

6. Elektrický proud v elektrolytech

6.1 Elektrolytický vodič

Vyjděme z modelu krystalu kuchyňské soli, který se za normálních podmínek chová jako izolant.

Při teplotě 810 °C krystal taje a mění se na soustavu pohybujících se iontů Na^+ a Cl^- a stává se vodičem. V elektrickém poli se ionty uvedou do usměrněného pohybu ve směru intenzity (Na^+) a opačně (Cl^-). Vznikne elektrický proud – **iontový vodič elektrického proudu**.

Z iontu krystalu lze oddělit ionty i jiným způsobem. Podívejme se na molekulu vody. Spojnice atomu kyslíku se dvěma atomy vodíku svírají v tomto modelu 110°. Valenční elektrony H se posunou blíže ke kyslíku a vznikne **elektrický dipól**.

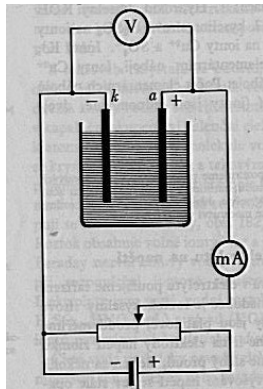
Dostane-li se krystal NaCl do styku s těmito dipóly, elektrické pole naruší soudržnost mezi ionty Na^+ a Cl^- , uvolňují se a vzniká roztok chloridu sodného ve vodě. Obsahuje volné ionty Na^+ a Cl^- – **má tedy iontovou vodivost – elektrolyt**.

Elektrolyt vzniká vždy při rozpouštění iontové sloučeniny v rozpouštědle.

Elektrolyty jsou roztoky solí, kyselin a zásad v rozpouštědle (např. ve vodě).

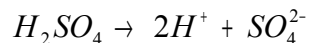
Dochází ke vzniku volných iontů – **elektrolytická disociace**.

Čistá voda prakticky nevede el. proud. Přidáním malého množství sol, kyseliny nebo zásady vznikne vodivý roztok. Vodiče, kterými do roztoku přivádíme proud, nazýváme **elektrody**.

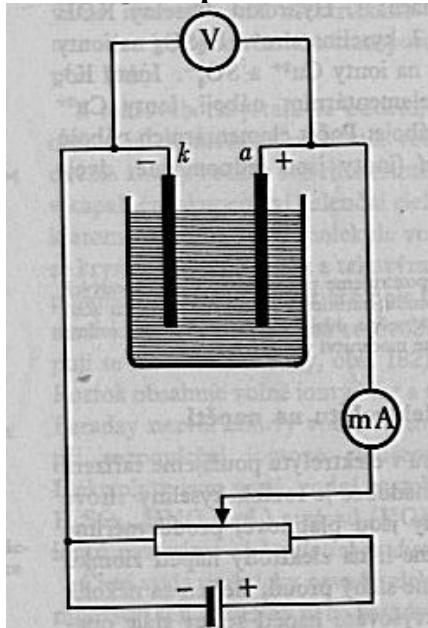


Máme dvě: **katoda** – připojíme k – pólu a **anodu** – připojíme k + pólu. Mezi elektrodami vzniká elektrické pole a tepelný pohyb iontů se skládá se složkou uspořádaného pohybu: kationy (kladně nabitě částice) se pohybují ke katodě a anionty (záporně nabitě částice) k anodě.

Příklady disociace:



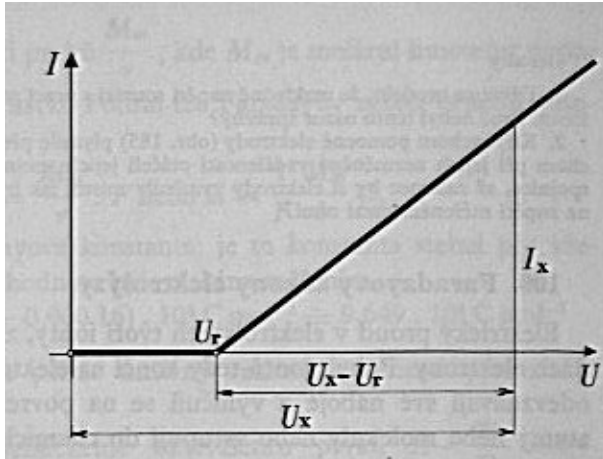
6.2 Závislost proudu v elektrolytu na napětí



Při pokusech s vedením proudu v elektrolytu použijeme zařízení dle obrázku. V nádobce je roztok kyseliny sírové o malé koncentraci a dvě platinové elektrody. Proud budeme měřit citlivým ampérmetrem.

Připojíme-i napětí zlomku voltu, zjistíme stálý proud, který za několik sekund zanikne. Při pomalém zvyšování se jev stále opakuje až do určitého napětí.

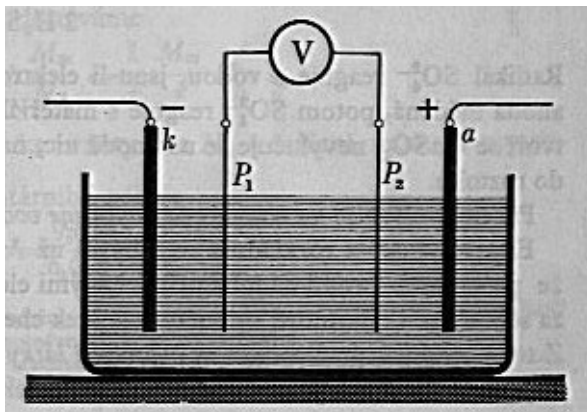
Trvalý proud vzniká až po překročení jistého hraničního napětí U_r – **rozkladné napětí**. Dále proud roste lineárně.



$$U = U_r + RI \quad (U > U_r)$$

R- je odpor elektrolytu

S rostoucí teplotou odpor klesá (neboť klesá viskozita – dochází ke zmenšení brždění iontů).



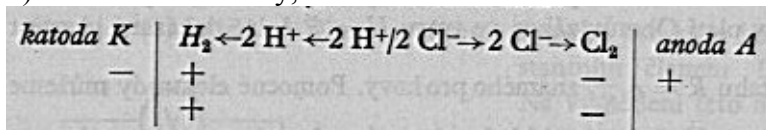
Do roztoku ponoříme dvě platinové elektrody a k nim dvě pomocné elektrody P₁ a P₂. Pomocné elektrody musí být ze stejného materiálu. K nim připojíme citlivý voltmetr a ten neukáže proud pokud tudy neprotéká proud. Napětí pak roste lineárně s proudem. Pro elektrolyty platí Ohmův zákon $U = RI$. To rozkladné napětí vzniká jako důsledek vstupování a vystupování proudu v elektrolytu.

6.3 Faradayovy zákony elektrolýzy

Elektrický proud v elektrolytech tvoří ionty, v elektrodách elektrony. Pohyb iontů končí na elektrodách, kde odevzdávají svůj náboj a vylučují se na povrchu elektrod jako atomy nebo molekuly nebo vstupují do chemické reakce s materiálem elektrody nebo s elektrolytem.

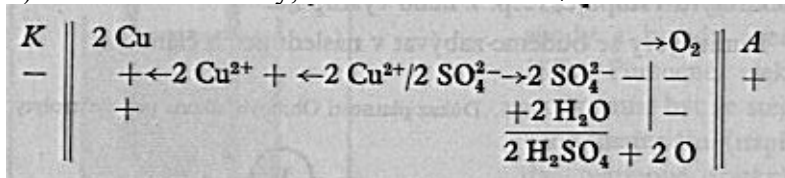
Uvedeme si dva příklady:

1) Platinové elektrody, vodní roztok HCl:



Na katodě se vždy vylučuje vodík nebo kov. V našem případě se na katodě vyloučí vodík a na anodě se vyloučí chlor a ten reaguje s vodou a vyloučí kyslík.

2) Platinové elektrody, vodní roztok CuSO₄:



Hmotnost m vyloučené látky je přímo úměrná náboji Q potřebnému k jejímu vyloučení.

Farradayův zákon vyjádříme vztahem: $\frac{m}{Q} = \frac{M_m}{v} \cdot \frac{1}{F}$ nebo $m = \frac{M_m}{v} \cdot \frac{Q}{F}$,

F – Faradayova konstanta – je pro všechny prvky stejná a hodnota byla získána měřením.

hodnota její je: $F = 9,649 \cdot 10^7 \text{ kmol}^{-1} \cdot C$.

Nechť elektrický náboj Q přeneše n iontů prvku o mocenství, pak $Q = N \cdot v \cdot e$, celková

hmotnost přenesených iontů: $m = N \cdot \frac{M_m}{N_A}$

$$N \cdot \frac{M_m}{N_A} = \frac{1}{F} \cdot \frac{M_m}{v} \cdot Q = \frac{1}{F} \cdot \frac{M_m}{v} \cdot N \cdot v \cdot e$$

$$e = \frac{F}{N_A} = 1,602 \cdot 10^{-19} C$$

Další elektrochemické ekvivalent látek jsou uvedeny v MFCHT.

Elektrochemický ekvivalent vyjádříme vztahem $A = \frac{m}{Q}$ nebo $A = \frac{1}{F} \cdot \frac{M_m}{v}$, je-li náboj

$$Q = It, \text{ můžeme psát } A = \frac{1}{F} \cdot \frac{M_m}{v} \cdot I \cdot t$$

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)

6.4 Galvanický článek stálý a nestálý

Už víme příčinu vzniku stálého proudu v galvanickém článku.

Jsou-li elektrody z téhož materiálu v témže elektrolytu jsou napětí na dvojrstvách stejně velká, ale opačné polarity. Součet je tedy 0. Pocházel-li tímto článkem proud, vznikly elektrolýzou rozkladné produkty, které změnilly povrch elektrod. Na nově vzniklých dvojrstvách je jiné napětí a jejich součet je různý od nuly – **elektrody se polarizovaly**. Vznikne polarizační napětí, které je opačné polarity než původně připojené na elektrody. Za krátký čas po uzavření obvodu dosáhne hodnoty vnějšího napětí, a proto proud klesá na nulu. Horní hranicí polarizačního napětí je rozkladné napětí U_r .

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

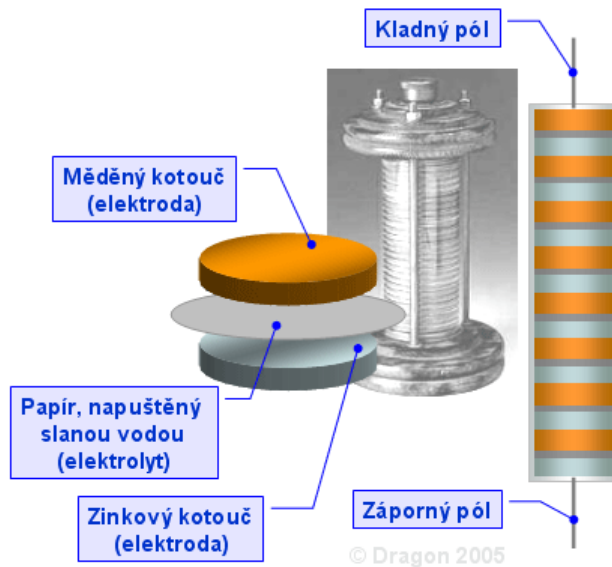
Spojíme-li póly vodivě, vzniká proud od + k – a uvnitř článku pokračuje od záporné elektrody ke kladné elektrodě.

Článek se tím stává soustavou v níž probíhá elektrolýza (způsobená vlastním proudem článku), kladný pól je teď katodou, záporný anodou. Může nastat polarizace elektrod a tím napětí článku postupně klesá.

Druhy článků:

1) Voltův článek

Voltův článek (Voltův sloup)



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. Elektromotorické napětí mezi elektrodami je 1,1 V. Můžeme ho změřit voltmetrem.

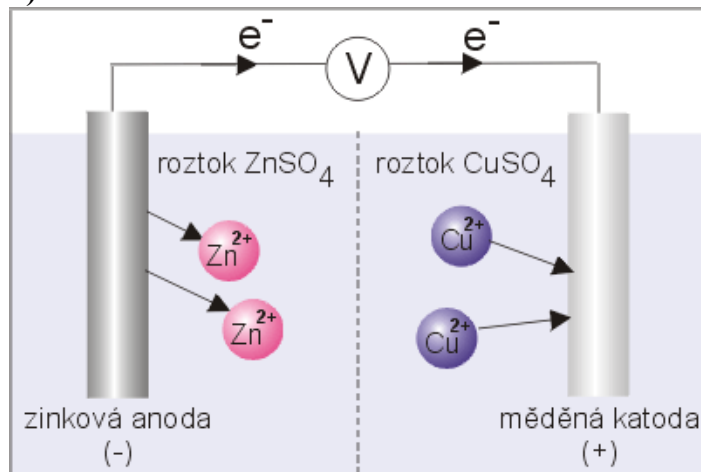
Zinková elektroda tvoří záporný pól a měděná elektroda kladný pól.

Jestliže k tomuto článku připojíme spotřebič, obvodem prochází elektrický proud. Napětí na svorkách zatíženého článku klesne na svorkové napětí.

Princip polarizace Voltova článku

Na počátku máme: $Zn / H_2SO_4 + H_2O / Cu^+$. Elektrolyzou probíhající uvnitř článku se měděná elektroda pokrývá vodíkovými bublinkami a vzniká nový článek $Zn^+ / H_2SO_4 + H_2O / H_2$ s opačným elektromotorickým napětím. Těmito ději se článek postupně znehodnotí. Dochází k polarizaci elektrod – využití u Pb akumulátoru.

2) Danielův článek



Skládá se ze zinkové elektrody ponořené do vodného roztoku $ZnSO_4$ a měděné elektrody ponořené do vodného roztoku $CuSO_4$.

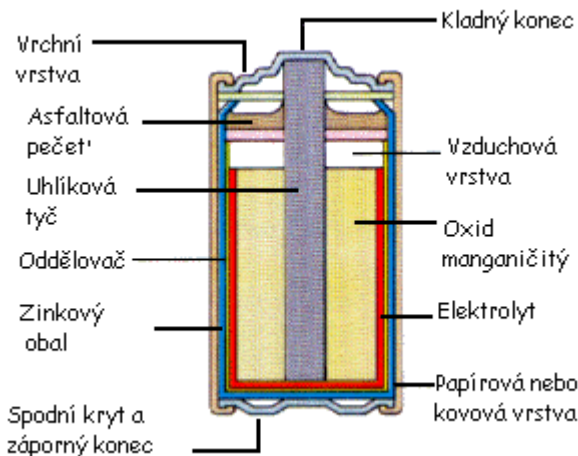
Oba elektrolyty jsou od sebe odděleny pórovitou stěnou, která zabraňuje smíchání, ale umožňuje přechod iontů. Elektromotorické napětí tohoto článku je 1,07 V. V tomto článku nedochází

k polarizaci.

Princip

Zinková elektroda vysílá při uzavření obvodu ionty Zn^{2+} , které procházejí pórovitou stěnou, do roztoku $CuSO_4$ a odtud vytlačuje ionty Cu^{2+} . Ty se vylučují na měděné elektrodě.

3) Suchý článek



Označuje se Zn – C.

Je nejběžnějším zdrojem napětí do běžných spotřebičů.

Složení:

Zápornou elektrodu katodu tvoří zinková nádoba. Kladnou tvoří uhlíková tyčinka obklopená směsí burelu MnO_2 a koxsu či tuhy. Tuha či koks zachycuje vodík. Jako elektrolyt slouží roztok salmiaku (NH_4Cl), jímž je napuštěna vrstva filtračního papíru. Vršek je zaplněn asfaltem.

Elektromotorické napětí článku je 1,5 V.

Princip:

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 nádobka se rozpouštěním postupně znehodnocuje a elektrolyt vybitého článku může proniknout do jeho okolí.

Tři suché články tvoří plochou baterii.

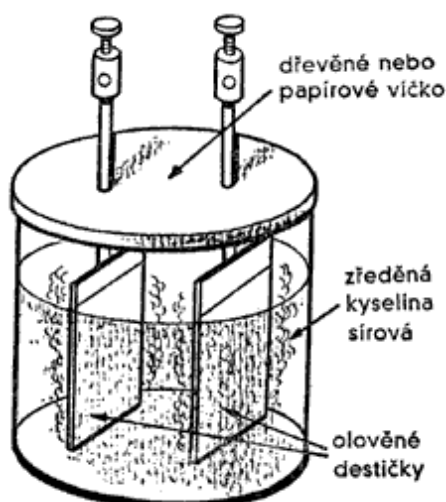
4) Alkalické články

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.

5) Akumulátory

a) Olověný

Jsou to polarizační články, které se stávají zdroji elektromotorického napětí po předcházející průchodu elektrického proudu a po proběhnutí chemických změn na elektrodách.



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:

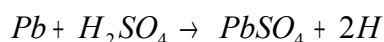
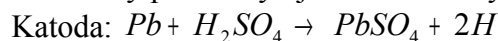
Nabíjení:

Záporné ionty SO_4^{2-} se pohybují k anodě, odevzdají jí náboj a přetvářejí PbSO_4 na PbSO_2 (barva tmavo hnědá). 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.

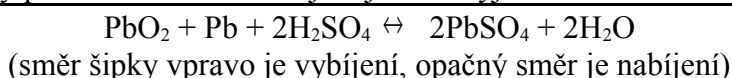
Vybíjení:

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:



Nabíjení je opačný proces a oba dva se dají najednou vyjádřit:



Jednotlivé články olovených akumulátorů se spojují za sebou (sériově) 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 vozidla 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.

b) Ni-FeSložení akumulátoru: $^- Fe / KOH + H_2O / Ni^+$

Zápornou elektrodu tvoří práškové železo lisované do ocelové mříže a kladnou elektrodu prášek Ni a Ni(OH)₂ a taky je lisovaný. Nabíjecí napětí je 1,65-1,7 V. Vybíjecí napětí klesá z hodnoty 1,5 V na 1 V.

c) Ni-CdSložení akumulátoru: $^- Cd / NaOH + H_2O / Ni^+$ **Přehled galvanických článků**

název článku	elektrody	elektrolyt	U _e [V]	e _m [kJ/kg]	e _v [MJ/m ³]	poznámka
primární články						
Voltův článek	+měď Cu -zinek Zn	kyselina sírová H ₂ SO ₄	1	?	?	historicky první zdroj stálého elektrického proudu
zinko-uhlíkový článek (Leclancheův článek)	+uhlík C -zinek Zn	salmiak NH ₄ Cl + burel MnO ₂	1,5	240	450	obyčejné baterie
alkalický článek	+burel MnO ₂ -zinek Zn	hydroxid draselný KOH	1,2	280	900	kvalitnější baterie
zinko-stříbrný článek	+stříbro Ag -zinek Zn	hydroxid draselný KOH	2,2	440	1400	velmi kvalitní baterie
Bunsenův článek	+Uhlík C -zinek Zn	Kyselina sírová, Kyselina dusičná	1,9	?	?	vyšší proudy
lithiový článek	+burel MnO ₂ -lithium Li	lithiová sůl v organickém rozpouštědle	3,1	?	2100	dlouhá životnost
sekundární články						
olověný akumulátor	+oxid olovičitý PbO ₂ -olovo Pb	kyselina sírová H ₂ SO ₄	2,2	140	240	tvrdý zdroj
nikl-ocelový akumulátor (NiFe)	+nikl Ni -ocel	hydroxid draselný KOH	1,2	?	?	nízká účinnost
nikl-kadmiový alkalický akumulátor	+nikl Ni -kadmium Cd	hydroxid draselný KOH	1,3	120	350	obyčejné dobíjecí baterie, jedovatý
nikl-vodíkový	+nikl Ni	hydroxid	1,3	280	720	kvalitní

alkalický akumulátor	-vodík MH	draselný KOH				akumulátory, nejedovatý
Lithium-iontový akumulátor	+uhlík C -oxid lithný Li ₂ O	Chlorid Lithný LiCl + rozpuštědlo	3,7	?	?	Velmi vysoká kapacita
Lithium-polymerový	+ ??? – ???		3,8	?	?	Velmi vysoká kapacita
Nikl-zinkový	+ ??? – ???		1,6	?	?	kvalitní akumulátory, nejedovatý

6.5 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 kyslík, 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.