

M U N I
S C I

Elektrogravimetrie, coulometrie

Jiří Urban

5. týden

- Elektrogravimetrie, coulometrie - základní definice a pojmy. Polarizační křivky, vylučovací proud, Faradayův proud. Elektrolýza při konstantním potenciálu a při konstantní intenzitě proudu. Elektrolytické dělení kovů, stanovení mědi a stříbra. Výpočty oblastí vylučovacích potenciálů a kvantitativnosti vyloučení kovu, příklady stanovení. Coulometrie při konstantním potenciálu, coulometrie při konstantním proudu. Coulometrické titrace (absolutní titrační metody).

Elektrogravimetrie

- Sledujeme závislost elektrického napětí, vloženého na elektrody, a proudu tekoucího vzniklým článkem

Ohmův zákon

$$I = \frac{U_v}{R}$$

$$I = \frac{(U_v - U_p)}{R}$$

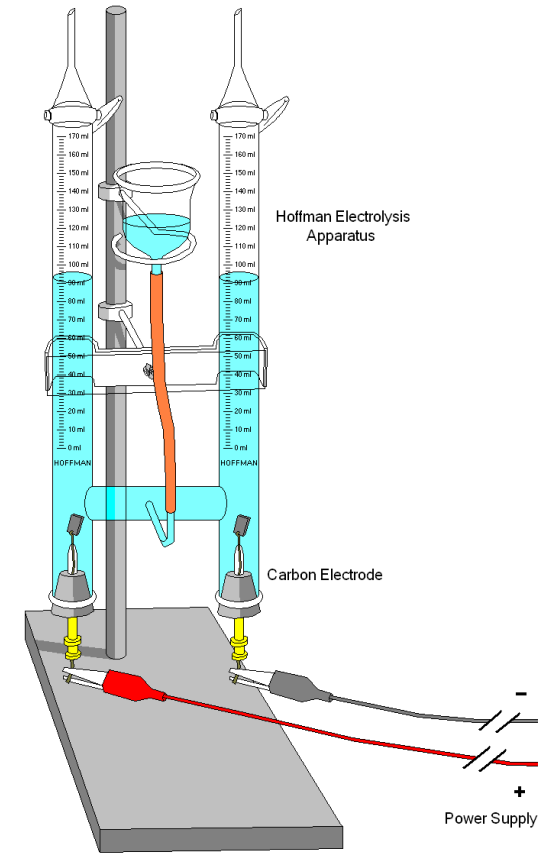
$$U_v \approx U_p$$

U_v – vložené napětí
 U_p – polarizační napětí

Platí pro nízké hodnoty
proudu a odporu

Elektrolýza

- Chemická reakce, která by neproběhla nebýt externí elektrické energie
- $U_v > U_p \Rightarrow$ oxidace na anodě, redukce na katodě
- Elektrolýza roztoku kuchyňské soli (výroba NaOH)
- Elektrolýza vody (u záporné elektrody se vylučuje vodík, u kladné elektrody kyslík)
- Galvanické poměďování (kladná elektroda musí být z mědi, zápornou elektrodu tvoří vodivý předmět, který má být pokovován)



Faradayovy zákony elektrolýzy

- **1. Faradayův zákon:** Hmotnost látky vyloučené na elektrodě závisí přímo úměrně na elektrickém proudu, procházejícím elektrolytem, a na čase, po který elektrický proud procházel.
- **2. Faradayův zákon:** Látková množství vyloučená stejným nábojem jsou pro všechny látky chemicky ekvivalentní, neboli elektrochemický ekvivalent závisí přímo úměrně na molární hmotnosti látky.

- Massachusettský technologický institut
- Massachusetts Institute of Technology
- 76 laureátů Nobelovy ceny
- Agregované výnosy společností
založených lidmi z prostředí s MIT by
tvořily 24. největší ekonomiku na světě



Faradayův zákon

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$Q = I \cdot t$$

m – hmotnost látky, g

M – molární hmotnost, g/mol

I – proud, A

t – čas, s

z – počet přenesených elektronů

F – Faradayova konstanta, 96 485 C·mol⁻¹

Q – náboj účastnící se reakce, C

Rozkladné napětí

- Rozkladné napětí je minimální vnější napětí, které je třeba vložit na elektrody, aby došlo ke zřetelnému rozkladu elektrolytu

$$U_r = U_p + IR$$

- Polarizační elektrické napětí se rovná rozdílu polarizačních potenciálů anody a katody

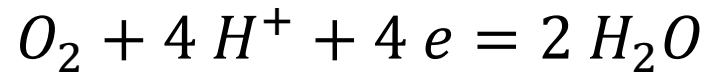
$$U_p = E_{pa} - E_{pk}$$

- Potenciál polarizované elektrody $E_p = E + \eta$ kde η je přepětí, takže

$$U_r = E_a + \eta_a - E_k - \eta_k$$

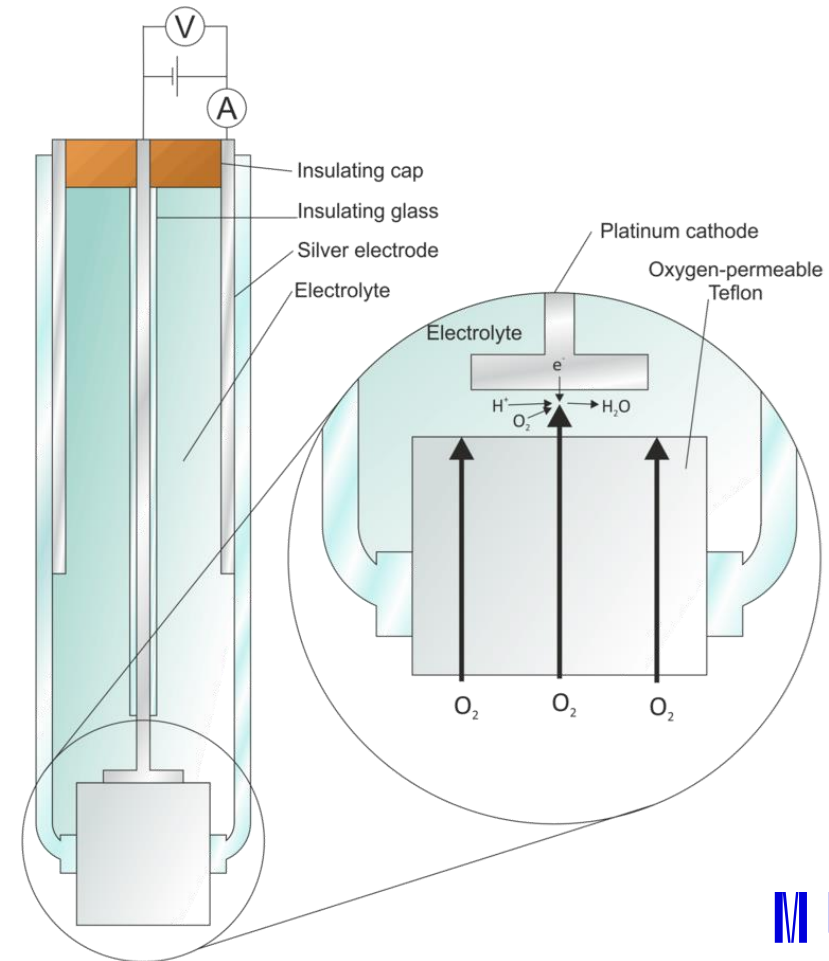
Clarkova kyslíková elektroda

- Stanovení koncentrace kyslíku v roztoku pomocí katalytického povrchu platiny skrz polopropustnou membránu

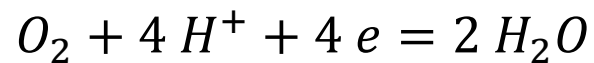


$$E_a = E^0 + \left(\frac{0.0592}{4} \right) \log(p_{O_2} a_{H^+}^4)$$

- Monitorování koncentrace glukózy



- Vypočítejte přibližnou hodnotu rozkladného napětí 1 M roztoku chloristanu měďnatého **a)** v 1 M HClO_4 , b) v roztoku tlumiče o pH 4, za předpokladu rovnosti aktivit i koncentrací. Přepětí mědi na platině je nulové. Anodické přepětí kyslíku je 0.42 V, $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $p_b = 104\,520\text{ Pa}$, tenze vodních par je 3 200 Pa. $E^0_{\text{O}_2} = 1.229$, $E^0_{\text{Cu}^{2+}} = 0.337$



$$E_a = E^0 + \left(\frac{0.0592}{4} \right) \log(p_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4)$$

- Vypočítejte přibližnou hodnotu rozkladného napětí 1 M roztoku chloristanu měďnatého **a)** v 1 M HClO_4 , b) v roztoku tlumiče o pH 4, za předpokladu rovnosti aktivit i koncentrací. Přepětí mědi na platině je nulové. Anodické přepětí kyslíku je 0.42 V, $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $p_b = 104\,520\text{ Pa}$, tenze vodních par je $3\,200\text{ Pa}$. $E^0_{\text{O}_2} = 1.229$, $E^0_{\text{Cu}^{2+}} = 0.337$

a) Anoda $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$ $E_a = E^0 + \left(\frac{0.0592}{4}\right) \log(p_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4)$

$$E_a = 1.229 + \left(\frac{0.0592}{4}\right) \log\left(\left(\frac{104\,520 - 3\,200}{101\,325}\right) \cdot 1^4\right) = 1.23\text{ V}$$

Katoda $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$

$$E_k = E^0 + \frac{0.0592}{z} \log[\text{Cu}^{2+}] = 0.337 + \frac{0.0592}{2} \log 1 = 0.337\text{ V}$$

$$U_r = E_a + \eta_a - E_k - \eta_k = 1.23 + 0.42 - 0.34 - 0 = 1.31\text{ V}$$

Elektrolytické dělení kovů

- V roztoku jsou přítomny dva kovy, **Kov 1** a **Kov 2**, z nichž se má vyloučit pouze **Kov 1**
- Elektroda z **Kovu 1** má kladnější polarizační potenciál
- Potřebujeme, aby koncentrace **Kovu 1** byla na konci elektrolýzy zanedbatelně malá vzhledem k počáteční koncentraci c_1 (**Kov 2** se nesmí vylučovat)
- V případě, že se **Kov 1** vyloučí z 99.99 % platí $\frac{(100 - 99.99)c_1}{100} = c_1 \cdot 10^{-4}$ a potenciál se posune k negativnější hodnotě.
- Pro potenciál pracovní elektrody, E ($t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) musí být splněno:

$$E \leq E_1^0 + \left(\frac{0.0592}{z_1} \right) \log c_1 \cdot 10^{-4}$$

$$E \geq E_2^0 + \left(\frac{0.0592}{z_2} \right) \log c_2$$

- Z roztoku obsahujícího 0.1 M Ag^+ a 0.1 M Cu^{2+} má být elektrolyticky odděleno stříbro. a) Jaký je rovnovážný potenciál stříbrné elektrody na počátku (E_1) a na konci elektrolýzy (E_2), provedené z 99.99 %?
b) V jakých mezích je nutno udržovat potenciál katody, aby nedošlo k vyloučení mědi? $E^0_{\text{Ag}^+} = 0.799$, $E^0_{\text{Cu}^{2+}} = 0.337$

- Z roztoku obsahujícího 0.1 M Ag^+ a 0.1 M Cu^{2+} má být elektrolyticky odděleno stříbro. a) Jaký je rovnovážný potenciál stříbrné elektrody na počátku (E_1) a na konci elektrolýzy (E_2), provedené z 99.99 %? b) V jakých mezích je nutno udržovat potenciál katody, aby nedošlo k vyloučení mědi? $E^0_{\text{Ag}^+} = 0.799$, $E^0_{\text{Cu}^{2+}} = 0.337$

a) Začátek elektrolýzy

$$E_1 = E^0 + \frac{0.0592}{z} \log[\text{Ag}^+] = 0.799 + \frac{0.0592}{1} \log 0.1 = 0.740 \text{ V}$$

Konec elektrolýzy

$$E_2 = E^0 + \frac{0.0592}{z} \log(c_1 \cdot 10^{-4}) = 0.799 + \frac{0.0592}{1} \log (0.1 \cdot 10^{-4}) = 0.503 \text{ V}$$

- Na začátku elektrolýzy roztoku je napětí 0.74 V, na jejím konci 0.50 V

Závislost proudu na čase

- Proud je úměrný látkovému množství látky, které zreaguje na elektrodě

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kt}$$

I_t – proud v čase t

I_0 – počáteční proud

t – čas, s

k – koeficient přenosu hmoty, s^{-1}

$$c_t = c_0 \cdot 10^{-kt}$$

$$\log I_t = \log I_0 - kt$$

$$\log \left(\frac{I_0}{I_t} \right) = \log \left(\frac{c_0}{c_t} \right) = kt$$

- Při elektrolýze za konstantního potenciálu pracovní elektrody bylo zjištěno, že proud klesl po 12 minutách na 25 % původní hodnoty I_0 . Vypočítejte dobu potřebnou k tomu, aby elektrolýza proběhla z 90; 99; 99.9 a 99.99 %

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kt}$$

$$c_t = c_0 \cdot 10^{-kt}$$

$$\log I_t = \log I_0 - kt$$

$$\log \left(\frac{I_0}{I_t} \right) = \log \left(\frac{c_0}{c_t} \right) = kt$$

- Při elektrolýze za konstantního potenciálu pracovní elektrody bylo zjištěno, že proud klesl po 12 minutách na 25 % původní hodnoty I_0 . Vypočítejte dobu potřebnou k tomu, aby elektrolýza proběhla z 90; 99; 99.9 a 99.99 %

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kt} \quad c_t = c_0 \cdot 10^{-kt} \quad \log I_t = \log I_0 - kt \quad \log \left(\frac{I_0}{I_t} \right) = \log \left(\frac{c_0}{c_t} \right) = kt$$

$$k = \frac{\log \left(\frac{I_0}{I_t} \right)}{t} = \frac{\log \left(\frac{1}{0.25} \right)}{12} = 0.05 \text{ min}^{-1}$$

$$\text{90 \%} \quad t = \frac{\log \left(\frac{I_0}{I_t} \right)}{k} = \frac{\log \left(\frac{100}{10} \right)}{0.05} = 20 \text{ min}$$

$$\text{99 \%} \quad t = \frac{\log \left(\frac{I_0}{I_t} \right)}{k} = \frac{\log \left(\frac{100}{1} \right)}{0.05} = 40 \text{ min}$$

$$\text{99.9 \%} \quad t = \frac{\log \left(\frac{I_0}{I_t} \right)}{k} = \frac{\log \left(\frac{100}{0.1} \right)}{0.05} = 60 \text{ min}$$

$$\text{99.99 \%} \quad t = \frac{\log \left(\frac{I_0}{I_t} \right)}{k} = \frac{\log \left(\frac{100}{0.01} \right)}{0.05} = 80 \text{ min}$$

Čas nutný pro pokles koncentrace o řád $t = \frac{1}{k}$

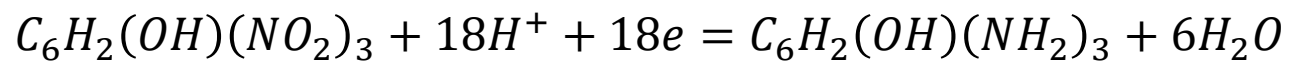
- Do elektrolytické nádoby s rtuťovou katodou obsahující 50 ml 1 M NH_3 a 1M NH_4Cl bylo přidáno 25 ml síranu nikelnatého. Elektrolýza při potenciálu katody -1.2 V (SKE) trvalo tak dlouho, až byl nikl kvantitativně vyloučen. Prošlý náboj byl $Q = 1448 \text{ C}$. Jaká byla původní koncentrace nikelnatých iontů?

- Do elektrolytické nádoby s rtuťovou katodou obsahující 50 ml 1 M NH_3 a 1M NH_4Cl bylo přidáno 25 ml síranu nikelnatého. Elektrolýza při potenciálu katody -1.2 V (SKE) trvalo tak dlouho, až byl nikl kvantitativně vyloučen. Prošlý náboj byl $Q = 1448 \text{ C}$. Jaká byla původní koncentrace nikelnatých iontů?

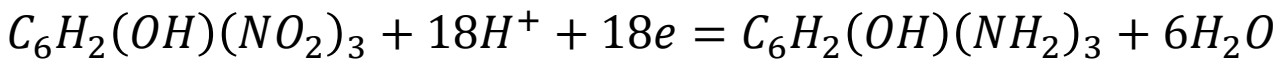
$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} \Rightarrow Q = \frac{m \cdot z \cdot F}{M} = n \cdot z \cdot F = c \cdot V \cdot z \cdot F \Rightarrow c = \frac{Q}{V \cdot z \cdot F} = \frac{1448}{25 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 96\,485} = 0.3 \text{ M}$$

- Původní koncentrace nikelnatých iontů byla 0.3 mol l^{-1}

- Roztok s neznámým obsahem kyseliny pikrové (2,4,6-nitrofenolu) v 1M KCl byl elektrolyzován na rtuťové katodě při potenciálu $E = -0.65 \text{ V}$ (SKE). Elektrolyza proběhla se 100% proudovým výtěžkem, přičemž se kyselina pikrová redukovala na triaminofenol podle uvedené rovnice. Za 100 sekund po zahájení elektrolyzy procházel elektrolyzérem proud 222 mA, za 600 sekund proud 32 mA. Kolik miligramů kyseliny pikrové ($M = 229.1$) bylo původně v roztoku?



– Roztok s neznámým obsahem kyseliny pikrové (2,4,6-nitrofenolu) v 1M KCl byl elektrolyzován na rtuťové katodě při potenciálu $E = -0.65 \text{ V}$ (SKE). Elektrolyza proběhla se 100% proudovým výtěžkem, přičemž se kyselina pikrová redukovala na triaminofenol podle uvedené rovnice. Za 100 sekund po zahájení elektrolyzy procházel elektrolyzérem proud 222 mA, za 600 sekund proud 32 mA. Kolik miligramů kyseliny pikrové ($M = 229.1$) bylo původně v roztoku?



$$\log I_t = \log I_0 - kt$$

$$\log 0.222 = \log I_0 - k \cdot 100$$

$$\log 0.032 = \log I_0 - k \cdot 600 \quad / \cdot (-1)$$

$$\log 0.222 - \log 0.032 = k \cdot 500$$

$$0.8412 = k \cdot 500$$

$$k = 1.68 \cdot 10^{-3} s^{-1} \qquad I_0 = 10^{-0.485} = 0.327 \text{ A}$$

$$\log I_0 = \log I_t + kt = \log 0.222 + 1.68 \cdot 10^{-3} \cdot 100 = -0.485 \text{ A}$$

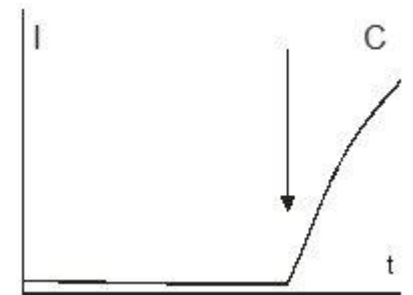
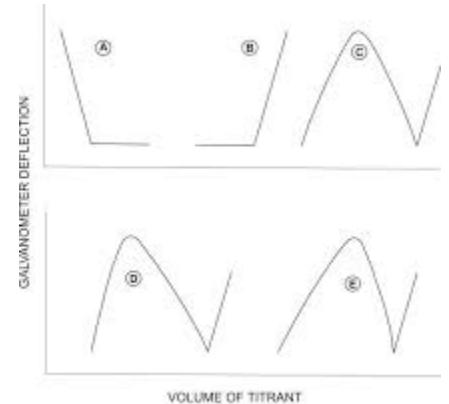
$$Q = \frac{I_0}{2.303 \cdot k} = \frac{0.327}{2.303 \cdot 1.68 \cdot 10^{-3}} = 84.5 \text{ C}$$

– V roztoku bylo 11.1 mg kyseliny pikrové.

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} = \frac{229.1 \cdot 84.5}{18 \cdot 96\,485} = 0.0111 \text{ g} = 11.1 \text{ mg}$$

Coulometrická titrace

- Coulometrická titrace je založena na elektrochemické generaci titračního činidla z elektrolytu konstantním proudem. Elektrodová reakce musí být jednoznačná, tzn. se 100% proudovým výtěžkem. Činidlo se spotřebovává v reakci se stanovovanou látkou.
- Konec titrace lze indikovat vizuálně anebo sledováním časové závislosti na fyzikální veličině.
- Elektrolýzou roztoku KI se na anodě generuje jod, ten reaguje se stanovovanou látkou. Koncentrace I_2 je až do ekvivalence prakticky nulová, po ekvivalenci stoupá koncentrace I_2 a tím vzrůstá i proud.



Coulometrická titrace

Ověření funkce přístroje (zjištění hodnoty procházejícího proudu)

- 0.0499 g As_2O_3 bylo rozpuštěno v 10 ml 1 M NaOH a následně doplněno vodou po rysku 100 ml odměrné baňky. 2 ml tohoto roztoku byly coulometricky analyzovány iodem vznikajícím z roztoku 1 M KI.
- Zjistěte, jaký proud prochází coulometrem při stanovení As_2O_3 .

Coulometrická titrace

Ověření funkce přístroje (zjištění hodnoty procházejícího proudu)

- 0.0499 g As_2O_3 bylo rozpuštěno v 10 ml 1 M NaOH a následně doplněno vodou po rysku 100 ml odměrné baňky. 2 ml tohoto roztoku byly coulometricky analyzovány iodem vznikajícím z roztoku 1 M KI.
- Zjistěte, jaký proud prochází coulometrem při stanovení As_2O_3 .



Coulometrická titrace

Ověření funkce přístroje (zjištění hodnoty procházejícího proudu)

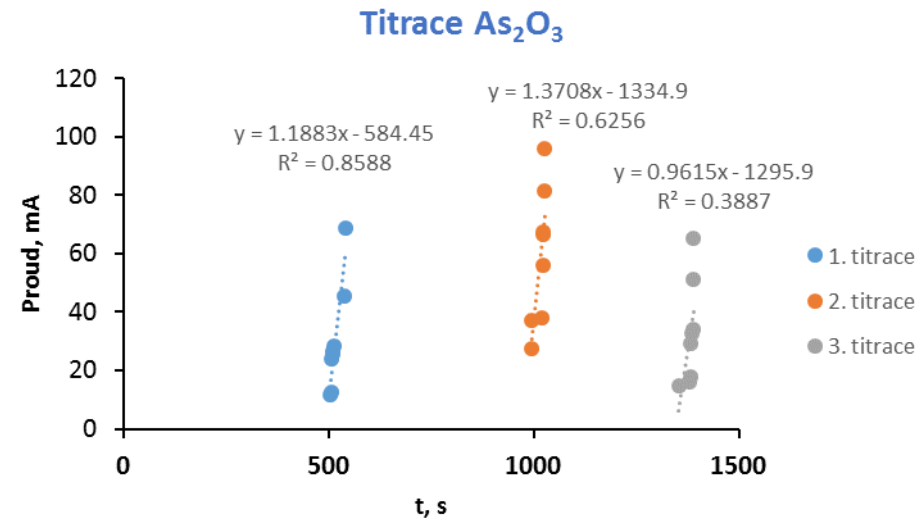
– Z titračních křivek byl zjištěn čas poskytující 100% proudový výtěžek.

– $t_1 = 491.8 \text{ s}$

– $t_2 = 482.0 \text{ s}$

– $t_3 = 374.0 \text{ s}$

– $t = 486.9 \text{ s}$



$$M_{\text{As}_2\text{O}_3} = 197.82 \text{ g/mol}$$

Coulometrická titrace

Ověření funkce přístroje (zjištění hodnoty procházejícího proudu)

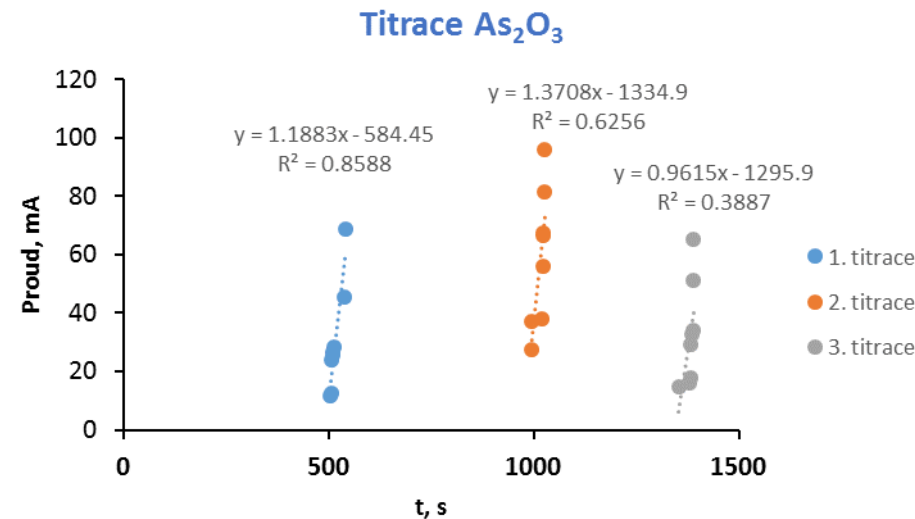
– Z titračních křivek byl zjištěn čas poskytující 100% proudový výtěžek.

– $t_1 = 491.8 \text{ s}$

– $t_2 = 482.0 \text{ s}$

– $t_3 = 374.0 \text{ s}$

– $t = 486.9 \text{ s}$



$$m = \frac{0.0499}{100} \cdot 2 = 0.000998 \text{ g/2ml}$$

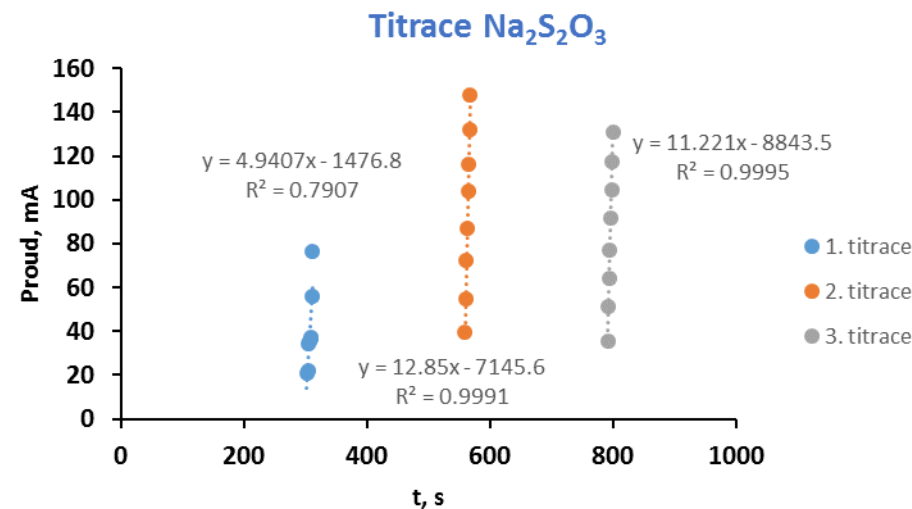
$$M_{\text{As}_2\text{O}_3} = 197.82 \text{ g/mol}$$

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \Rightarrow I = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot t} = \frac{0.000998 \cdot 4 \cdot 96\,485}{197.82 \cdot 486.9} = 4.00 \text{ mA}$$

Coulometrická titrace

Stanovení koncentrace thiosíranu sodného

- $t_1 = 298.9 \text{ s}$
- $t_2 = 257.2 \text{ s}$
- $t_3 = 232.0 \text{ s}$
- $t = 262.7 \text{ s}$

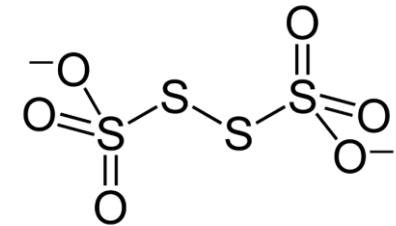
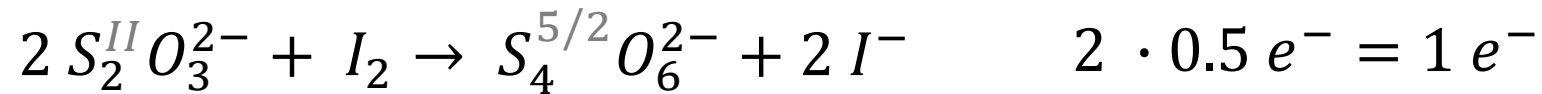


Z roztoku thiosíranu ($V = 50 \text{ ml}$) byly pipetovány 2 ml ke coulometrické analýze. Zjistěte koncentraci thiosíranu v původním roztoku.

$$M_{\text{thiosíranu}} = 158.11 \text{ g/mol}$$

Coulometrická titrace

Stanovení koncentrace thiosíranu sodného

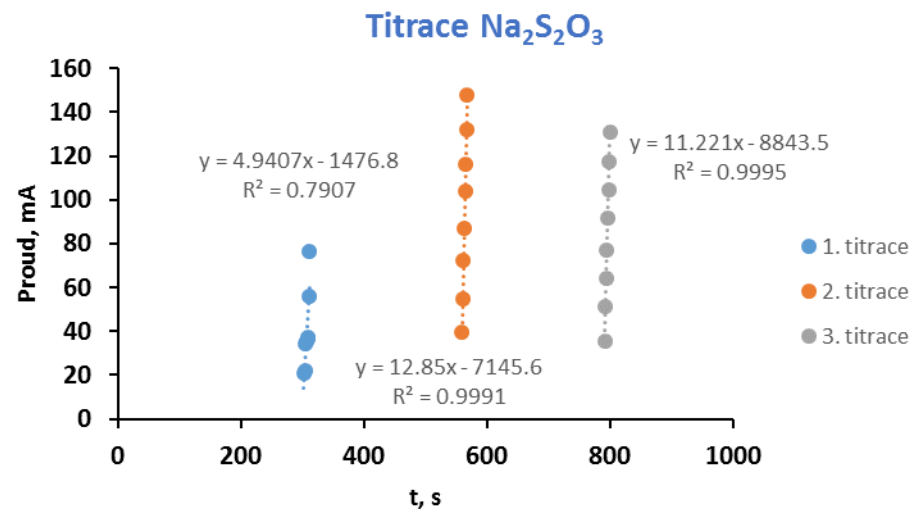


– $t_1 = 298.9 \text{ s}$

– $t_2 = 257.2 \text{ s}$

– $t_3 = 232.0 \text{ s}$

– $t = 262.7 \text{ s}$

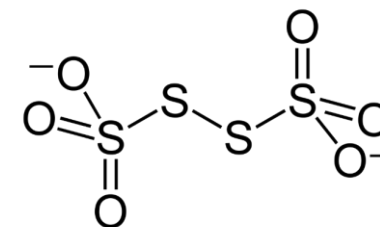
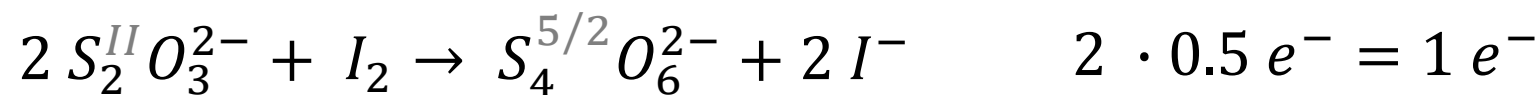


Z roztoku thiosíranu ($V = 50 \text{ ml}$) byly pipetovány 2 ml ke coulometrické analýze. Zjistěte koncentraci thiosíranu v původním roztoku.

$$M_{\text{thiosíranu}} = 158.11 \text{ g/mol}$$

Coulometrická titrace

Stanovení koncentrace thiosíranu sodného

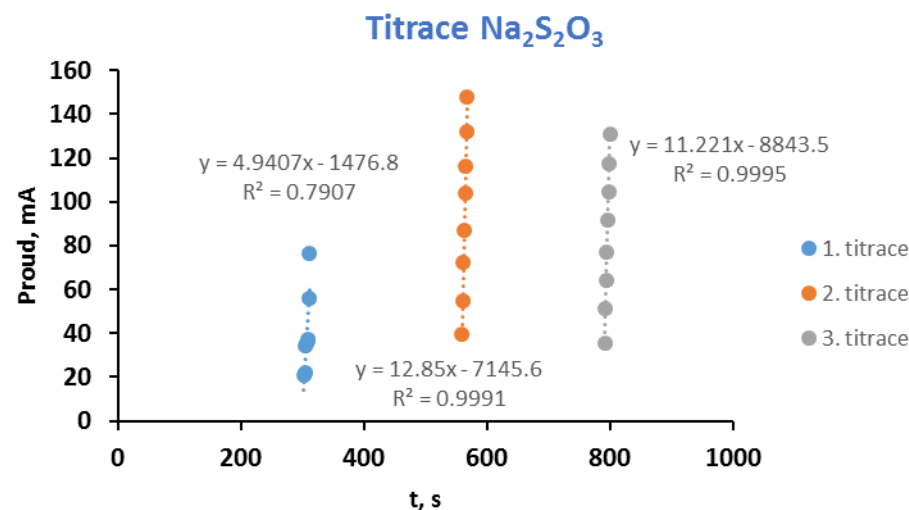


– $t_1 = 298.9 \text{ s}$

– $t_2 = 257.2 \text{ s}$

– $t_3 = 232.0 \text{ s}$

– $t = 262.7 \text{ s}$



Z roztoku thiosíranu ($V = 50 \text{ ml}$) byly pipetovány 2 ml ke coulometrické analýze. Zjistěte koncentraci thiosíranu v původním roztoku.

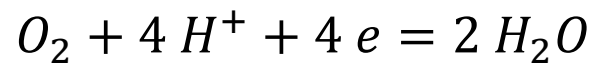
$$M_{\text{thiosíranu}} = 158.11 \text{ g/mol}$$

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{158.11 \cdot 0.004 \cdot 262.7}{1 \cdot 96485} \cdot \frac{50}{2} = 43.05 \text{ mg } Na_2S_4O_6$$

M U N I
S C I

Další příklady

- Vypočítejte přibližnou hodnotu rozkladného napětí 1 M roztoku chloristanu měďnatého a) v 1 M HClO_4 , b) v roztoku tlumiče o pH 4, za předpokladu rovnosti aktivit i koncentrací. Přepětí mědi na platině je nulové. Anodické přepětí kyslíku je 0.42 V, $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $p_b = 104\,520\text{ Pa}$, tenze vodních par je 3 200 Pa. $E^0_{\text{O}_2} = 1.229$, $E^0_{\text{Cu}^{2+}} = 0.337$



$$E_a = E^0 + \left(\frac{0.0592}{4} \right) \log(p_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4)$$

- Vypočítejte přibližnou hodnotu rozkladného napětí 1 M roztoku chloristanu měďnatého a) v 1 M HClO_4 , **b)** v roztoku tlumiče o pH 4, za předpokladu rovnosti aktivit i koncentrací. Přepětí mědi na platině je nulové. Anodické přepětí kyslíku je 0.42 V, $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $p_b = 104\,520\text{ Pa}$, tenze vodních par je $3\,200\text{ Pa}$. $E^0_{\text{O}_2} = 1.229$, $E^0_{\text{Cu}^{2+}} = 0.337$

b) Anoda $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$ $E_a = E^0 + \left(\frac{0.0592}{4}\right) \log(p_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4)$

$$E_a = 1.229 + \left(\frac{0.0592}{4}\right) \log\left(\left(\frac{104\,520 - 3\,200}{101\,325}\right) \cdot (10^{-4})^4\right) = 0.99\text{ V} \quad -\log[\text{H}^+] = 4 \Rightarrow [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-4}$$

Katoda $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$

$$E_k = E^0 + \frac{0.0592}{z} \log[\text{Cu}^{2+}] = 0.337 + \frac{0.0592}{2} \log 1 = 0.337\text{ V}$$

$$U_r = E_a + \eta_a - E_k - \eta_k = 0.99 + 0.42 - 0.34 - 0 = 1.07\text{ V}$$

- Z roztoku obsahujícího 0.1 M Ag^+ a 0.1 M Cu^{2+} má být elektrolyticky odděleno stříbro. a) Jaký je rovnovážný potenciál stříbrné elektrody na počátku (E_1) a na konci elektrolýzy (E_2), provedené z 99.99 %?
b) V jakých mezích je nutno udržovat potenciál katody, aby nedošlo k vyloučení mědi? $E^0_{\text{Ag}^+} = 0.799$, $E^0_{\text{Cu}^{2+}} = 0.337$

- Z roztoku obsahujícího 0.1 M Ag^+ a 0.1 M Cu^{2+} má být elektrolyticky odděleno stříbro. a) Jaký je rovnovážný potenciál stříbrné elektrody na počátku (E_1) a na konci elektrolýzy (E_2), provedené z 99.99 %?
b) V jakých mezích je nutno udržovat potenciál katody, aby nedošlo k vyloučení mědi? $E^0_{\text{Ag}^+} = 0.799$, $E^0_{\text{Cu}^{2+}} = 0.337$

b)

$$E \geq E_2^0 + \left(\frac{0.0592}{z_2} \right) \log c_2 \quad \longleftrightarrow \quad E \leq E_1^0 + \left(\frac{0.0592}{z_1} \right) \log c_1 \cdot 10^{-4}$$

$$E_{\text{Cu}} = 0.337 + \frac{0.0592}{2} \log (0.1) = 0.307 \text{ V} \quad \text{Aby se nezačala vylučovat měď}$$

$$E_{\text{Ag}} = 0.799 + \frac{0.0592}{1} \log (0.1 \cdot 10^{-4}) = 0.503 \text{ V} \quad 99.99 \% \text{ stříbra vyloučeno}$$

- Potenciál katody je nutno udržovat v rozmezí 0.31 – 0.50 V

- Při elektrolýze chloridu olovnatého v 0.5 M KCl jako základním elektrolytu na rtuťové elektrodě, udržované na konstantním potenciálu $E_k = -0.5 \text{ V}$ (SKE), byly změřeny tyto proudy na počátku elektrolýzy pro uvedené koncentrace olovnatých iontů. Byl zjištěn koeficient přenosu hmoty $k = 0.037 \text{ min}^{-1}$. Vypočtete, za jakou dobu proběhne redukce z 99 % a jaký proud za tohoto stavu protéká článkem. Je doba elektrolýzy závislá na původní koncentraci olovnatých iontů?

$c, \text{ M}$	0.002	0.005	0.01
$I_0, \text{ mA}$	56	151	251

- Při elektrolýze chloridu olovnatého v 0.5 M KCl jako základním elektrolytu na rtuťové elektrodě, udržované na konstantním potenciálu $E_k = -0.5 \text{ V}$ (SKE), byly změřeny tyto proudy na počátku elektrolýzy pro uvedené koncentrace olovnatých iontů. Byl zjištěn koeficient přenosu hmoty $k = 0.037 \text{ min}^{-1}$. Vypočtete, za jakou dobu proběhne redukce z 99 % a jaký proud za tohoto stavu protéká článkem. Je doba elektrolýzy závislá na původní koncentraci olovnatých iontů?

c, M	0.002	0.005	0.01
I_0, mA	56	151	251

$$t = \frac{\log\left(\frac{I_0}{I_t}\right)}{k} = \frac{\log\left(\frac{100}{1}\right)}{0.037} = 54 \text{ min}$$

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kt} = 56 \cdot 10^{-0.037 \cdot 54} = 0.56 \text{ mA}$$

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kt} = 151 \cdot 10^{-0.037 \cdot 54} = 1.52 \text{ mA}$$

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kt} = 251 \cdot 10^{-0.037 \cdot 54} = 2.52 \text{ mA}$$

Doba elektrolýzy není závislá na původní koncentraci olovnatých iontů.

- Roztok dusičnanu měďnatého byl elektrolyzován proudem 1.00 A po dobu 20 minut. Na katodě se vyloučilo 0.3 g mědi a na anodě 69.2 cm³ kyslíku po přepočtu na normální podmínky. Jaký je proudový výtěžek katodové a anodové reakce?

$$\text{Proudový výtěžek} = \frac{Q_{reakce}}{Q_{celkový}}$$

- Roztok dusičnanu měďnatého byl elektrolyzován proudem 1.00 A po dobu 20 minut. Na katodě se vyloučilo 0.3 g mědi a na anodě 69.2 cm³ kyslíku po přepočtu na normální podmínky. Jaký je proudový výtěžek katodové a anodové reakce?

$$\text{Proudový výtěžek} = \frac{Q_{\text{reakce}}}{Q_{\text{celkový}}}$$

$$Q = I \cdot t = 1 \cdot (20 \cdot 60) = 1200 \text{ C}$$

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} \Rightarrow Q = \frac{m \cdot z \cdot F}{M} = \frac{0.3 \cdot 2 \cdot 96\,485}{63.55} = 911 \text{ C}$$

$$PV_k = \frac{911}{1200} \cdot 100 = 75.9 \%$$

$$Q = \frac{V \cdot z \cdot F}{V_M} = \frac{69.2 \cdot 4 \cdot 96\,485}{22\,400} = 1192 \text{ C} \quad n = \frac{V}{V_M}$$

$$PV_a = \frac{1192}{1200} \cdot 100 = 99.3 \%$$

- Proudový výtěžek katodové reakce je 75.9 % a anodové reakce 99.3 %.

- Vzorek 0.3619 g kyseliny tetrachloropikolinové ($\text{C}_5\text{NCl}_4\text{COOH}$, derivát pyridinu) byl rozpuštěn v destilované vodě, přenesen do odměrné baňky 1000 ml a doplněn na definovaný objem. Množství 10.00 ml vzorku bylo podrobeno úplné elektrolýze na porézní stříbrné katodě, spotřeba náboje činila 5.374 C. Kolik elektronů bylo potřeba na redukci kyseliny? $M_r(\text{C}_5\text{NCl}_4\text{COOH}) = 260.89$

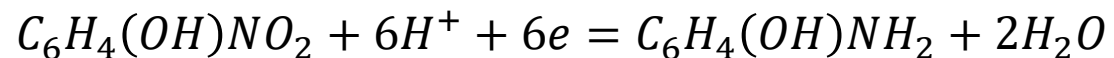
- Vzorek 0.3619 g kyseliny tetrachloropikolinové ($\text{C}_5\text{NCl}_4\text{COOH}$, derivát pyridinu) byl rozpuštěn v destilované vodě, přenesen do odměrné baňky 1000 ml a doplněn na definovaný objem. Množství 10.00 ml vzorku bylo podrobeno úplné elektrolýze na porézní stříbrné katodě, spotřeba náboje činila 5.374 C. Kolik elektronů bylo potřeba na redukci kyseliny? $M_r(\text{C}_5\text{NCl}_4\text{COOH}) = 260.89$

$$m = \frac{0.3619}{1000} \cdot 10 = 3.619 \cdot 10^{-3} \text{ g/10ml}$$

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} \Rightarrow z = \frac{M \cdot Q}{m \cdot F} = \frac{260.89 \cdot 5.374}{3.619 \cdot 10^{-3} \cdot 96\,485} = 4.01$$

- Na redukci kyseliny byly potřeba čtyři elektrony.

- o-nitrofenol byl redukován na Hg-elektrodě na aminofenol při potenciálu -0.5 V (vs. SKE). Po 2 minutách elektrolýzy byl naměřen proud 182 mA, po 10 minutách klesl na 126 mA. Jaké množství o-nitrofenolu bylo v roztoku? $M_r = 139.11$



- o-nitrofenol byl redukován na Hg-elektrodě na aminofenol při potenciálu -0.5 V (vs. SKE). Po 2 minutách elektrolýzy byl naměřen proud 182 mA, po 10 minutách klesl na 126 mA. Jaké množství o-nitrofenolu bylo v roztoku? $M_r = 139.11$

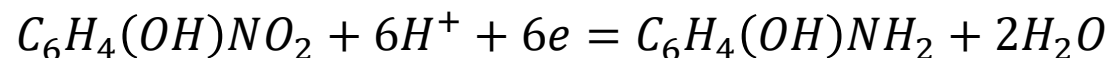
$$\log I_t = \log I_0 - kt$$

$$\log 0.182 = \log I_0 - k \cdot 120$$

$$\log 0.126 = \log I_0 - k \cdot 600 \quad / \cdot (-1)$$

$$\log 0.182 - \log 0.126 = k \cdot (-120 + 600)$$

$$0.1597 = k \cdot 480$$



$$k = 3.33 \cdot 10^{-4} s^{-1}$$

$$\log I_0 = \log 0.182 + 3.33 \cdot 10^{-4} \cdot 120 = -0.7 A$$

$$I_0 = 10^{-0.7} = 0.199 A$$

$$Q = \frac{I_0}{2.303 \cdot k} = \frac{0.199}{2.303 \cdot 3.33 \cdot 10^{-4}} = 260.2 C$$

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} = \frac{139.11 \cdot 260.2}{6 \cdot 96\,485} = 62.5 mg$$

- V roztoku bylo 62.5 mg o-nitrofenolu.