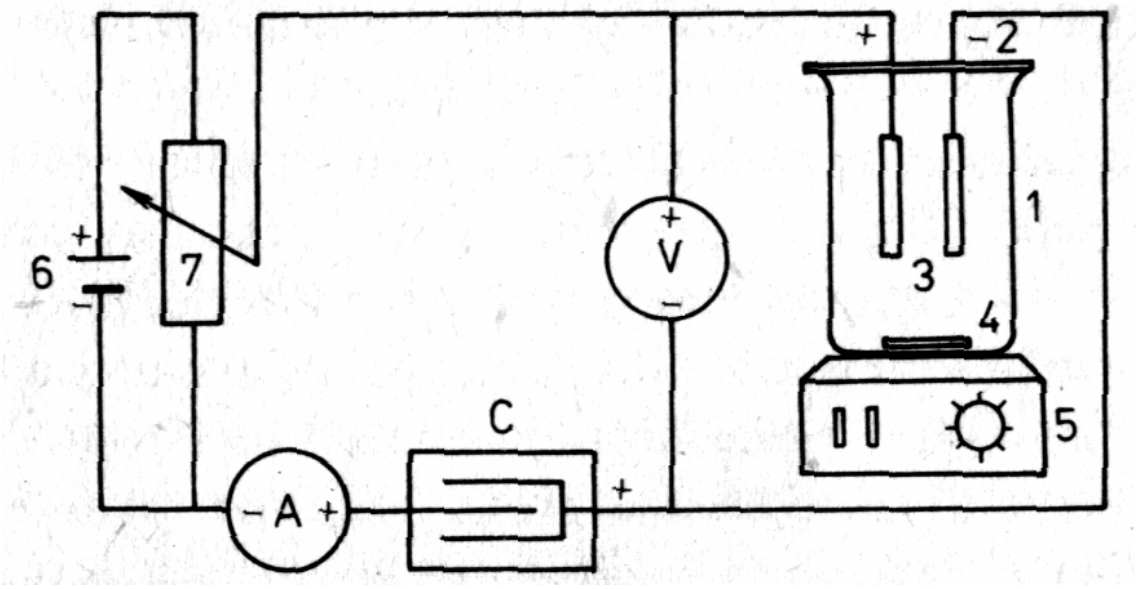
3) Výpočet napěťové účinnosti $\eta_{U,t}$ vzhledem k teoretickému rozkladnému napětí při aktuální aktivitě iontů elektrolytu a standardní teplotě

Tento výpočet má na rozdíl od předchozího praktický význam pro porovnání napěťových ztrát při různých teplotách a použití různých elektrod. Uvedenou účinnost vypočteme podle obdobného vzorce jako v odst.***2)***:

$$\eta_{U,t} = U_t / U \qquad (9)$$

4) Praktické provedení elektrolýzy a výpočet proudové účinnosti η_I

Vzhledem k časovým a vyhodnocovacím možnostem s použitím běžných analytických metod je vhodné elektrolyzovat 5 až 10 % roztoky NaCl nebo KCl po dobu 30 až 60 min , proudem přibližně 1 *A*, takže prošlé elektrické množství je přibližně 0,5 až 1 *Ah*. Přesné a správné elektrické množství vypočteme z přírůstku hmotnosti katody coulometru. Elektrolyzujeme na laboratorní sestavě podle obr.2



Obr. 2 Laboratorní sestava pro elektrolýzu

1 - elektrolyzér (kádinka o obsahu 1 l), 2 - víko s elektrodami a svorkami, 3 – elektrody (katoda z nerez oceli, anoda grafitová), 4 – míchadlo, 5 – elektromagnetická míchačka, 6 – zdroj stejnosměrného napětí, 7 – potenciometr, A – ampérmetr, C – coulometr, V – voltmetr

Maximální proudové zatížení I_{max} je limitováno povrchem katody coulometru o délce *a* a šířce *b*, na kterém se vylučuje měď na obou stranách, takže její povrch *S* vypočteme z rovnice $S = 2\ a\ b$ a maximální proudovou hustotou 0,02 A/cm^2, takže pro I_{max} platí

$$I_{max} = 2\ a\ b\ .\ 0{,}02\ A/cm^2 \qquad (10)$$

Při anodické oxidaci Cl^- na ClO^- se vyměňují 2 elektrony, stejně jako při katodické redukci Cu^{2+} n Cu v coulometru. Proto je teoretický látkový výtěžek chlornanu n_{t,ClO^-} rovný přírůstku látkového množství mědi n_{Cu} na katodě coulometru:

$$n_{t,ClO^-} = n_{Cu} = m_{Cu} / M_{Cu} \qquad (11)$$

Skutečný látkový výtěžek chlornanu n_{s,ClO^-} stanovíme jodometricky podle Bunsena:

$$ClO^- + Cl^- + 2H_3O^+ = Cl_2 + 3H_2O$$

$$Cl_2 + 2I^- = 2\ Cl^- + I_2$$

$$I_2 + S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Sečtením rovnic a úpravou součtu dostaneme rovnici, ze které odvodíme vzorec pro výpočet skutečného látkového množství chlornanu:

$$ClO^- + 2\,H_3O^+ + 2S_2O_3^{2-} = Cl^- + 3H_2O + S_4O_6^{2-}$$

$$\frac{n_{s,ClO^-}}{n_{S_2O_3^{2-}}} = \frac{1}{2} \quad \text{a tedy } n_{s,ClO^-} = 0{,}5\; n_{S_2O_3^{2-}} = 0{,}5\, c_{M,S_2O_3^{2-}} \cdot V_{S_2O_3^{2-}} \tag{12}$$

kde $c_{M,S_2O_3^{2-}}$ je molární koncentrace odměrného roztoku thiosíranu a $V_{S_2O_3^{2-}}$ jeho spotřeba na celý objem roztoku elektrolytu po dokončení elektrolýzy.

Proudovou účinnost η_I vypočteme podle rovnice

$$\eta_I = \frac{n_{s,ClO^-}}{n_{t,ClO^-}} = \frac{0{,}5\, c_{M,S_2O_3^{2-}} \cdot V_{S_2O_3^{2-}}}{\frac{m_{Cu}}{M_{Cu}}} = \frac{0{,}5\, c_{M,S_2O_3^{2-}} \cdot V_{S_2O_3^{2-}} \cdot M_{Cu}}{m_{Cu}} \tag{13}$$

Proudová účinnost je podstatně vyšší než napěťová, blíží se 1. Při přípravě chlornanu bývá nižší. Hlavní příčinou je při vyšších koncentracích chlornanu jeho katodická redukce vodíkem ve stavu zrodu (chlornan působí jako depolizátor)

$$ClO^- + 2\,H = H_2O + Cl^-$$

a rychlá anodická oxidace chlornanových iontů

$$6ClO^- + 6OH^- - 6e = 2ClO_3^- + 4Cl^- + 1{,}5O_2 + 3H_2O$$

Při oxidaci Cl^- na ClO^- se odebírají 2 elektrony, tedy na 6 mol chlornanu se spotřebuje 12 mol elektronů. Proběhne-li anodická oxidace až na chlorečnan, ztrácí se třetina elektrického množství (6 mol elektronů z 18) na neproduktivní a jodometricky nestanovovaný kyslík.

Chlorečnan vzniká i disproporcionací bez výměny elektronů

$$6ClO^- = 2ClO_3^- + 4Cl^-$$

Chlorečnan se při jodometrickém stanovení redukuje spolu s chlornanem

$$ClO_3^- + 6H_3O^+ + 6I^- = Cl^- + 9H_2O + 3I_2$$

$$3\left(I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}\right)$$

a podle souhrnné rovnice

$$ClO_3^- + 6H_3O^+ + 6S_2O_3^{2-} = Cl^- + 9H_2O + 3S_4O_6^{2-}$$

není tvorba chlorečnanu disproporcionací spojena se ztrátou elektrického množství. Nevyužité elektrické množství při vzniku chlorečnanu anodickou oxidací chlornanu je tedy způsobeno současnou produkcí kyslíku.

5) Proudový výtěžek chlornanu m_I

vypočteme z hmotnosti chlornanu m_{ClO^-}, přírůstku hmotnosti katody coulometru m_{Cu} a doby τ elektrolýzy podle Faradayova zákona:

$$m_{Cu} = \frac{M_{Cu} \cdot I \cdot \tau}{2F} \tag{14}$$

odkud elektrické množství prošlé elektrolyzérem je

$$I\tau = \frac{2 \cdot 96\,485\ As\ mol^{-1} \cdot m_{Cu}}{63{,}55\ g\ mol^{-1}} \tag{15}$$

takže skutečný proudový výtěžek chlornanu m_{I,ClO^-} je

$$m_{I,ClO^-}\left[g\ ClO^-/(Ah)\right] = \frac{n_{ClO^-} \cdot M_{ClO^-}}{I\tau} \cdot 3600\ s\,h^{-1} \tag{16}$$

6) Energetický výtěžek chlornanu m_W

vypočteme z proudového výtěžku jeho dělením hodnotou pracovního napětí U:

$$m_W\left[g\ ClO^-/(kW\ h)\right] = \frac{m_{I,ClO^-}}{U} \cdot 1\,000\ W \cdot kW^{-1} \tag{17}$$

7) Energetickou účinnost elektrolýzy η_W *při aktuálním pracovním režimu*

vypočteme ze součinu napěťové a proudové účinnosti:

$$\eta_W = \eta_{U,t} \cdot \eta_I \tag{18}$$

Sestava aparatury

Měřicí aparatura se sestaví podle obr.2. Elektrolyzérem 1 může být kádinka o obsahu 1 *l*, naplněná asi do 4/5 elektrolytem. Kádinka je přikryta destičkou 2 s přišroubovanými, do pravého úhlu ohnutými měděnými pásky. Na ně jsou přišroubovány ploché elektrody 3 (anoda grafitová, katoda nerezová. Elektrolyt se míchá míchadlem 4, poháněným elektromagnetickou míchačkou 5. Elektrolyzér se připojuje na zdroj stejnosměrného napětí 6. Svorkové napětí na elektrolyzéru se nastavuje potenciometrem 7 a měří voltmetrem V. Proud se měří ampérmetrem A a spotřebované elektrické množství coulometrem C. zhotoveným z kádinky o obsahu 1 *l* a dvou silných měděných plechů – anod spojených měděnými můstky. Katodou je

tenký měděný plech, jehož hmotnost nesmí překročit dovolené zatížení analytických vah (200 *g*). Obě elektrody jsou zavěšeny na plastová destičce přikrývající kádinku. Rovnoběžnost elektrod, která zaručuje stejnou proudovou hustotu po celé ploše mezi elektrodami, je zajištěna distanční podložkou na katodě se zářezy pro anody. Je zhotovena z plexiskla. K držákům elektrod jsou přišroubovány svorky pro přívod stejnosměrného proudu.

Coulometr se plní roztokem připraveným rozpuštěním 150 *g* $CuSO_4$. $5H_2O$, 50 *g* (27 *ml*) 96 % H_2SO_4 a 50 ml ethanolu v destilované vodě a doplněním na objem 1 *l*. Do coulometru se nalije roztoku tolik, aby byly elektrody asi 5 mm pod hladinou elektrolytu. Katoda musí být před měřením elektrického množství pečlivě vyčištěna (např. dočasným zapojením jako anoda) a zvážena. Protože při měření nesmí být překročena proudová hustota v mezích 0,002 *A* až 0,02 A/cm^2, musí mít katoda potřebný povrch pro spolehlivé měření při požadovaném proudovém zatížení. Např. pro zatížení 1 *A* musí mít oboustranný povrch katody minimální plochu $S = 1\ A\ /(\ 0{,}02\ A\ cm^{-2})$ = 50 cm^2 a ne větší než 500 cm^2. Doporučuje se musí změřit rozměry katody a vypočítat meze proudového zatížení podle rov.10, které nesmíme překročit, má-li coulometr měřit správně.

Postup při měření

Nejprve připravíme potřebné roztoky:

- asi 1400 ml elektrolytu s koncentrací 5 % až 10 % NaCl nebo KCl (podle zadání) pro elektrolýzu,
- odměrný roztok thiosíranu s přibližnou koncentrací 0,05 $mol\ l^{-1}$,
- roztok bromičnanu nebo jodičnanu draselného ke standardizaci odměrného roztoku,
- roztok škrobového mazu,
- měďnatý roztok pro naplnění coulometru

Příprava roztoků pro kvantitativní stanovení chlornanového aniontu je uvedena na konci textu.

Změříme rozměry činného povrchu katody coulometru, vypočteme její plochu a zkontrolujeme proudovou hustotu pro předpokládané proudové zatížení 1 *A* až 1,5 *A*. Proudová hustota by měla být ve shora uvedených mezích (0,02 *A* až 0,002 *A*). Pak katodu zvážíme na analytických vahách a vložíme ji do držáku elektrod. Naplníme coulometr (kádinka o obsahu 1 *l*) 800 *ml* měďnatého roztoku, ponoříme do něj elektrody a zapojíme jej do obvodu podle schematu obr.2.

Do dvou elektrolyzérů (kádinek o objemu 1 *l*) nalijeme po 700 *ml* elektrolytu a sestavíme obvody pro vlastní elektrolýzu (s coulometrem) a pro měření rozkladného napětí (bez coulometru). Jezdec potenciometru posuneme ke svorce, na kterou je připojen záporný pól zdroje napětí. Zkontrolujeme stav nabití baterií měřicích přístrojů. Nastavíme rozsah ampérmetru na 10 *A*, voltmetru na 10 *V*.

Nejprve uvedeme do chodu vlastní elektrolýzu. Zapneme míchání, zdroj stejnosměrného proudu, ampérmetr a voltmetr, rychle nastavíme potenciometrem napětí na elektrolyzéru tak, aby jím procházel zadaný nebo podle zadání vypočtený proud (minimálně 1 *A*) a odečteme čas zahájení elektrolýzy a napětí, které udržujeme během elektrolýzy na konstantní hodnotě. Měření proudu má pouze kontrolní význam. Správné spotřebované elektrické množství vypočteme z přírůstku hmotnosti katody coulometru a velikost proudu ze spotřebovaného elektrického množství a doby elektrolýzy.

Během vlastní elektrolýzy využijeme čas (0,5 *hod* až 1 *hod*.) ke změření rozkladného napětí a stanovení koncentrace odměrného roztoku thiosíranu.

V elektrolyzéru pro měření rozkladného napětí uvedeme do chodu míchačku, zapneme zdroj napětí, ampérmetr a voltmetr a pomalým posunem jezdce potenciometru zvyšujeme postupně napětí počínaje hodnotou 1 *V* po 0,2 *V* . Po každém zvýšení počkáme asi 10 *s*, během kterých regulujeme napětí, které má tendenci vzrůstat, na požadovanou hodnotu. Hodnoty napětí a proudu zapisujeme do tabulky. Měření ukončíme po zisku aspoň 5 hodnot ve strmé části lineární závislosti proudu na napětí, maximálně do napětí 5 *V*.

Po změření rozkladného napětí odpojíme elektrody, vyjmeme je z elektrolyzéru a opláchneme vodou (odstranění chlornanu). Pak vylijeme elektrolyt, vypláchneme elektrolyzér vodou, naplníme jej znovu vodou a ponoříme do ní opláchnuté elektrody, aby se odstranil zbytek elektrolytu difúzí z grafitové anody.

Po uplynutí zadané nebo vypočtené doby elektrolýzy (0,5 *h* až 1 *h*) odpojíme coulometr, vyjmeme elektrody z roztoku, vypneme zdroj stejnosměrného proudu a měřicí přístroje. Z držáku elektrod coulometru vytáhneme katodu, opláchneme ji destilovanou vodou, pak ethanolem, usušíme v sušárně, po vychladnutí zvážíme a vypočteme látkové množství vyloučené mědi, které je shodné s teoretickým látkovým množstvím chlornanu vzniklého elektrolýzou.

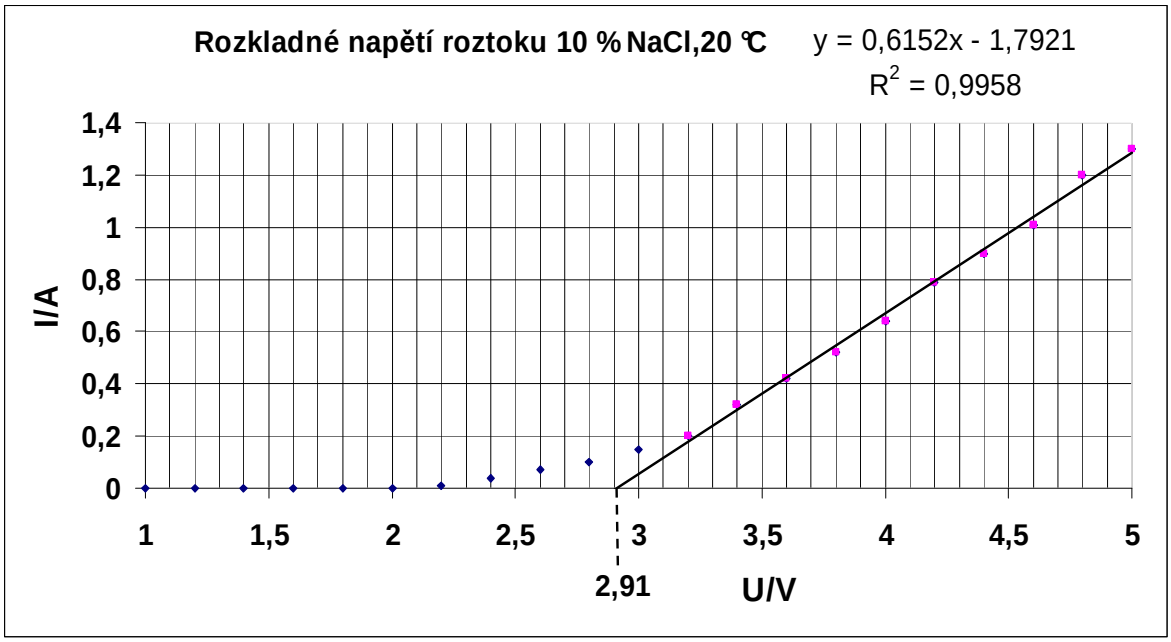
Po zvážení katody ji vložíme znovu do coulometru, zapojíme ji jako anodu a elektrolyzujeme pouze coulometr stejným elektrickým množstvím jaké bylo spotřebováno při elektrolýze. Tím se zmenší její hmotnost na původní hodnotu a zamezíme při opakovaných cvičeních překročení váživosti analytických vah.

Elektrolyt přelijeme do odměrné baňky na 1 *l* , elektrody opláchneme asi 100 *ml* destilované vody do elektrolyzéru, oplach vylijeme do odměrné baňky a nakonec opláchneme také vnitřek elektrolyzéru destilovanou vodou a oplach vylijeme rovněž do odměrné baňky. Obsah odměrné baňky doplníme po značku a důkladně promícháme. Látkové množství chlornanu v elektrolytu stanovíme podle Bunsena. Odpipetujeme alikvotní podíl zásobního roztoku (25, 50 nebo 100 *ml* podle předpokládaného výtěžku) a jodometrickou titrací stanovíme koncentraci chlornanu v zásobním roztoku. Jeho látkové množství v 1 *l* roztoku je skutečným látkovým množstvím vzniklého chlornanu.

Vyhodnocení výsledků měření- příklad:

1) Stanovení praktického rozkladného napětí

Praktické rozkladné napětí U_p bylo vypočteno z regresní rovnice uvedené na grafu závislosti proudu na napětí:



2) Výpočet napěťové účinnosti η_U^0 vzhledem ke standardnímu rozkladnému napětí U^0

Vlastní elektrolýza probíhala při svorkovém napětí 3,5 *V*. Podle rov.(2) je $U^0 = 1{,}718\ V$ a napěťová účinnost podle rov.(8)

$$\eta_U^0 = U^0 / U = 1{,}718\ V / 3{,}50\ V = 0{,}491$$

3) Výpočet napěťové účinnosti $\eta_{U,t}$ vzhledem k teoretickému rozkladnému napětí při aktuální aktivitě iontů elektrolytu a standardní teplotě

Podle rov(6) je $U_t = 1{,}657\ V$ a účinnost

$$\eta_{U,t} = U_t / U = 1{,}657\ V / 3{,}50\ V = 0{,}477$$

4) Praktické provedení elektrolýzy a výpočet proudové účinnosti η_I

Maximální proudové zatížení elektrolyzéru závislé na maximální proudové hustotě v coulometru vypočteme podle rov.(10). Protože rozměry ponořené části katody byly 9,5 *cm* x 8,5 *cm* je maximální proudové zatížení

$$I_{\max} = 2 \cdot 9{,}5\ cm \cdot 8{,}5\ cm \cdot 0{,}02\ A cm^{-2} = 3{,}23 A \text{ a } I_{\min} = 0{,}323\ A$$

Požadavek na správné měření spotřebovaného elektrického množství byl splněn, protože elektrolýza probíhala při proudovém zatížení 1,0 *A*. Přírůstek hmotnosti katody po skončení elektrolýzy byl 0,6265 g.

Z elektrolytu zředěného v odměrné baňce na 1 *l* bylo odpipetováno 50 *ml* a ztitrováno podle níže uvedeného návodu 0,0494 M roztokem thiosíranu při průměrné spotřebě 18,0 ml

Podle rov.(13) je proudová účinnost elektrolýzy

$$\eta_I = \frac{0{,}5 \cdot 0{,}0494\, mol\, l^{-1} \cdot 17{,}8 \cdot 10^{-3} l \cdot 1000\, ml \cdot 63{,}55\, g\, mol^{-1}}{50\, ml \cdot\ 0{,}6265\, g} = 0{,}892$$

5) Proudový výtěžek chlornanu m_I

Při spotřebě elektrického množství podle rov.(15)

$$I\tau = \frac{2 \cdot\ 96\,485\, As\ mol^{-1} \cdot 0{,}6265\ g}{63{,}55\, g\, mol^{-1}} = 1\,902\, As$$

je podle rov.(16)

$$m_{I,ClO^-} = \frac{0{,}5 \cdot 0{,}0494\ mol\, l^{-1} \cdot 17{,}8 \cdot 10^{-3}\, l \cdot 1000\, ml \cdot 51{,}45\, g\, mol^{-1}}{50 ml} \cdot$$

$$\cdot \frac{3600\ s\, h^{-1}}{1902\ As} = 0{,}856\, g\, ClO^- / (Ah)$$

6) Energetický výtěžek chlornanu m_W

je podle rov.(17)

$$m_W = \frac{0{,}856\,g\ ClO^-\,(Ah)^{-1}}{3{,}5\,V} \cdot 1000\,W \cdot (kW)^{-1} = 0{,}245\,kg\ (kW\,h)^{-1}$$

7) Energetickou účinnost elektrolýzy η_W při aktuálním pracovním režimu

vypočteme podle rov.(18)

$$\eta_W = \eta_{U,t}\,\eta_I = 0{,}477 \cdot 0{,}892 = 0{,}425$$

Diskuse výsledků:

Napěťová účinnost elektrolýzy je poměrně nízká. je způsobena omezenou volbou elektrod (přepětí) a poměrně tlustou vrstvou elektrolytu mezi nimi. Paradoxní jsou i potenciály chlornanových elektrod. Skutečný potenciál je nižší, protože skutečná aktivita chlornanových iontů zdaleka nedosahuje standardní (jednotkové) aktivity. Nižší proudová účinnost je v souladu s důvody uvedenými v teoretickém úvodu.

Příloha:

Stanovení chlornanu podle Bunsena (aktivního chloru)

Obsah elektrolyzéru přelijeme kvantitativně (včetně oplachu elektrod a vnitřního povrchu elektrolyzéru) do odměrné baňky o obsahu 1 *l*, promícháme, doplníme po značku a opět promícháme. Podle doby elektrolýzy a proudu odpipetujeme 25 ml nebo 50 *ml* nebo 100 *ml* zásobního roztoku do tří jodových baněk o obsahu 500 *ml*, přidáme asi 2 g KI a asi 10 *ml* roztoku 4M roztoku HCl, ihned zazátkujeme a necháme ve tmě reagovat asi 5 min. Po opláchnutí zátky 1 % roztokem KI titrujeme 0,05 M odměrným roztokem thiosíranu do slabě žlutého a po přidání škrobového mazu do odbarvení modrého roztoku. Množství chlornanu vypočteme podle shora uvedeného vzorce.

Přibližně 0,05 M roztok $Na_2S_2O_3$ připravíme rozpuštěním 12,5 g $Na_2S_2O_3.5H_2O$ a 0,5 g Na_2CO_3 ve vodě a doplněním na objem 1 l.

Standardizace odměrného roztoku thiosíranu a) na $KBrO_3$, b) na KIO_3

a) Odvážíme z diference asi 0,35 g $KBrO_3$ přesně na 4 desetinná místa, rozpustíme v destilované vodě, roztok kvantitativně nalijeme do odměrné baňky o obsahu 250 ml, doplníme destilovanou vodou po rysku při 20 °C a důkladně promícháme.

Do titrační baňky o obsahu 500 ml odpipetujeme 25 ml roztoku bromičnanu, přidáme 2g KI, 5 ml 4M roztoku HCl nebo 5 ml 2M roztoku H_2SO_4 a zředíme 200 ml destilované vody. Titrujeme 0,05M

odměrným roztokem $Na_2S_2O_3$ do slabě žlutého zbarvení. Přidáme 10 ml roztoku škrobu a dotitrujeme z modrého zbarvení do odbarvení.

Standardizovat můžeme i na přímé navážky asi 0,03 až 0,04 g $KBrO_3$.

b) Odvážíme z diference asi 0,45 g KIO_3 přesně na 4 desetinná místa a připravíme zásobní roztok jak je popsáno v odst a).

Do jodové titrační baňky odpipetujeme 25 ml zásobního roztoku jodičnanu, přidáme 5 ml 4M roztoku HCl nebo 5 ml 2M roztoku H_2SO_4, baňku uzavřeme zabroušenou zátkou a necháme 5 min. stát. Pak zátku opláchneme 1 % roztokem KI a titrujeme odměrným roztokem thiosíranu jak je popsáno v odst.a).

Standardizovat můžeme i na přímé navážky asi 0,04 až 0,05 g KIO_3.

Příprava škrobového roztoku

1 g rozpustného škrobu se rozmíchá v kádince asi v 5 ml destilované vody a přelije za stálého míchání asi 250 ml vroucí vody a ochladí. Připravuje se vždy čerstvý, jinak by se musel konzervovat asi 2 mg HgI_2.

Kontrolní otázky:

1. Definujte elektrolýzu.
2. Uveďte vzorec pro výpočet rozkladného napětí
3. Napište rovnice elektrodových reakcí a odvoďte vzorce pro výpočet potenciálů elektrod při elektrolýze roztoků alkalických chloridů v míchaných elektrolyzérech za vzniku chlornanu.
4. Uveďte faktory ovlivňující rozkladné napětí vyplývající z Nernstovy rovnice pro výpočet elektrodových potenciálů.
5. Uveďte faktory ovlivňující rozkladné napětí nevyplývající z Nernstovy rovnice.
6. Uveďte zákony, které definují výtěžky elektrodových produktů a napište jejich matematickou formulaci.
7. Uveďte definici proudového výtěžku a odvoďte vzorec pro jeho výpočet.
8. Odvoďte vzorec pro výpočet energetického výtěžku.
9. Odvoďte vzorce pro výpočet výtěžků elektrodových produktů elektrolýzy alkalických chloridů a) v nemíchaných, b) v míchaných elektrolyzérech.z přírůstku hmotnosti katody coulometru.
10. Nakreslete schéma zapojení elektrolyzéru s coulometrem.
11. Nakreslete předpokládaný průběh závislosti proudu na napětí při elektrolýze a vysvětlete jej.

12. Vysvětlete výpočet výtěžek chlornanu při elektrolýze ze spotřeby odměrného roztoku thiosíranu.

13, Proč se elktrolyzují neutrální a ne kyselé nebo zásadité roztoky alkalických chloridů. Které reakce a proč by mohly probíhat v roztoku a na elektrodách?

14. Vypočtěte standardní vylučovací potenciály chloru, chlornanu a kyslíku a zdůvodněte případné anomálie při reálné elektrolýze.