

2. Faradayův zákon

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

Úlohy

- 1 Jaký je fyzikální význam Faradayovy konstanty?
- 2 Určete elektrochemický ekvivalent niklu v roztoku síranu nikelnatého NiSO_4 . Relativní atomová hmotnost niklu je 58,71.
- 3 Jak dlouho musí roztokem síranu nikelnatého procházet proud 5,0 A, aby se na katodě o povrchu $2,1 \text{ dm}^2$ vyloučila vrstva niklu silná 0,020 mm? Hustota niklu je $8\,900 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Jaká elektrická práce se při tom spotřebuje, jestliže napětí mezi katodou a anodou je 3,5 V?
- 4 Jaké je látkové množství vodíku, který se vyloučí na katodě Hofmannova přístroje proudem 0,50 A za 30 minut? (Na vyloučení jedné molekuly H_2 potřebujeme 2 elementární náboje.) Jaký objem bude mít vyloučený vodík za normálních podmínek?
- 5 Nakreslete schéma obvodu, ve kterém jsou sériově zapojeny tři elektrolytické nádoby s vodnými roztoky AgNO_3 , CuCl a CuSO_4 . Jaké množství mědi se vyloučí na katodě v druhé a třetí nádobě za dobu, za kterou se v první nádobě vyloučí 108 g stříbra?
- 6 Jak velký povrch musí mít anoda elektrolytického kondenzátoru o kapacitě $100 \mu\text{F}$, je-li tloušťka dielektrika 10^{-4} mm a relativní permitivita 10?

R4.2 Voltampérová charakteristika elektrolytického vodiče

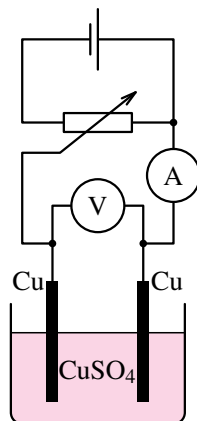
Vedení elektrického proudu v elektrolytu zprostředkují kladné a záporné ionty. Pokud by tyto částice nereagovaly s kovovými elektrodami ponořenými do elektrolytu, probíhalo by vedení elektrického proudu obdobně jako u kovových vodičů. Tak je tomu při pokusu podle obr. R4-1. Na něm je znázorněna elektrolýza roztoku CuSO_4 v nádobě s měděnými elektrodami. Na katodě se z elektrolytu vylučuje měď a na anodě stejné množství mědi přechází do roztoku. Charakter elektrod, koncentrace elektrolytu, a tedy ani jeho vodivost se nemění.

Pomocí potenciometru budeme zvětšovat napětí na elektrodách a měřit proud procházející elektrolytem. Zjistíme, že proud je přímo úměrný napětí. Platí tedy Ohmův zákon

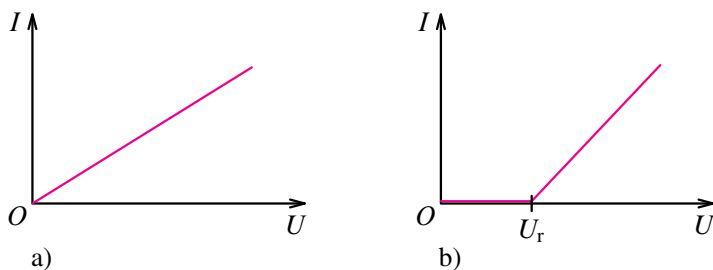
$$I = \frac{U}{R}.$$

Graf na obr. R4-2a představuje voltampérovou charakteristiku elektrolytického vodiče.

Obdobný průběh bychom očekávali i při dalším experimentu, kdy k elektrolýze použijeme rovněž elektrody ze stejného kovu. Může to být např. Hofmannův přístroj s platinovými elektrodami, který jsme použili k elektrolýze zředěné kyseliny sírové (viz čl. 4.2). Při elektrolýze se na katodě uvolňuje vodík a na anodě kyslík a oba plyny v podobě bublinek obalují elektrody. Pak už nemůžeme elektrody považovat za stejné, a to se projevuje tím, že každá elektroda má vzhledem k elektrolytu jiný potenciál. Dochází k **polarizaci elektrod** a vzniká sekundární elektrochemický článek, jehož **polarizační napětí** je orientováno opačně než napětí připojeného zdroje.



R4-1 Elektrolýza síranu měďnatého



R4-2 Voltampérové charakteristiky elektrolytického vodiče

Pokud při elektrolýze nastavíme malé napětí, vznikne jen nepatrný proud, který za krátkou dobu vlivem polarizace elektrod opět zanikne. Aby v elektrolytu vznikl trvalý proud, je třeba vnějším napětím překonat polarizační napětí. Toto nejmenší napětí zdroje je tzv. **rozkladné napětí** U_r . Potom proud s napětím lineárně roste a voltampérová charakteristika odpovídá grafu na obr. 4-2b.

Závislost proudu na napětí je popsána vztahem

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

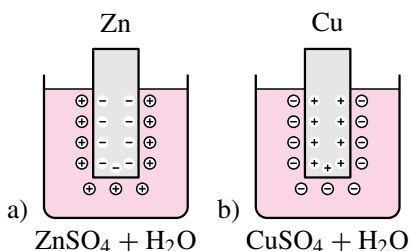
Při elektrolýze zředěné kyseliny sírové v Hofmannově přístroji je rozkladné napětí $U_r = 1,68 \text{ V}$.

Elektrolýza nastává při každém napětí jen v případě, když na povrchu elektrod, popř. v jejich okolí nevznikají žádné chemické změny. Pokud k takovým změnám dochází, vede elektrolyt proud až při napětí větším, než je rozkladné napětí.

Velikost rozkladného napětí určují děje probíhající na elektrodách. Ponoříme-li do elektrolytu kovovou elektrodu, dojde k reakci, při které část iontů kovu přechází do elektrolytu a na elektrodě převládne záporný náboj elektronů. Na rozhraní kovu a elektrolytu vzniká **elektrická dvojvrstva** s určitým rozdílem potenciálů. Ten zabrání dalšímu přechodu iontů do elektrolytu a potenciál se ustálí na určité hodnotě, která je pro daný kov ve styku s elektrolytem obsahujícím ionty kovu charakteristická. Hodnoty těchto tzv. **elektrodoových potenciálů** jsou pro různé kovy uvedeny v MFChT.

Při pokusu s měděnými elektrodami v roztoku CuSO_4 zůstávají elektrody i během elektrolýzy stejné a potenciály obou dvojvrstev se navenek ruší. Naopak při elektrolýze zředěné kyseliny sírové se stejné elektrody pokrývaly vodíkem a kyslíkem, takže vznikly dvě různé dvojvrstvy s odlišnými potenciály. Jejich rozdíl se navenek projevuje jako rozkladné napětí U_r .

Vznikem elektrických dvojvrstev také vysvětlujeme podstatu elektrochemických článků. Jejich elektrody jsou z různých kovů a každá má jiný elektrodový potenciál. Např. ze zinkové elektrody ponořené do roztoku síranu zinečnatého se uvolňují kladné ionty zinku. Ty jsou současně přitahovány k elektrodě, která uvolněním kladných iontů získá záporný náboj. Ionty ob-



R4-3 Vznik elektrické dvojvrstvy

klopují elektrodu a nastává rovnovážný stav, kterému odpovídá elektrodový potenciál zinku $-0,76 \text{ V}$ (obr. R4-3a). Poněkud odlišně probíhá tento děj v případě měděné elektrody v roztoku CuSO_4 . Měď má menší rozpouštěcí schopnost a kationty Cu^{2+} se v tomto případě vylučují na povrchu elektrody.

Elektroda tím získá kladný náboj a v elektrolytu zbývají záporné ionty SO_4^{2-} , které elektrodu obklopují (obr. R4-3b). Rovnovážnému stavu odpovídá kladný elektrodový potenciál $+0,34 \text{ V}$ (obr. R4-3b). V elektrochemickém článku určuje rozdíl potenciálů obou elektrod elektromotorické napětí zdroje.

Poznámka: Přímé měření elektrodových potenciálů není možné. Proto se zjišťuje jen relativní hodnota potenciálu elektrody z určitého kovu vzhledem k vhodně zvolené elektrodě, jejíž potenciál je považován za nulový. Používá se tzv. *standardní vodíková elektroda*, což je platinová elektroda pokrytá bublinkami vodíku.

R4.3 Elektrochemické články

Elektrochemické články se dělí do dvou skupin – primární články a sekundární články.

Primární elektrochemické články tvoří elektrody v prostředí vhodného elektrolytu a jejich napětí je určeno elektrochemickými potenciály materiálu elektrod v daném prostředí. Děje probíhající na elektrodách jsou nevratné, tzn. že články tohoto typu jsou určeny pro jednorázové použití a jejich napětí není možné po vybití obnovit.

Sekundární elektrochemické články neboli **akumulátory** mají podstatně větší praktický význam. Po jejich vybití je možné při nabíjení vyvolat takové elektrochemické děje na elektrodách, při kterých se napětí článku obnoví, a ten se opakovaně stává zdrojem elektrické energie.

Primární elektrochemické články

Jako příklad primárního článku jsme v čl. 4.3 uvedli **zinko-chloridový článek**, který patří k nejstarším elektrochemickým zdrojům napětí. Jeho praktický význam je však v současnosti již poměrně malý.

Nejvíce je využíván **alkalický článek**. Jeho konstrukce je patrná z obr. R4-4. Vnější obalem článku je ocelový váleček vyplněný několika vrstvami složek článku. Vnější vrstvu tvoří kladná elektroda, kterou je směs burelu (MnO_2) a uhlíku (sazí). Vnitřní plocha kladné elektrody je pokryta separátorem, což je papír nasycený elektrolytem – hydroxidem draselným (KOH). Vnitřní prostor článku je vyplněn gelem s rozptýleným práškovým zinkem, který tvoří zápornou elektrodu. Do válečku anody je zasunuta mosazná jehla spojená s vodivým dnem článku, které je záporným pólem článku. Použití zinkového prášku značně zvětšuje povrch, na němž probíhají elektrochemické reakce. Proto mají