

# Elektrický proud v kapalinách

Kovy obsahují volné (valenční) elektrony a ty způsobují el. proud. Látka se chemicky nemění (vodiče 1. třídy).

V polovodičích volné náboje připravíme uměle (teplota, příměsi, světlo). Ani zde se látka chemicky nemění.

Experiment: 1) měříme elektrický proud destilovanou vodou, kterou poté osolíme. (Proud v obvodu po přidání soli mnohonásobně vzroste).  
2) stejný experiment, do destilované vody přidáme cukr

Rozpuštěním heteropolární látky dochází k rozložení molekul rozpouštěné látky na **ionty**. Tomuto rozkladu říkáme **elektrolytická disociace**.

Čím je roztok zředěnější, tím více molekul vody připadá na jednu molekulu rozpouštěné látky a tím víc iontů disociací vznikne!

(viz např. aplet na <http://fyzika.jreichl.com/index.php?sekce=browse&page=278> nebo přímo na [http://phet.colorado.edu/sims/soluble-salts/soluble-salts\\_en.jar](http://phet.colorado.edu/sims/soluble-salts/soluble-salts_en.jar))

Příklady:  $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$   
 $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$   
 $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

Poznámka: Vodík a kovy tvoří kladné ionty, vylučují se na katodě.  
K disociaci nedojde při rozpouštění např. cukru, protože nejde o heteropolární sloučeninu.

Kapalině, kde disociací vznikly ionty, říkáme **elektrolyt**. Elektrolytem může procházet el. proud (jsou zde pohyblivé ionty). Při průchodu el. proudu ale dochází k chemickým změnám, tomuto ději říkáme **elektrolýza**. Elektrolyty jsou označovány za vodiče II. třídy.

Chemické změny při elektrolýze záleží na druhu elektrolytu i na materiálu elektrod.

1) + Cu | ⊙ CuSO<sub>4</sub> | Cu - anoda: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> → Cu + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> → CuSO<sub>4</sub> zpět do ⊙  
katoda: Cu<sup>2+</sup> → Cu (pokovení)

dochází k přenosu mědi z Cu na Cu (viz obrázek 1)

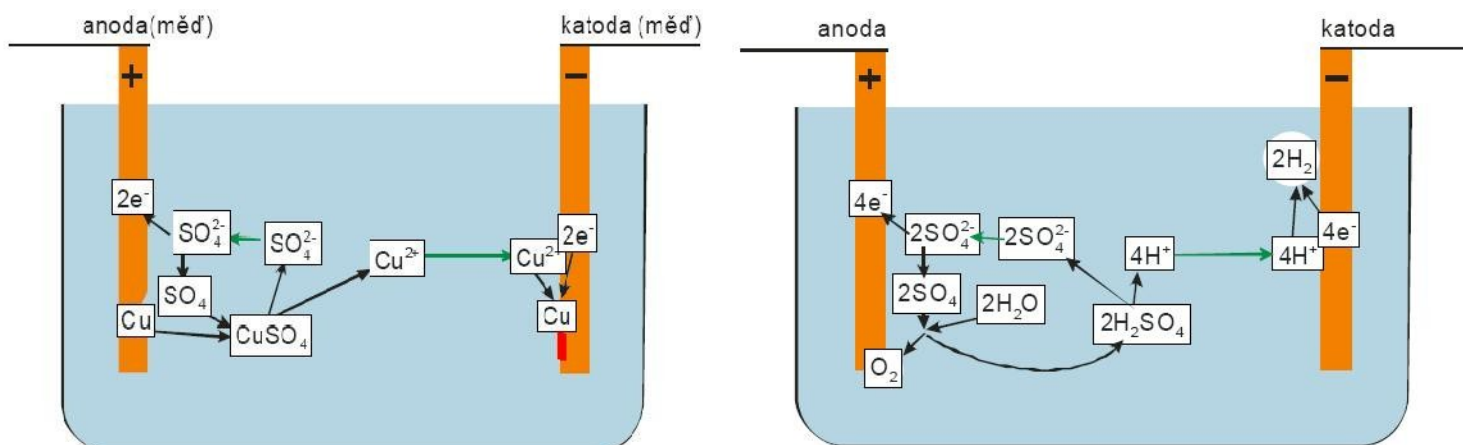
2) + Pt | ⊙ CuSO<sub>4</sub> | Pt - anoda: 2 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 2 H<sub>2</sub>O → 2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>  
katoda: přitahuje ionty Cu<sup>2+</sup>

3) + Pt | ⊙ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | Pt - anoda: 2 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 2 H<sub>2</sub>O → 2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>  
katoda: vzniká 2 H<sub>2</sub>

elektrolýza v Hofmannově přístroji → rozklad vody (viz obrázek 2)

4) + Ni | ⊙ NaOH | Ni - anoda: 4 OH + 4 H<sub>2</sub>O → 6 H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub>  
katoda: 2 Na + 2 H<sub>2</sub>O → 2 NaOH + H<sub>2</sub>

rozklad vody



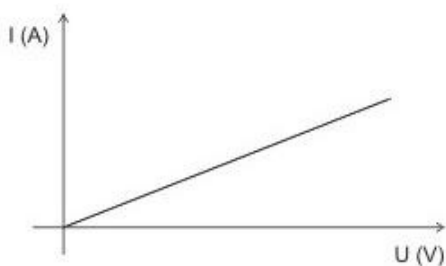
To, že elektrický proud v elektrolytech je tvořen ionty, vede ke dvěma jevům:

### A) Polarizace elektrod

V prvním případě vlastně nedochází k chemickým změnám, pouze k přenosu Cu z jedné elektrody na druhou. V dalších třech případech se časem obě elektrody octnou v jiném prostředí. Může se rovněž stát, že dojde k chemické změně přímo na elektrodě. Pak se již jedná o sousavu dva stejné kovy v různých elektrolytech nebo dva různé kovy ve stejném elektrolytu. V obou případech vznikne vlastně galvanický článek s opačnou polaritou (podrobněji dále).

K tomu, aby elektrolytem procházel el. proud v původním směru, musíme překonat tzv. rozkladné napětí.

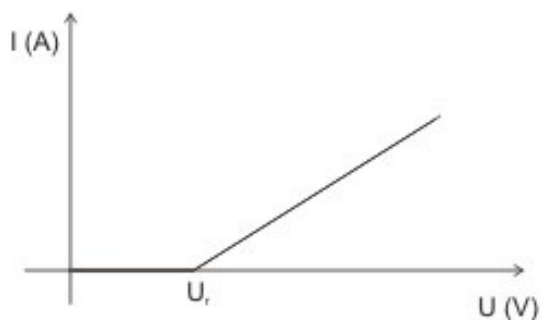
Případ 1)  $+ \text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu} -$  bude mít voltampérovou charakteristiku:



platí Ohmův zákon

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

Případy 2) až 4) musí překonat rozkladné napětí:



platí Ohmův zákon ve tvaru:

$$I = \frac{U - U_r}{R}$$

Když vypneme vnější napětí, poteče el. proud elektrolytem opačně (galvanický článek) tak dlouho, dokud opět nenastanou zpětné reakce na elektrodách nebo se nevyrovnají koncentrace látek v okolí elektrod.

## B) Přenos hmoty

Iont je „prakticky“ atom, který má hmotnost původního atomu (elektrony mají zanedbatelnou hmotnost). S každým iontem je přenesena určitá hmotnost a určitý náboj. Proto platí:

**1. Faradayův zákon** (1833) = Hmotnost  $m$  vyloučené látky je přímo úměrná náboji  $Q$ , který prošel elektrolytem, konstanta úměrnosti je pro danou látku charakteristická a nazývá se elektrochemický ekvivalent látky.

$$m = A \cdot Q$$

$m$  ... hmotnost látky vyloučené na elektrodě  
 $Q$  ... celkový přenesený náboj ( $Q = I \cdot t$ )  
 $A$  ... elektrochemický ekvivalent látky (v Tabulkách)

Platí:  $A = \frac{m_0}{Z \cdot e} = \frac{M_r \cdot m_u}{Z \cdot e}$ , kde  $m_0$  ... hmotnost atomu (iontu) nebo radikálu (např.  $\text{SO}_4$ )

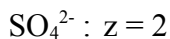
$Z \cdot e$  ... náboj iontu (radikálu), kde  $Z$  je mocenství a  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$  je náboj  
 $M_r$  ... relativní atomová (molekulová) hmotnost - z tabulek  
 $m_u = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{kg}$

Někdy se používá:

$$A = \frac{m_0 \cdot N_A}{Z \cdot e \cdot N_A} = \frac{M_m}{Z \cdot F}, \text{ kde } F = e \cdot N_A = 9,65 \cdot 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \text{ je Faradayova konstanta.}$$

Počet elektronů, které jsou nutné k vyloučení jedné molekuly látky poznáme toho, o kolikavazný prvek se v dané sloučenině jedná. Tak např. k vyloučení mědi ze síranu měďnatého  $\text{CuSO}_4$  jsou zapotřebí 2 elektrony, neboť měď je dvojjazná - vytváří kationty  $\text{Cu}^{2+}$ . (Jde o síran měďnatý!)

Příklad:



$$m_u = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{kg}$$

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$$

$$M_r = 32 + 4 \cdot 16 = 96$$

$$A = \frac{1,66 \cdot 10^{-27} \cdot 96}{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} = 4,8 \cdot 10^{-7} \frac{\text{kg}}{\text{C}}$$

**2. Faradayův zákon** = hmotností různých prvků (radikálů) vyloučených při elektrolýze týmž nábojem jsou chemicky ekvivalentní

chemicky ekvivalentní znamená, že se mohou navzájem nahradit v chemické sloučenině nebo se mohou sloučit beze zbytku



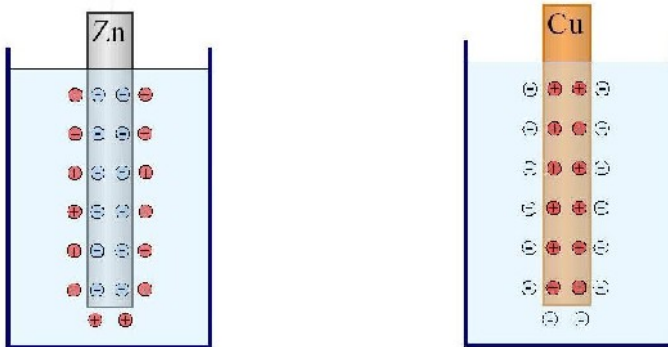
Využití:

- výroba čistých kovů (např. Al z bauxitu)
- pokovování (galvanické)
- galvanoplatika (gramodesky) - originál do vosku - tlustě pokovit - matrice
- polarografie (Heyrovský) - souvisí s různou pohyblivostí iontů: jde o chemickou analýzu elektrolytu
- elektrolytické kondenzátory - průchodem el. proudu se vytvoří tenká vrstvička  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $C = \frac{S \cdot \epsilon}{d}$ )  
- velká kapacita

## Galvanické články (primární zdroje) - nelze je znovu nabíjet

První galvanický článek vyrobil v r. 1800 Alessandro Volta - Voltův sloup (Napoleon jej za to povýšil do šlechtického stavu).

Při ponoření kovů do elektrolytu (☉ soli) dochází k tomu, že buď ionty kovu vstupují do roztoku ( a kov se stává záporným) nebo ionty z roztoku vstupují do mřížky kovu a ten se nabíjí kladně. Vzniká tzv. elektrická dvojvrstva.



Napětí mezi elektrolytem a kovem nelze změřit (měřící sonda je opět kov!) a nazývá se elektrolytický potenciál. Potenciál je charakteristický pro danou dvojici kov - elektrolyt.

Poznámka: při vložení Zn do roztoku  $ZnSO_4$  je elektrolytický potenciál  $\varphi_e = -0,76$  V  
při vložení Cu do roztoku  $CuSO_4$  je elektrolytický potenciál  $\varphi_e = +0,34$  V

Vznik elektrické dvojvrstvy :

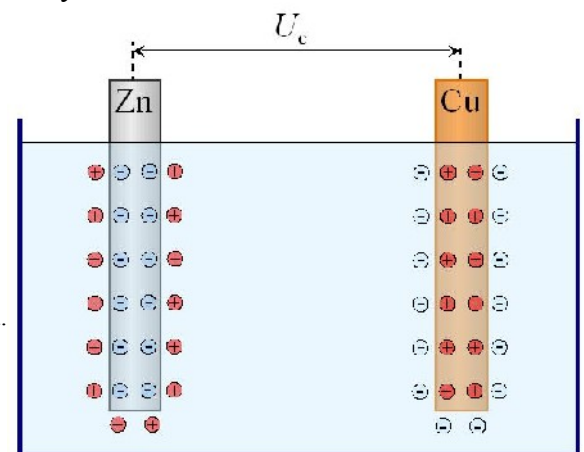
- má za následek existenci **rozkladného napětí** při elektrolýze (viz výše).
- využívá se v chemických zdrojích el. napětí:

**Voltův článek** = zinková a měděná elektroda v roztoku kyseliny sírové

$$U_e = 1,1$$
 V

Ponořením elektrod do elektrolytu se zinková elektroda začne rozpouštět a do elektrolytu se dostávají kladné ionty zinku. V elektrodě zůstanou volné elektrony a proto se zinková elektroda nabíjí záporně. Měď se v roztoku kyseliny rozpouští méně než zinek a proto je "méně záporná" než zinková elektroda - je vůči ní kladná. Mezi oběma elektrodami se objeví napětí o velikosti 1,05 V.

Jestliže připojíme k elektrodám spotřebič (nap. žárovku), přecházejí nadbytečné elektrony ze zinkové elektrody přes spotřebič k měděné elektrodě a část jejich energie se ve spotřebiči mění například na světlo nebo teplo. Obvodem začne procházet elektrický proud: ve vnějším obvodu je způsoben pohybem volných elektronů v kovových vodičích, v elektrolytu pohybem kladných a záporných iontů. Na elektrodách přitom dochází k chemickým reakcím a jejich zplodiny by brzy pokryly povrch elektrod a článek by se brzy znehodnotil. Tento nepříznivý jev se odstraňuje **depolarizátorem**, který zabraňuje usazování zplodin na elektrodách.



**Danielův článek** = dvě elektrody, které jsou umístěné v elektrolytu. Zinková elektroda je v roztoku  $ZnSO_4$ , měděná v roztoku  $CuSO_4$ . Oba roztoky jsou od sebe odděleny membránou, kterou může procházet voda, náboje, ale nikoliv samotný roztok.

$$U_e = 1,1$$
 V

**Leclancheův článek** - kladnou elektrodou je uhlíková tyčinka, zápornou je zinkový kalíšek, elektrolytem je pasta chloridu amonného a depolarizátorem směs oxidu manganičitého a grafitu. Napětí mezi elektrodami je 1,5V.

Výkonnější, ale dražší jsou články alkalické nebo rtuťové. Potřebujeme-li větší napětí, spojujeme jednotlivé články sériově a vytvoříme z nich baterii článků, například běžná plochá baterie s napětím 4,5 V je tvořena třemi sériově zapojenými články ( $4,5$  V =  $3 \times 1,5$  V).

## Akumulátory (sekundární zdroje) - lze znovu nabíjet

### a) kyselé

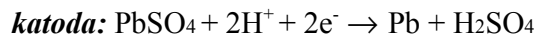
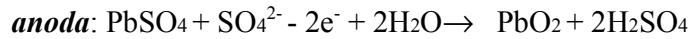
Olověný akumulátor:

V nabitém stavu aktivní hmotu *záporné* elektrody tvoří houbovitě olovo (**Pb**), u *kladné* elektrody je to oxid olovičitý (**PbO<sub>2</sub>**). Elektrolytem v olověných akumulátorech je vodou zředěná kyselina sírová (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) o koncentraci přibližně 35% u plně nabitého akumulátoru. Tento roztok může být z technických důvodů nasáknutý do vaty ze skelných vláken (AGM) nebo ztužený do formy gelu.

Vybíjením se aktivní hmota záporné i kladné elektrody přeměňuje na síran olovnatý (PbSO<sub>4</sub>) a elektrolyt je ochuzován o kyselinu sírovou a obohacován o vodu. Při vybíjení tedy klesá koncentrace elektrolytu a naopak při nabíjení jeho koncentrace roste.

#### **Chemické reakce při nabíjení:**

Olovo se na vzduchu pokrývá vrstvou oxidu olovnatého PbO. Po ponoření do roztoku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dojde na obou elektrodách k reakci  $\text{PbO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , takže se obě elektrody pokryjí vrstvou PbSO<sub>4</sub>. Uvážíme-li, že se elektrolytickou disociací kyseliny sírové vytvoří ve vodném roztoku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ionty 2H<sup>+</sup> a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, dojde při nabíjení na jednotlivých elektrodách k následujícím reakcím (reakce jsou zjednodušené, neboť kationt H<sup>+</sup> nemůže v roztoku existovat samostatně - vytváří tzv. oxoniový ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> s molekulou vody, což skutečné reakce komplikuje):



Jakmile se spotřebuje všechen PbSO<sub>4</sub> na elektrodách, začne se vylučovat na katodě vodík a na anodě kyslík (akumulátor „vaří“ - u autobaterie je třeba odšroubovat víčka!). Roste koncentrace H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (hustoměrem).

#### **Chemické reakce při vybíjení:**

K akumulátoru je připojen spotřebič. Reakce na elektrodách probíhají „opačně“ než při nabíjení.

Pozn.: *Napětí na jeden článek olověného akumulátoru:*

minimální napětí - 1,75 V (při poklesu na 1,85 nutno dobít)

jmenovité napětí - 2 V (Jmenovité napětí, jinak též nominální napětí, je vhodně zvolená číselná hodnota napětí, která zastupuje skutečnou hodnotu napětí, které nemá jednu konkrétní velikost, ale nabývá hodnot z určitého nevelkého rozmezí. Jmenovité napětí je voleno uvnitř tohoto rozmezí.)

maximální napětí - 2,7 V teoreticky, 2,4 V prakticky

účinnost cca 80%

kapacita asi 35 Ah

### b) alkalické

oceloniklový (NiFe) akumulátor,

niklkadmiový (NiCd) akumulátor -

elektrolyt KOH,

účinnost 60%,

kapacita 0,225Ah,

napětí 1,2 V

odolnější, lehčí