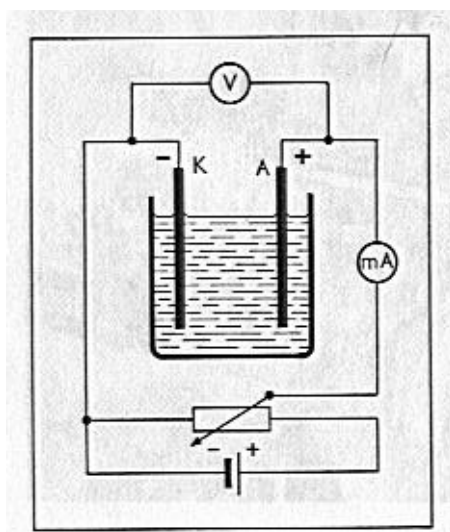


Elektrický proud v elektrolytech

Elektrolytický vodič



Vezměme nádobu s destilovanou vodou (ta nevede el. proud) a vložme do ní dvě elektrody, které připojíme do zdroje stejnosměrného napětí. Do vody nasypeme NaCl. Miliampérmetr ukáže výchylku. Vodným roztokem chloridu sodného prochází elektrický proud, neboť tento roztok obsahuje volné částice s nábojem Na^+ a Cl^- . Na^+ se pohybuje v elektrickém poli s její intenzitou a Cl^- opačně. Tím dostaneme iontový vodič elektrického proudu.

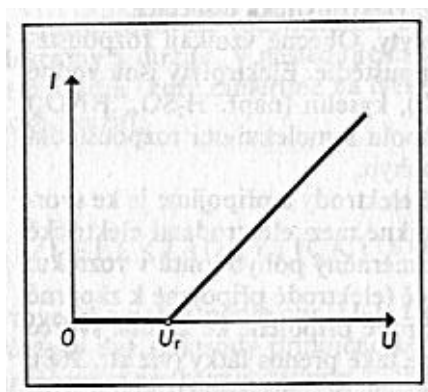
V kapalném skupenství valenční elektrony vodíku se přisunou blíže k atomu kyslíku, tvoří molekula vody el. dipól. Dostane-li se krystal NaCl do styku s takovými elektrickými dipóly (při ponoření do vody), elektrické pole molekul vody naruší soudržnost mezi ionty, jež se uvolňují a vstupují do vody. Vzniká roztok NaCl ve

vodě. **Faraday nazval takový vodič elektrolytem. Elektrolyt vzniká vždy při rozpouštění iontové sloučeniny v nějakém rozpouštědle.** Elektrolyty jsou např. vodní roztoky mnohých solí, kyselin, zásad (hydroxidy).

Vznik volných iontů rozpadem rozpuštěné látky v rozpouštědle nazýváme elektrolytická disociace.

Elektroda – vodič, kterým do roztoku přivádíme el. proud. Elektroda připojená na kladný pól zdroje je anoda, na záporný pól je připojena katoda. Mezi elektrodami vznikne elektrické pole a tepelný pohyb iontů se skládá se složkou uspořádaného pohybu: kationy (kladně nabitě ionty) se začnou pohybovat ke katodě, anionty (záporně nabitě ionty) k anodě. Podle dohody je směr proudu určen směrem pohybu kladných iontů.

Závislost proudu v elektrolytu na napětí



Do nádoby dáme slabý roztok kyseliny sírové, elektrody jsou platinové. Proud měříme miliampérmetrem. Jakmile na elektrody připojíme malé napětí, miliampérmetr zaznamená malý proud, který rychle zanikne. Při pomalém zvyšování napětí se jev vždy opakuje (tj. počáteční proud vždy zanikne). Trvalý proud vzniká, když překročíme určité mezní napětí U_r zvané **rozkladné napětí**. Potom proud s napětím lineárně roste. Průběh proudu I v závislosti na napětí U je znázorněn na obrázku. Při napětí U od 0 do U_r platí $I=0$. Pro U větší než U_r je proud lineární funkcí napětí, takže platí

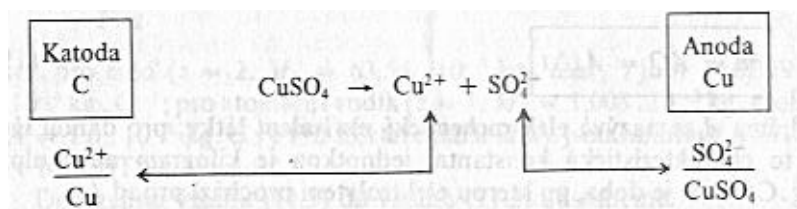
$$I = \frac{U - U_r}{R}$$
, kde R je za stálé teploty konstanta a nazývá se **odpor elektrolytu**. S rostoucí

teplotou klesá viskozita rozpouštědla, čímž se zmenšují síly, které brzdí pohyb iontů. Ionty se v elektrickém poli pohybují rychleji, proto je elektrický proud (při stejném napětí mezi elektrodami) větší.

Elektrolýza

Příklady elektrolýzy:

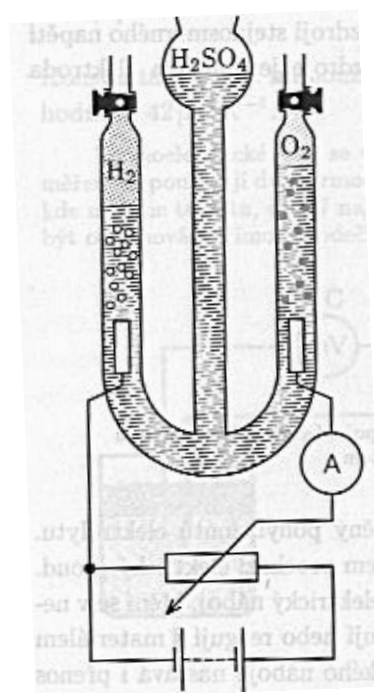
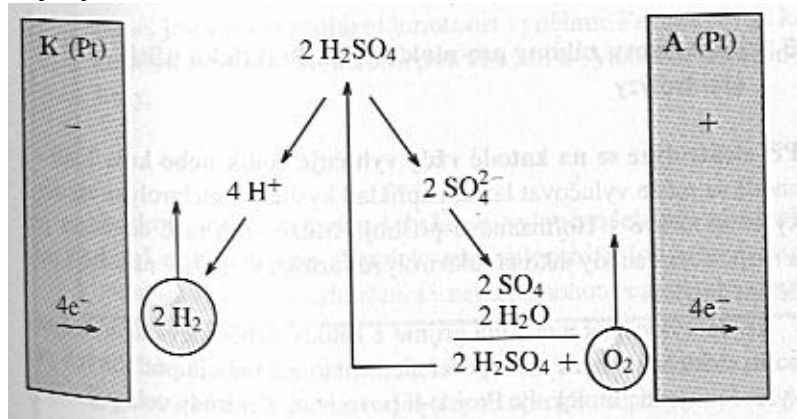
1) Do vodného roztoku síranu měďnatého ponoříme měděnou anodu a uhlíkovou katodu. Roztokem necháme procházet elektrický proud. Proces, který proběhne, znázorňuje schéma:



Kationty mědi Cu^{2+} přijímají na katodě elektrony, vylučují se jako atomy mědi a vytvářejí měděný povlak na katodě. Anionty SO_4^{2-} reagují s materiálem anody a

vytvářejí nové molekuly CuSO_4 . Na anodě se tedy z roztoku nic vylučovat nebude, naopak měď z anody přechází do roztoku. Z anody přechází do roztoku právě tolik atomů mědi, kolik se vylučuje na katodě a koncentrace roztoku se nemění.

2) V Hofmannově přístroji jsou platinové elektrody a elektrolytem je zředěná kyselina sírová. Vodíkové kationty přijímají na katodě elektrony a vylučují se jako plyný vodík. Anionty SO_4^{2-} předávají elektrony anodě a reagují s vodou za vzniku nové molekuly kyseliny sírové a plynného kyslíku. Počet molekul vodíku vyloučeného na katodě je dvakrát větší než počet molekul kyslíku vyloučeného na anodě. Proto i objem vodíku je dvojnásobný. Koncentrace roztoku se postupně zvyšuje.



Faradayovy zákony pro elektrolýzu.

Při elektrolýze se na katodě vždy vylučuje vodík nebo kov. Také na anodě se může vylučovat látka, například kyslík při elektrolýze zředěné kyseliny sírové v Hofmannově přístroji. Může však také docházet jen k rozpouštění anody jako při elektrolýze roztoku CuSO_4 v nádobě s měděnou anodou. Každá vyloučená molekula přijme z katody nebo odevzdá anodě několik elektronů. Označme z počet elementárních nábojů potřebných pro vyloučení jedné molekuly.

Projde-li povrchem elektrody celkový náboj $Q = I t$, je počet vyloučených molekul: $N = \frac{Q}{z \cdot e}$.

Vynásobíme-li to to číslo hmotností jedné molekuly $m_m = \frac{M_m}{N_A}$, kde M_m je molární hmotnost

vyloučené látky, N_A je Avogadrova konstanta, dostaneme celkovou hmotnost vyloučené

látky:
$$m = \frac{M_m}{N_A e z} Q = \frac{M_m}{F z} Q.$$

F – je Faradayova konstanta. Její hodnota je $9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$. Toto vyjadřuje zákon, který objevil Faraday:

1. Faradayův zákon: Hmotnost m vyloučené látky je přímo úměrná náboji Q , který prošel elektrolytem,
 $m = A \cdot Q = A \cdot I \cdot t$

Konstanta úměrnosti A , která je pro danou látku charakteristická, se nazývá elektrochemický ekvivalent látky. Udává se v jednotkách $\text{kg} \cdot \text{C}^{-1}$.

2. Faradayův zákon: Elektrochemický ekvivalent látky vypočteme, jestliže její molární hmotnost vydělíme Faradayovou konstantou a počtem elektronů potřebných k vyloučení jedné molekuly,

$$A = \frac{M_m}{F z}.$$

Látková množství různých látek vyloučených při elektrolýze týmž nábojem jsou chemicky ekvivalentní. (Mohou se navzájem nahradit v chemické sloučenině, nebo se mohou bez zbytku sloučit).

Využití elektrolýzy

Má široké technické využití při galvanickém pokovování, galvanickém leptání, v elektrometalurgii (např. při výrobě hliníku elektrolýzou taveniny oxidu hlinitého nebo sodíku elektrolýzou taveniny NaCl)

Galvanické články

V předchozí kapitole jsme si vysvětlili příčinu vzniku stálého napětí v galvanickém článku. Pokud budou elektrody ze stejného materiálu v témže elektrolytu jsou napětí na dvojvrstvách galvanického článku stejně veliká, avšak opačné polarity, takže jejich součet je 0. Jestliže touto soustavou již procházel proud, vznikly elektrolýzou rozkladné produkty, které změnily povrch elektrod. Např. vznikl nám kyslík případně vodík. Tím nám vznikají dvojvrstvy (mezi elektrolytem a kovem). Na nově vzniklých dvojvrstvách je jiné napětí než předtím a součet napětí na nich je různý od nuly. Elektrody se polarizovaly. Elektromotorické napětí, které vznikne polarizací elektrod (polarizační napětí) je opačné polarity než napětí původně připojené na elektrody. Za krátký čas po uzavření obvodu dosahuje polarizační napětí hodnoty vnějšího napětí, a proto proud z počáteční hodnoty klesne rychle na nulu. Horní hranicí polarizačního napětí je rozkladné napětí, takže větším vnějším napětím je možno v obvodu udržovat trvalý proud.

Soustava elektrolytu a dvou rozličných elektrod je vždy zdrojem napětí a tvoří galvanický článek.

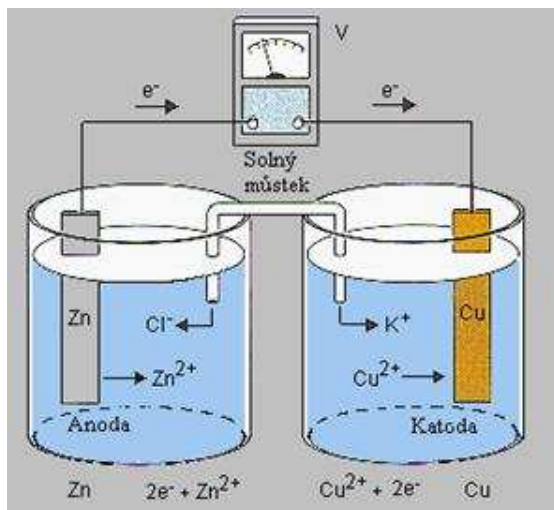
Spojíme-li vodivě póly galvanického článku, vzniká ve vnějším vedení proud od kladného pólu článku k zápornému a uvnitř článku pokračuje od záporné elektrody ke kladné. Článek se tím stává současně soustavou, ve které probíhá elektrolýza (způsobená vlastním proudem článku), kladný pól je teď katodou, záporný pól anodou. Může nastat polarizace elektrod – článek se polarizuje a tím napětí článku postupně klesá.

Druhy článků:

Voltův článek

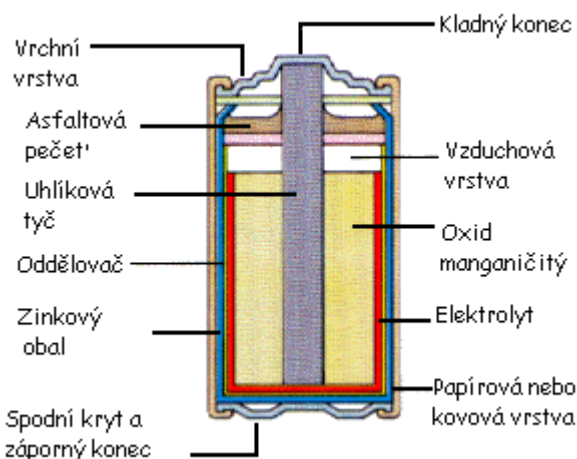
Skládá se z Zn a Cu elektrody, které jsou ponořeny do roztoku kyseliny sírové. Elektrolytický potenciál pro měď je +0,34 V a pro zinek a tentýž elektrolyt +0,76 V, je elektromotorické napětí mezi elektrodami 1,1 V. Toto napětí lze změřit voltmetrem a mezi elektrodami. Zinková elektroda tvoří záporný pól a měděná elektroda kladný pól Voltova článku. Jestliže k tomuto článku připojíme spotřebič, obvodem prochází elektrický proud. Napětí na svorkách zatíženého článku klesne na svorkové napětí. Proud ve vnějším obvodu je tvořen elektrony, v elektrolytu ionty a na povrchu elektrod probíhá výměna nábojů. Ze zinkové katody se odvádějí elektrony vnějším obvodem, rovnovážný stav mezi ní a elektrolytem se poruší. Proto do roztoku zředěné kyseliny sírové přecházejí další kladné ionty zinku a reagují s ionty SO_4^{2-} . Kladné vodíkové ionty obsažené v roztoku přibírají na měděné anodě elektrony přicházející vnějším obvodem od záporné elektrody. Tyto ionty se tak mění na elektricky neutrální částice a vylučují se na elektrodě. V zapojeném Voltově článku se tedy z katody uvolňují do roztoku ionty Zn^{2+} a vzniká síran zinečnatý. Z roztoku se vylučuje vodík. Těmito ději se článek postupně znehodnotí.

Danielův článek



Se skládá ze zinkové elektrody ponořené do vodného roztoku ZnSO_4 a měděné elektrody ponořené do vodného roztoku CuSO_4 . Oba elektrolyty jsou od sebe odděleny pórovitou stěnou, která zabraňuje smíchání, ale umožňuje přechod iontů. Elektromotorické napětí tohoto článku je 1,1 V.

Suchý článek



Označuje se Zn – C. Používá se v kapesních svítilnách. Zápornou elektrodu katodu tvoří zinková nádoba. Kladnou tvoří uhlíková tyčinka obklopená směsí burelu MnO_2 a koks. Jako elektrolyt slouží roztok salmiaku (NH_4Cl), jímž je napuštěna vrstva filtračního papíru. Vršek je zaplněn asfaltem. Elektromotorické napětí článku je 1,5 V. Připojíme-li spotřebič, prochází elektrický proud celým obvodem a uvnitř článku probíhá elektrolýza, při které se zinková nádoba rozpouští a na uhlíkové elektrodě se vylučuje vodík, který reaguje s burelem za vzniku vody. Tím se zabraňuje polarizaci

uhlíkové elektrody. Zinková nádoba se rozpouštěním postupně znehodnocuje a elektrolyt vybitého článku může proniknout do jeho okolí. Tři suché články tvoří plochou baterii.

Alkalické články

Jsou trvanlivější než články zinko-uhlíkové a při stejných rozměrech mohou dodat několikrát větší elektrickou energii. Záporná elektroda lisovaná z práškového zinku je obklopena kladnou elektrodou tvořenou směsí burelu a grafitu. Elektrolytem je hydroxid draselný (KOH) rozpuštěný v gelu. Ocelový plášť odděluje bezpečně elektrolyt od okolního prostoru i po vybití článku.

Akumulátor

Doposud nejpoužívanější je **olověný akumulátor**, vynalezený 1859 Francouzem **Gastonem Planté**.

do nádoby s vodným roztokem kyseliny sírové vložíme dvě olověné elektrody (zpravidla ve svislé poloze v určité vzdálenosti od sebe). Desky reagují s kyselinou sírovou a pokryjí se síranem olovnatým PbSO_4 . Stejně elektrické dvojvrstvy mají stejný elektrolytický potenciál, proto je mezi nimi nulové elektromotorické napětí. Když k deskám připojíme vnější zdroj stejnosměrného napětí, nastává proces nabíjení akumulátoru:

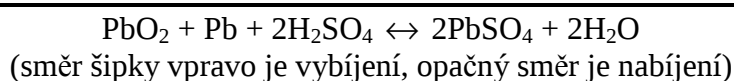
Nabíjení:

Záporné ionty SO_4^{2-} se pohybují k anodě, odevzdají jí náboj a přetvářejí PbSO_4 na PbSO_2 (tmavo hnědý). Kladné ionty vodíku se pohybují ke katodě, kde přebírají elektrony a redukují PbSO_4 na Pb (tmavo šedý). Mezi anodou a katodou naměříme elektromotorické napětí 2,75 V. Při nabíjení se vytváří kyselina sírová (roste koncentrace a elektrolyt houstne). Vznikl sekundární zdroj stejnosměrného napětí – nabitý akumulátor.

Vybíjení:

Při připojení nabitého akumulátoru ke spotřebiči nastává proces vybíjení akumulátoru. Kyselina sírová se spotřebovává a roztok řídne. Obě elektrody se postupně pokrývají síranem olovnatým (návrat do nenabitého stavu akumulátoru) a tím rychle klesá napětí z hodnoty 2,75 V na 2,1 V. Na této hodnotě se dlouho udržuje. Potom opět klesá a při dosažení hodnoty 1,85 V se musí akumulátor znovu nabít připojením na vhodný vnější zdroj stejnosměrného napětí.

Chemický proces vybíjení můžeme vyjádřit touto rovnicí:



Jednotlivé články olověných akumulátorů se spojují za sebou do akumulátorových baterií 6 V, 12 V, 24 V.

Kapacita akumulátoru se určuje celkovým nábojem, který je akumulátor schopen vydat při vybíjení. Měří se v coulombech, v praxi též v ampér hodinách (Ah) .

Praktické rady

Pro nabíjení akumulátoru platí obecná zásada, že velikost nabíjecího proudu by měl odpovídat zhruba 10% kapacity akumulátoru. Čím menším proudem a déle budeme akumulátor nabíjet, tím lépe se akumulátor dobije a také se prodlouží její životnost.

Většina dnešních akumulátorů je bezúdržbová. Dříve se na dolití akumulátorů používala destilovaná voda. Při zapojování akumulátoru zpět do motocyklu je dobré kontakty očistit drátěným kartáčem a namazat vazelínou kvůli zabránění oxidace v podobě bílého povlaku, který jinak zhoršuje elektrickou vodivost.

Plynování elektrod

Při nabíjení totiž utíkají z elektrolytu bubliny, jako by se akumulátor vařil. Tento jev pouze ukazuje na to, že rozklad síranu olova byl již ukončen a začíná elektrolýza vody. Voda se při nabíjení akumulátoru rozkládá na vodík a kyslík, a proto se akumulátory musí nabíjet na volném prostranství či ve větrané místnosti. Jinak při nahromadění těchto plynů může dojít k výbuchu.

Použití elektrolýzy. Koroze kovů

Chemické změny probíhající na elektrodách se dají využít různým způsobem.

a) Vylučování kovu na katodě. V roztoku může být více druhů iontů. Volbou vhodného napětí se dá dosáhnout, že se na katodě vylučují žádané ionty. Takto se elektrolyticky vyrábějí čisté kovy. Za elektrolyt se použije roztok soli kovu, který se má vylučovat na katodě, a za anodu se použije deska z příslušného kovu. Toto využíváme na elektrolytickou výrobu kovu, na elektrolytické čištění kovů, na galvanické pokovování, hotovení odlitků, je možno získat otisky dřevorytů, gramofonových desek.

b) Elektrolytický kondenzátor – má dvě kovové elektrody, mezi nimiž je elektrolyt. Za anodu se nejčastěji používá hliník. Průchodem proudu se na anodě vyloučí kyslí, který okysličuje povrch anody. Kysličník hlinitý je však dobrý izolantem, takže vytvořením vrstvy kysličníku hlinitého se proud přeruší. Máme kondenzátor, kde kov anody je jedním, elektrolyt druhým vodičem kondenzátoru. Dielektrikem je tenká vrstva kysličníku, a proto má kondenzátor velkou kapacitu při malých rozměrech. Smí být připojen jen podle vyznačené polarity.

Porušování povrchu kovů chemickým nebo elektrochemickým působením se nazývá koroze kovů. Materiál užitkových předmětů obsahuje přimíšené kovy a při dotyku s vodou se vytvářejí mikročlánky, které jsou zdrojem proudů způsobujících elektrolýzu – kov se rozleptá. Díky tomu je třeba kovy chránit proti korozi. Voda používaná v parních kotlích se zbavuje iontů (pára se vede přes železné, niklové nebo hořčíkové třísky). Někdy se chráněný stroj připojuje na záporný pól zvláštního zdroje napětí – katodová ochrana. Jindy se mění povrch chráněného kovu anebo kov přísadami, které zmenšují elektromotorické napětí mikročlánků. Povrch kovů se může chránit i nanášením ochranných vrstev, laků, nátěrů.