

VÝUKA CHEMIE

ELEKTROLÝZA V JEDNODUCHOM ZARIADENÍ V ŠKOLSKOM LABORATÓRIU

ZUZANA MELICHOVÁ^a, IVETA NAGYOVÁ^a
a JÁN REGULI^b

^a Katedra chémie, Fakulta prírodných vied Univerzity Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica,

^b Katedra chémie, Pedagogická fakulta Trnavskej univerzity, Priemyselná 4, 918 43 Trnava, Slovensko
melichov@fpv.umb.sk

Došlo 17.1.08, prijaté 18.12.08.

Kľúčové slová: elektrolýza, zariadenie na elektrolýzu, elektrolýza vody, elektrolýza halogenidov

Úvod

Ako jeden z problémov prírodovedného vzdelávania sa často uvádza odtrhnutosť obsahu školských predmetov od každodenného života. Tento problém spočíva podľa nás často len v nedostatočnom poukazovaní na aplikácie javov a dejov, ktoré sa preberajú na hodinách chémie a fyziky, v bežnom živote. Jedným z takýchto dejov, ktoré sa dostali takmer do centra nášho každodenného diania, je elektrolýza. Kedysi sa ako príklady využitia elektrolýzy v praxi uvádzali výroba hliníka, výroba vysoko čistej medi, príprava vodíka a zriedkavejšie nabíjanie oloveného akumulátora. V súčasnej dobe sa čoraz častejšie stretávame s využitím elektrolýzy bez toho, aby sme si to uvedomovali, napr. pri nabíjaní akumulátorov do mobilných telefónov, fotoaparátov, prehrávačov, hračiek a pod. Galvanické články, vrátane moderných akumulátorov používaných ako zdroj energie prenosných prístrojov, ktoré nás každodenne sprevádzajú, sme učiteľom i študentom predstavili v nedávno publikovanom príspevku¹.

Žiaci slovenských základných škôl sa s elektrolýzou prvýkrát stretávajú na hodinách fyziky v 6. ročníku v rámci tematického celku zameraného na vedenie elektrického prúdu v kvapalinách. V chémii je táto problematika zaradená do učiva 9. ročníka do tematického celku zameraného na redoxné reakcie. Na stredných školách (gymnáziách aj odborných školách) sa elektrolýza vyučuje v 1. ročníku a je včlenená do tematického celku venovanému chemickým reakciám a ich zákonitostiam. Podľa Vzdelávacích štandardov z chémie s exemplifikačnými úlohami² žiaci majú vedieť vysvetliť princíp elektrolýzy,

deje prebiehajúce na kladnej a zápornej elektróde a rozdiel medzi elektrolýzou vodného roztoku a taveniny.

V Českej republike sa v súčasnosti začína vyučovať podľa rámcových vzdelávacích programov³. Chémia je zaradená do vzdelávacej oblasti „Človek a príroda“ spolu s ďalšími prírodovednými predmetmi (fyzika, chémia, prírodopis a zemepis). Učivo o redoxných reakciách sa vyučuje v rovnakom rozsahu ako na slovenských školách, ale s možnosťou voľby ročníka.

Problém pochopenia elektrolýzy a najmä výpočtov množstva látok vylúčených na elektródach tkvie aj v tradičnom ľpení na dvoch Faradayových zákonoch a zavádzaní dnes už zbytočnej veličiny „elektrochemický ekvivalent“, ktorého pochopenie je náročné. Žiakom môžeme zdôrazniť, že Faraday musel odvodiť vzťah pre výpočet hmotnosti vylúčenej látky pri elektrolýze zovšeobecnením experimentálnych údajov, získaných množstvom pokusov. Neboli totiž známe pojmy, ktoré máme k dispozícii dnes – elektrón, látkové množstvo, molárna hmotnosť, neexistovala ani periodická tabuľka. V súčasnosti sa vzťah vyjadrujúci spojené Faradayove zákony dá odvodiť jednoduchou úvahou, ktorú uvádzame.

Vzhľadom na často nedostatočné vybavenie škôl, experimentálne úlohy z elektrolýzy, ktoré by prispeli k lepšiemu pochopeniu učiva, sa na mnohých školách nevykonávajú. V príspevku preto uvádzame alternatívne zariadenia, ktoré umožňujú jednoducho a pritom názorne uskutočniť elektrolýzu v školských chemických laboratóriách. Zariadenie pre spoločné zachytávanie plynov je upravené podľa Baníka⁴. Pre elektrolýzu vodných roztokov halogenidov navrhujeme podobné usporiadanie pokusu.

Čo je elektrolýza?

Elektrolýza sa dá najjednoduchšie opísať ako „rozklad látok jednosmerným elektrickým prúdom“. Ide o chemické zmeny, ktoré nastanú pri prechode jednosmerného elektrického prúdu elektrolytom (roztokom alebo taveninou).

Kvantitatívnym štúdiom elektrolýzy sa zaoberal Michael Faraday. Sledoval vzťah medzi nábojom, ktorý prešiel elektrolytom a množstvom látok vylúčených na elektródach. V roku 1833 svoje pozorovania a výsledky zhrnul do dvoch zákonov. Prvý Faradayov zákon sa dá vyjadriť nasledovne: Hmotnosť m látky vylúčenej alebo chemicky premenenej na elektróde účinkom elektrického prúdu I je úmerná elektrickému náboju Q , ktorý prešiel elektrolytom. Matematicky tento zákon vyjadruje vzťah (1):

$$m = A Q \quad (1)$$

kde konštanta úmernosti A je tzv. elektrochemický ekvivalent. Je to hmotnosť látky v gramoch, ktorá sa chemicky

vylúči alebo premení nábojom 1 C (g C^{-1}). V prípade konštantného elektrického prúdu I (A) prechádzajúceho elektrolytom za určitý čas t (s) platí:

$$Q = I t \quad (2)$$

Druhý Faradayov zákon možno formulovať takto: Hmotnosti rozličných látok vylúčených alebo chemicky premenených na elektródach rovnakým nábojom Q sú v pomere ich elektrochemických ekvivalentov. Elektrochemický ekvivalent môžeme vyjadriť vzťahom (3):

$$A = \frac{M}{z F} \quad (3)$$

kde M je molárna hmotnosť vylúčenej alebo chemicky premenenej látky (g mol^{-1}), z počet elektrónov potrebných na oxidáciu alebo redukciu jednej častice, F Faradayova konštanta). Faradayova konštanta predstavuje 1 mól elementárneho elektrického náboja, ktorým je náboj elektrónu a môžeme ju vyjadriť vzťahom (4), ako súčin Avogadrovej konštanty N_A a elementárneho elektrického náboja e^- :

$$F = N_A e^- = 6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1,6021773 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 96\,485,309 \text{ C mol}^{-1} \quad (4)$$

Dosadením vzťahu (2) a (3) do vzťahu (1) dostávame vzťah (5) vyjadrujúci spojené Faradayove zákony:

$$m = \frac{M}{z F} I t \quad (5)$$

Tento vzťah sa dnes dá jednoducho odvodiť aj bez použitia pojmu elektrochemický ekvivalent, ak si uvedomíme, že na vylúčenie alebo chemickú premenu jedného atómu látky M z roztoku „z-mocných“ iónov podľa rovnice (6):



je potrebný náboj $Q = z e^-$. Potom pre vylúčenie alebo chemickú premenu látkového množstva n mólov látky M (t. j. $n N_A$ atómov) je potrebný náboj Q daný vzťahom (7):

$$Q = n N_A z e^- \quad (7)$$

Pre látkové množstvo n platí vzťah (8):

$$n = \frac{m}{M} \quad (8)$$

Ked' do vzťahu (7) dosadíme vzťahy (2), (4) a (8) a vyjadríme hmotnosť m , dostaneme vzťah (5) pre spojené Faradayove zákony.

Na uvedenom vzťahu sú založené coulometre, prístroje na meranie elektrického náboja, ktorý prešiel obvodom za daný časový interval.

V praxi prebiehajú pri elektrolýze rôzne vedľajšie procesy, a preto množstvo vylúčenej látky je obyčajne menšie ako zodpovedá Faradayovým zákonom. Pomer skutočne získaného množstva látky k množstvu teoreticky vypočítanému sa nazýva prúdový výťažok (prípadne účinnosť elektrolýzy) a udáva sa v percentách.

Návody na praktické úlohy z elektrolýzy

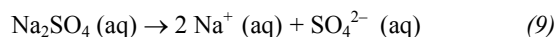
Elektrolýza vody – spoločné zachytávanie vodíka a kyslíka

Elektrolýza vody sa najčastejšie uskutočňovala v Hoffmanovom prístroji. Vzhľadom na jeho nevýhody (je ľahko rozbitný a cenovo pre mnohé školy neprístupný) sa na školách nepoužíva. Viacerí autori navrhujú jeho jednoduchšie a cenovo prístupné alternatívy^{5–7}.

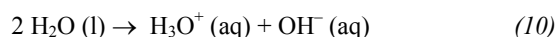
V nasledujúcich dvoch experimentoch používame ako elektrolyt roztok síranu sodného, látky, ktorá nie je klasifikovaná ako nebezpečná chemická látka na rozdiel od kyseliny sírovej alebo hydroxidu sodného, ktoré sú žieravé [ak $w(\text{H}_2\text{SO}_4) > 15\%$ a $w(\text{NaOH}) > 2\%$] prípadne dráždivé [ak $w(\text{H}_2\text{SO}_4) > 5\%$ a $w(\text{NaOH}) > 0,5\%$].

Princíp: Keďže molekuly vody sú len nepatrne disociované, pri pH 7 je $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{OH}^-} = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ a čistá voda nevedie elektrický prúd. Pridaním silného elektrolytu, ktorého molekuly sú dobre disociované, a preto vedú elektrický prúd, elektrolýza prebieha.

Disociácia Na_2SO_4 :

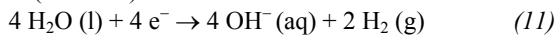


Disociácia H_2O :



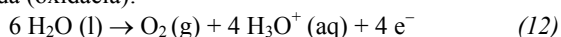
Nakoľko pH vodného roztoku Na_2SO_4 je blízke 7 (soľ nehydrolyzuje), koncentrácia H_3O^+ iónov a OH^- iónov je približne $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, z čoho vyplýva, že počas elektrolýzy budú na elektródach prebiehať nasledovné deje:

katóda (redukcia):



$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0,83 \text{ V}$$

anóda (oxidácia):



$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ V}$$

Hodnota redoxného potenciálu $E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = -2,71 \text{ V}$ je zápornejšia ako hodnota redoxného potenciálu $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0,83 \text{ V}$, čo spôsobuje, že ióny Na^+ sa na katóde nereduujú, ale redukuje sa vodík. Hodnota redoxného potenciálu

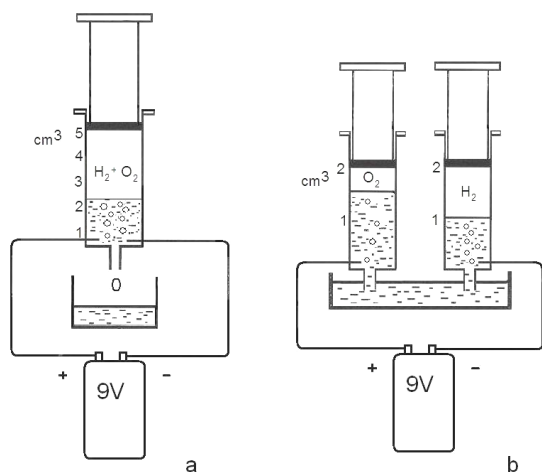
$$E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^0 = 2,01 \text{ V}$$

je vyššia ako hodnota redoxného potenciálu

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ V}$$

čo spôsobuje, že ióny SO_4^{2-} sa na anóde neoxidujú, ale oxiduje sa kyslík. Ióny Na^+ a SO_4^{2-} zostávajú v roztoku počas elektrolýzy bez zmeny a prispievajú len k zvýšeniu vodivosti elektrolytu.

Pomôcky: plastová injekčná striekačka ($V = 5 \text{ cm}^3$), 2 elektródy – listové spony (napr. SPONY 236, veľkosť 50 mm),



Obr. 1. Zariadenie pre elektrolýzu vody; a) spoločné zachytávanie vodíka a kyslíka, b) oddelené zachytávanie vodíka a kyslíka

9 V batéria, 2 spojovacie vodiče, Petriho miska, kovový stojan, držiak, svorka.

Chemikálie: síran sodný ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$).

Príprava zariadenia: V spodnej časti plastovej injekčnej striekačky urobíme oproti sebe dva otvory, cez ktoré vsunieme spony ohnuté do 90° uhla, ktoré budú slúžiť ako elektródy. Veľkosť otvorov volíme tak, aby bola zabezpečená ich dokonalá tesnosť po zasunutí elektród (obr. 1a).

Postup: Do striekačky naberieme 2 cm^3 roztoku elektrolytu Na_2SO_4 tak, aby v striekačke nezostal vzduch. Striekačku s roztokom fixujeme vo zvislej polohe otvorom nadol. Pod ústie striekačky podložíme Petriho misku, do ktorej budú odkvapkávať kvapky roztoku elektrolytu. Elektródy pomocou spojovacích vodičov pripojíme na 9 V batériu. Pozorujeme vyvíjanie plynov na elektródach vo vnútri striekačky, ktoré spôsobujú vytláčanie roztoku elektrolytu zo striekačky. V striekačke vzniká zmes vodíka a kyslíka v pomere 2:1, ktorá je známa pod názvom „traskavý plyn“. *Identifikácia produktu:* Prítomnosť traskavého plynu môžeme zistiť napr. tak, ak do mydlového roztoku zavádzame pripravenú zmes plynov. Keď k takto pripraveným bublinkám priložíme horiacu špajdlu, budeme počuť charakteristické šteknutie typické pre traskavý plyn.

Elektrolýza vody – oddelené zachytávanie vodíka a kyslíka

Pomôcky: 2 plastové injekčné striekačky ($V = 2 \text{ cm}^3$), 2 uhlíkové elektródy (pripraví sa pomocou tuhy z obvyčajnej ceruzky), spojovacie vodiče, 9 V batéria, Petriho miska, kovový stojan, držiak, svorka.

Chemikálie: síran sodný ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$).

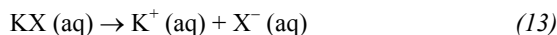
Príprava zariadenia: V spodnej časti plastovej injekčnej striekačky urobíme otvor, cez ktorý neskôr vsunieme uhlíkovú elektródu. Veľkosť otvoru volíme tak, aby bolo zabezpečené dokonalé utesnenie. Obdobne pripravíme aj druhú striekačku (obr. 1b).

Postup: Do oboch striekačiek naberieme po 2 cm^3 roztoku elektrolytu Na_2SO_4 tak, aby v striekačke nezostal vzduch. Cez bočný otvor striekačky opatrne vsunieme uhlíkovú elektródu. Takto pripravené striekačky pripevníme pomocou držiaka a svorky do kovového stojana a ponoríme do roztoku Na_2SO_4 v Petriho miske (je potrebné zabezpečiť vodivé spojenie elektrolytu v striekačkách). Elektródy pripojíme pomocou spojovacích vodičov na 9 V batériu. Pozorujeme vyvíjanie plynov na elektródach vo vnútri striekačiek. Prechodom prúdu dochádza k rozkladu elektrolytu. Na katóde (pripojenej na záporný pól batérie) uniká vodík a na anóde (kladný pól batérie) kyslík. Objemy vznikajúcich plynov sú v pomere 2:1.

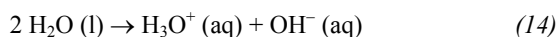
Elektrolýza vodných roztokov halogenidov

Princíp: Elektrolýzou vodného roztoku halogenidu draselného sa získa na katóde vodík, v okolí katódy sa hromadí roztok KOH a na anóde príslušný halogén.

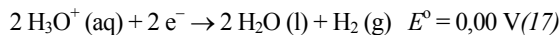
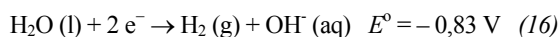
Halogenid draselný je v roztoku disociovaný na draselné a halogenidové ióny:



Autoprotolýzou vody vznikajú H_3O^+ a OH^- ióny:

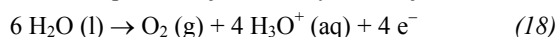


Do úvahy prichádzajú nasledovné možné deje na katóde:

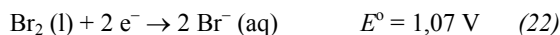
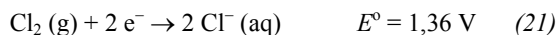
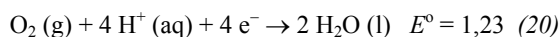


Na katóde sa budú redukovať tie katióny, ktorých redoxný potenciál je menej negatívny. Vzhľadom na to, že pH vodného roztoku KX je blízke 7 (soľ nehydrolyzuje) a koncentrácia H_3O^+ iónov je približne $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, redukcia bude prebiehať podľa rovnice 16. Zároveň to vysvetľuje, že počas elektrolýzy v okolí katódy narastá koncentrácia OH^- iónov, preto možno získať KOH ako ďalší produkt elektrolýzy.

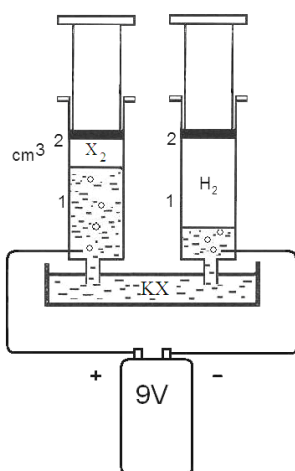
Na anóde prichádzajú do úvahy tieto deje:



Štandardné redoxné potenciály sú nasledovné:



Na anóde sa bude oxidovať látka s nižším redoxným potenciálom. V prípade KI jód, v prípade KBr bróm a v prípade KCl podľa redoxného potenciálu (+1,23 V) kyslík. Experiment však dokazuje prítomnosť chlóru. Tento dej možno vysvetliť nadpätím kyslíka. Nadpätie je typické najmä pre kyslík a vodík, znamená to, že sa vylučujú



Obr. 2. Zariadenie pre elektrolýzu vodných roztokov halogenidov

pri vyššom napätí, než aké sa vypočíta z potenciálov príslušných vratných elektród.

Zvyšovanie koncentrácie Cl^- iónov, použitie koncentrovanejších roztokov v reálnom experimente, vedie k znižovaniu redoxných potenciálov podľa Nernstovej-Petersovej rovnice oproti hodnotám štandardných potenciálov.

Pomôcky: 2 plastové injekčné striekačky, 2 uhlíkové elektródy, spojovacie vodiče, 9 V batéria, Petriho miska, kovový stojan, držiak, svorka.

Chemikálie: chlorid draselný ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$), bromid draselný ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$), jodid draselný ($c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$), fenolftaleín ($w = 0,1\%$ roztok v 96% etanole), fluoresceín ($w = 0,1\%$ roztok farbiva v 50% etanole), škrobový roztok ($w = 2\%$), jodidoškrobový papierik, škrobový papierik.

Príprava zariadenia: Zariadenie zostavíme podľa obr. 2.

Pracovný postup: Plastové striekačky naplníme roztokom halogenidu draselného a dbáme na to, aby neboli prítomné vzduchové bubliny. Cez bočný otvor striekačky opatrne vsunieme uhlíkové elektródy. Takto pripravené striekačky pripevníme pomocou držiaka a svorky do kovového stojana a ponoríme do roztoku KX v Petriho miske. Aby elektrolýza prebiehala, je potrebné zabezpečiť vodivé spojenie elektrolytu v striekačkách. Uhlíkové elektródy pomocou spojovacích vodičov pripojíme na 9 V batériu.

Počas elektrolýzy pozorujeme na katóde (záporný pol

batérie) tvorbu bubliniek unikajúceho vodíka a na anóde (kladný pól batérie) vylučovanie halogénu X_2 , ktorý sa čiastočne rozpúšťa v roztoku KX.

Po skončení elektrolýzy vyberieme striekačky z Petriho misky a identifikujeme produkty.

Identifikácia produktov:

KOH: Do roztoku v Petriho miske, na miesto kde bola umiestnená katóda, pridáme niekoľko kvapiek roztoku indikátora fenolftaleínu. Nakoľko sa tu hromadí KOH, fenolftaleín sa farbí na ružovo.

H_2 : Zachytený plyný vodík v striekačke napr. zavádzame do roztoku saponátu, do ktorého sme pridali glycerol (zabraňuje vysušovaniu vytvoreného filmu bubliny). Vznikajúce bublinky naplnené vodíkom sú ľahšie ako vzduch, a preto stúpajú nahor.

Cl_2 : a) Zo striekačky, v ktorej sa pri elektrolýze vyvíjal chlór, kvapneme kvapku roztoku na jodidoškrobový papierik. Elektrolýzou uvoľnený chlór oxiduje KI na I_2 , ktorý farbí škrobový roztok na modro. Prebieha chemická reakcia zapísaná chemickou rovnicou:



b) Ak vytlačíme časť roztoku obsahujúceho chlór do skúmavky a pridáme pár kvapiek roztoku KI, pozorujeme hnedé sfarbenie roztoku od vylúčeného jódu. Po pridaní pár kvapiek škrobového roztoku, roztok sa sfarbí na modro.

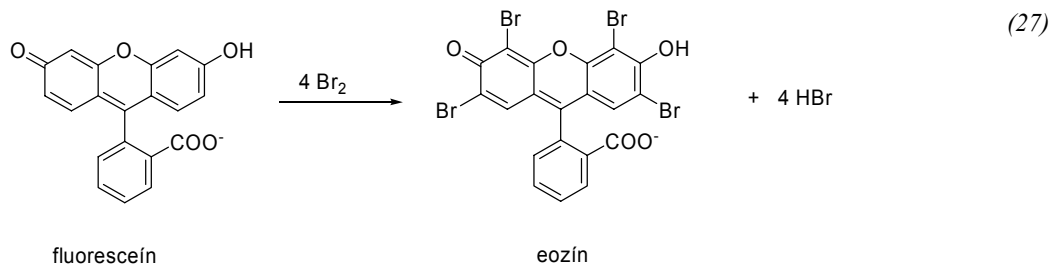
Oxidácia jódu chlórrom prebieha až na IO_3^- podľa nasledovnej chemickej reakcie, pričom postupne modré sfarbenie mizne.



c) Prítomnosť chlóru môžeme zistiť aj pomocou roztoku KBr a prípadne fluoresceínu nasledovným postupom. Zo striekačky, v ktorej sa vyvíjal chlór, kvapneme kvapku roztoku na filtračný papierik namočený do roztoku KBr, prípadne do zmesi roztokov KBr a fluoresceínu, alebo vytlačíme časť roztoku do skúmavky, pridáme pár kvapiek roztoku KBr, prípadne zmes roztokov KBr a fluoresceínu. Elektrolýzou uvoľnený chlór oxiduje v roztoku KBr na Br_2 . Pozorujeme žlté sfarbenie roztoku od vylúčeného brómu, ktorý reaguje s roztokom fluoresceínu (žltá farba) za vzniku eoínu (červená farba). Prebiehajú reakcie zapísané chemickými rovnicami (26) a (27):



Br_2 : a) Prítomnosť brómu môžeme zistiť rovnako ako u chlóru jodidoškrobovým papierikom. Elektrolýzou uvoľnený bróm oxiduje KI na I_2 , ktorý farbí škrobový roztok na



modro. Prebieha chemická reakcia zapísaná chemickou rovnicou:



b) Ak vytlačíme časť roztoku obsahujúceho bróm do skúmavky a pridáme pár kvapiek roztoku KI, pozorujeme hnedé sfarbenie roztoku od vylúčeného jódu. Po pridaní pár kvapiek škrobového roztoku sa roztok sfarbí na modro.

c) Bróm môžeme dokázať aj roztokom fluoresceínu (žltá farba), ktorý s brómom reaguje za vzniku eoizínu (červená farba).

I_2 : Prítomnosť jódu môžeme zistiť škrobovým roztokom. Zo striekačky, v ktorej sa vyvíjal jód, kvapneme kvapku roztoku na škrobový papierik alebo vytlačíme časť roztoku do skúmavky a pridáme trochu škrobového roztoku. Elektrolýzou uvoľnený jód farbí škrobový roztok na modro.

Záver

Príspevok poukazuje na možnosti uskutočnenia elektrolýzy v jednoduchom cenovo nenáročnom zariadení, ktoré je dostupné na každej škole a s použitím chemických látok, ktoré nie sú klasifikované ako nebezpečné. Práca s malými množstvami vedie k ekonomickému využívaniu chemikálií a vzniku malého množstva odpadov. Navrhnuté experimenty možno využiť pri výučbe jednak elektrolýzy a jednak prípravy vodíka a kyslíka, prípravy halogénov, ich vzájomných reakcií a porovnaní oxidačných vlastností halogénov ako aj ich dôkazových reakcií.

Práca bola realizovaná s finančnou podporou grantu KEGA č. 3/4202/06.

LITERATÚRA

1. Melichová Z., Reguli J.: Chemické rozhľady 8, 143 (2007).
2. Adamkovič E.: Vzdelávací štandard s exemplifikačnými úlohami z chémie pre gymnáziá so štvorročným štúdiom. (Schválilo MŠ SR 11. 1. 2002 pod číslom 045/2002-4). Bratislava : ŠPU, 2001.
3. <http://www.rvp.cz>, stiahnuté 15.1.08.
4. Baník R., Baník I.: Zaujímavá elektrolýza, v: *Veletrh nápadů pro fyzikální vzdělávání*. Prometheus, Praha 2005.
5. Eggen P. O., Kvittingen L.: J. Chem. Educ. 81, 1337 (2004).
6. Suzuki C.: J. Chem. Educ. 72, 912 (1995).
7. Heideman S.: J. Chem. Educ. 63, 809 (1986).

Z. Melichová^a, I. Nagyová^a, and J. Reguli^b
^a Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Matej Bel University, Banská Bystrica, Slovak Republic
^b Department of Chemistry, Faculty of Education, Trnava University, Trnava, Slovak Republic): **A Simple Alternative Apparatus for Electrolysis in a School Laboratory**

The apparatus can be easily used in school laboratories for demonstration of electrolysis. Its advantages are low cost, easy set-up, and a low consumption of the electrolyte. Electrolyses of water and halide solutions are presented. A simple derivation of the equation for determining the amount of the electrolysis product is given.