

## 16. Elektrický proud v elektrolytech, plynech a ve vakuu

### Kapaliny

Kovy – vodiče 1. třídy – elektronová vodivost – při průchodu proudem nedochází k chemickým změnám ani k přenosu látky.

### Kapaliny:

1) neelektrolyty – nevedou elektrický proud (alkoholy, sacharidy, aldehydy, estery, většina kapalin v chemicky čistém stavu)

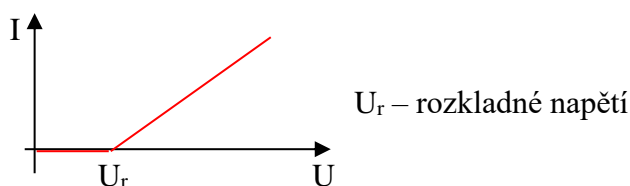
2) **elektrolyty – vodiče 2. třídy** – při průchodu proudem dochází k chemickým změnám i k přenosu látky (vodné roztoky kyselin, solí a zásad, roztavené soli,...)

**Elektrolytická disociace** – děj rozpadu látky na ionty (způsoben rozpouštědlem). Během tohoto děje získává původně nevodivá kapalina volné elektricky nabitě částice a stává vodičem.

- disociace kyseliny: ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$   
(kationt  $\text{H}^+$  vytváří tzv. oxoniový ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  s molekulou vody)
- disociace zásady:  $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$
- disociace soli:  $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  nebo  $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

**Elektrolýza** - děj usměrněného pohybu iontů, k němuž dojde po ponoření elektrod do elektrolytu. Ty na elektrodách odevzdávají el. náboj, mění se v neutrální atomy či skupiny atomů a vylučují se nebo reagují s materiálem elektrod nebo s elektrolytem.

### **V-A charakteristika elektrolytu:**



Pozn. 1: Pokud bychom na ose x zaznamenávali napětí na elektrolytu, nevyskytovalo by se ve V-A charakteristice rozkladné napětí a graf by vycházel přímo z počátku. **Ohmův zákon pro elektrolyt tedy platí.**

Pozn. 2: Příčinou vzniku *rozkladného napětí*  $U_r$  jsou děje probíhající na elektrodách. Při ponoření kovové elektrody do elektrolytu dochází k reakci, při níž část iontů kovu přechází do elektrolytu a na elektrodě převládne záporný náboj elektronů (ponoření Zn elektrody do roztoku  $\text{ZnSO}_4$ ) nebo se část kationtů z elektrolytu připojí ke krystalické mřížce elektrody, která se nabije kladně (ponoření Cu elektrody do  $\text{CuSO}_4$ ). Na rozhraní kovu a elektrolytu vzniká elektrická dvojrstva s určitým elektromotorickým napětím. Na elektrodách vznikají různé dvojrstvy, jejichž elektromotorická napětí jsou různá a jejichž rozdíl se navenek projevuje vznikem rozkladného napětí  $U_r$ . Říkáme, že elektrody se polarizují a vzniká na nich polarizační napětí opačně orientované než elektromotorické napětí připojeného vnějšího zdroje.

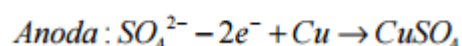
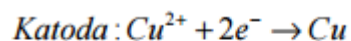
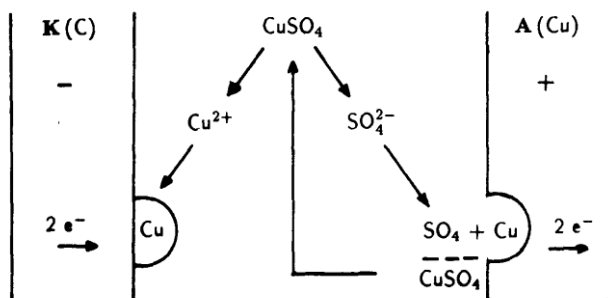
Elektrické pole, které vznikne v elektrolytu mezi anodou (spojenou s kladným pólem zdroje) a katodou (spojenou se záporným pólem zdroje), působí na ionty elektrostatickými silami a vyvolává jejich uspořádaný pohyb = elektrický proud. Kationty se pohybují směrem ke katodě, anionty k anodě. Na elektrodách odevzdávají ionty svůj náboj a mění se v elektricky neutrální atomy nebo molekuly, které se vylučují na povrchu elektrod nebo chemicky reagují s materiálem elektrody nebo elektrolytem. Látkové změny vyvolané průchodem proudem elektrolytem na elektrodách se nazývají **elektrolýza**.

Prochází-li elektrolytem elektrický proud, dochází v elektrolytu k chemickým změnám, které mohou mít různý charakter.

### 1. Elektrolýza modré skalice

Elektrolyt: roztok  $\text{CuSO}_4$ , elektrody: Cu (anoda), C (katoda);

- Kationty  $\text{Cu}^{2+}$  přijímají na katodě dva elektrony a vylučují se jako neutrální atomy mědi, anionty  $\text{SO}_4^{2-}$  reagují s materiálem anody a vytvářejí opět molekuly  $\text{CuSO}_4$ .
- Z anody přechází do roztoku tolik atomů mědi, kolik se vyloučí na katodě - koncentrace roztoku se tedy nemění.

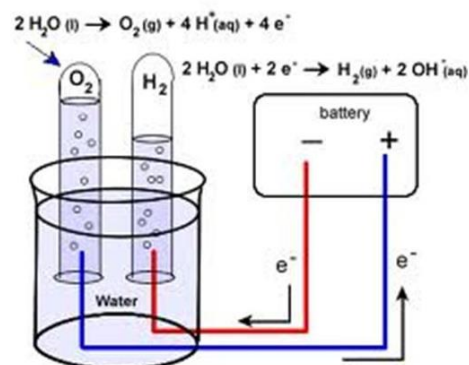


### 2. Hoffmanův přístroj – elektrolýza vody

Elektrolyt: zředěná kyselina sírová, elektrody: platinové

- Vodíkové kationty přijímají na katodě elektrony a vylučují vodík.
- Anionty  $\text{SO}_4^{2-}$  předávají elektrony anodě a reagují s vodou za vzniku nové kyseliny sírové a plynného kyslíku.
- Počet vyloučených molekul vodíku je dvakrát větší než počet molekul kyslíku. Proto je objem vodíku dvojnásobný a koncentrace roztoku se postupně zvyšuje.

### Elektrolýza vody



Při elektrolýze se na katodě vždy vylučuje vodík nebo kov. Množství vyloučených látek popisují Faradayovy zákony.

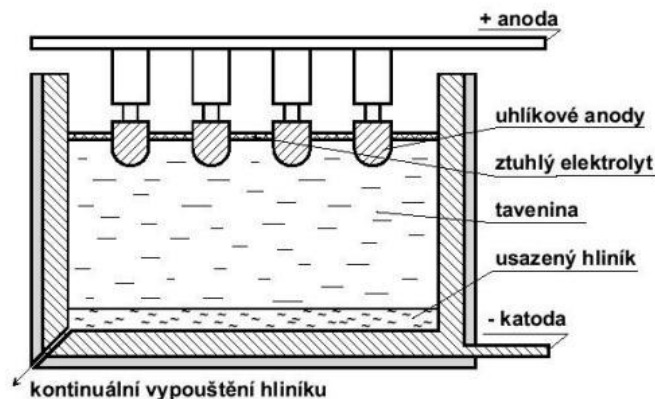
#### Faradayovy zákony elektrolýzy:

1. Hmotnost  $m$  látky vyloučené na elektrodách je přímo úměrná náboji, který prošel elektrolytem:  $m = A \cdot Q = A \cdot I \cdot t$ , kde  $A$  je elektrochemický ekvivalent látky (pro danou látku konstantní).

2. Hmotnosti různých prvků (nebo radikálů) vyloučených při elektrolýze stejným nábojem jsou chemicky ekvivalentní (mohou se vzájemně zastupovat či beze zbytku slučovat), neboli elektrochemický ekvivalent  $A$  závisí přímo úměrně na molární hmotnosti látky:  $A = \frac{M_m}{F \cdot z}$ , kde  $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $z$  je nábojové číslo iontu.

## Užití elektrolýzy:

1) *Elektrometalurgie* – získávání kovů z roztoků díky vylučování kovů na katodě při elektrolýze. Na obrázku je výroba hliníku.



2) *Galvanostegie* – galvanické pokovování

- je pokovovací proces, kdy se ionty kovu v roztoku pohybují v elektrickém poli tak, aby vytvářely povlak na elektrodě. Používá se stejnosměrný proud.
- Kationty dané látky se na katodě redukují z roztoku a potahují vodivý předmět tenkou vrstvou materiálu.

3) *Galvanoplastika* – vytváření odlitků, matric,...

4) *Elektrolytické kondenzátory* (dielektrikem je velmi tenká ( $10^{-4}$  mm) vrstva nevodivého  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) – více v rozšíření.

## Další užití elektrolytů:

### Chemické zdroje napětí

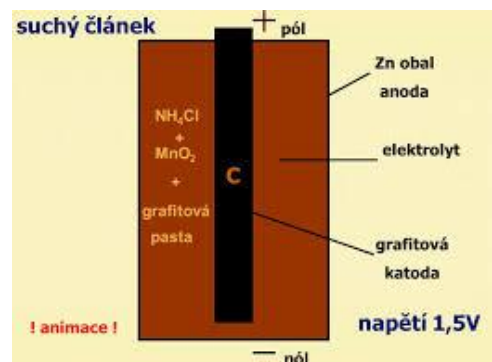
Je-li kov ve styku s roztokem, vytváří se na rozhraní elektrická dvojvrstva (ionty kovu přecházejí do elektrolytu nebo se ionty elektrolytu vylučují na elektrodě) – napětí mezi povrchem kovu elektrody a obklopujícím elektrolytem **je elektrolytický potenciál**. Určují se jen poměrné hodnoty (základní je vzhledem k dohodou stanovené vodíkové elektrodě s potenciálem označeným za nulový).

Různou kombinací elektrod a elektrolytů vznikne zdroj stejnosměrného napětí.

a) **Galvanické články** – primární

Tvořeny dvěma elektrodami z různých kovů, mezi kterými je umístěna vodivá kapalina (elektrolyt). Využívá chemickou energii uvolněnou při reakci kovových elektrod s elektrolytem, která se přeměňuje na energii elektrickou.

- Nelze je nabíjet, průchodem el. proudu se povrch elektrod pokrývá produkty elektrolýzy, mění se kvalita povrchu, vznikají nové dvojvrstvy – **polarizace elektrod**. Původní napětí postupně klesá až na nulu (technickými úpravami lze vliv polarizace omezit).
- Příklady:
  - o *Voltův článek* – elektrody – Zn, Cu; elektrolyt – zředěná  $\text{H}_2\text{SO}_4$
  - o *Suchý článek* (monočlánek, Leclancheův článek)  
Anodu tvoří zinkový kalíšek, který zároveň tvoří vnější obal článku. Katodu tvoří práškový oxid manganičitý ( $\text{MnO}_2$ , burel), který je pro



lepší vodivost smíchan s práškovým uhlíkem. Do této směsi je vložena uhlíková tyčinka umístěná v ose článku.

- o *Danielův článek* se skládá ze dvou elektrod (měděné a zinkové) a z roztoků elektrolytů (roztok  $\text{Cu}^{2+}$  soli a roztok  $\text{Zn}^{2+}$  soli).

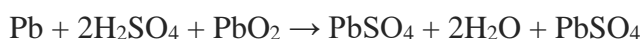
- baterie = spojení více monočlánků

b) **Akumulátory** – sekundární (lze je znovu nabíjet)

Olověný akumulátor je sekundární galvanický článek s elektrodami na bázi olova, jehož elektrolytem je kyselina sírová.

- Z chemického hlediska tvoří kladnou elektrodu olověného akumulátoru olovo (Pb) a zápornou elektrodu oxid olovičitý ( $\text{PbO}_2$ ). Kyselina sírová, sloužící jako elektrolyt, má koncentraci 35 % (v případě úplně nabitého akumulátoru). Při vybíjení dochází ke vzniku síranu olovnatého ( $\text{PbSO}_4$ ) na obou elektrodách, elektrolyt je ochuzován o kyselinu sírovou a je obohacován vodou.

- Celková reakce vybíjení:



Příklady: Olověný akumulátor, oceloniklový (NiFe) akumulátor, niklkadmiový (NiCd) akumulátor, Lithium-iontový (Li-ion)...

Pozn.: Reakce při vybíjení: Na záporné elektrodě:  $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$

Na kladné elektrodě:  $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Při nabíjení probíhají uvedené reakce opačným směrem. Vybíjení akumulátoru probíhá také samovolně bez připojení k elektrickému obvodu – samovybíjením. Rychlost samovybíjení je zhruba 3-20% kapacity za měsíc.

Souhrnná reakce:  $2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$

Jmenovité napětí jednoho článku: 2 V (napětí naprázdno nabitě 6článekové baterie: 12,6–12,8 V)

## Plyny

Plyny jsou za normálních podmínek nevodiče.

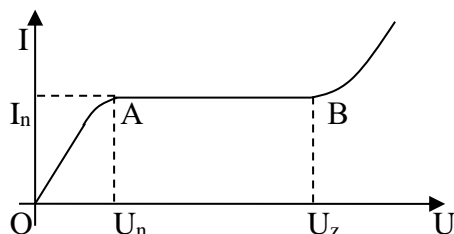
**Ionizace** – děj, při němž se vnějším zásahem **ionizátoru** (plamen, rtg. záření, UV-záření, katodové záření, silné el. pole,...) z původně neutrálních atomů a molekul tvoří elektricky nabitě částice.

Vedení el. proudu v plynu = výboj.

**Výboj** - **nesamostatný** (probíhá pouze za přítomnosti ionizátoru)

- **samostatný** (trvá i po odstranění ionizátoru) – el. pole je tak silné, že se ionty samy při své velké rychlosti stávají ionizačním činidlem – **ionizace nárazem** – lavinovitá ionizace (na tomto principu založen např. Geiger-Müllerův počítač).

## **V-A charakteristika výboje:**



$I_n$  – nasycený proud

$U_z$  – zápalné napětí

úsek OAB – **nesamostatný výboj**

- Za přítomnosti ionizátoru vznikají v plynu volné ionty a elektrony, které se pohybují k příslušným elektrodám. Kromě toho vzájemně rekombinují. Čím je napětí větší, tím rychleji se ionty pohybují a tím méně jich stačí zrekombinovat. Proud roste lineárně a platí Ohmův zákon.

- Při napětí  $U_n$  se pohybují ionty už tak rychle, že prakticky nerekombinují a všechny vzniklé ionty dospějí k elektrodám. Ustálený elektrický proud nazýváme nasycený proud.
- Dosáhne-li napětí hodnoty  $U_z$  - zápalného napětí - je rychlost (a energie) elektronů tak velká, že mohou samy ionizovat neutrální molekulu, do které narazí. Zvyšuje se tak počet nosičů náboje a proud opět roste. Navíc v této oblasti už není potřeba žádný ionizátor - ionizace nárazem je dostačující. Nastává samostatný výboj v plynu.

## Samostatný výboj v plynu:

### 1. za normálních podmínek

a) *obloukový výboj* – plynem prochází značný proud (napětí aspoň 60V, které dává proud aspoň 10A) → vysoká teplota plynu i elektrod (až 6000°C) přispívá k ionizaci nárazem (pozn. elektrody uhořívají – záporná pomaleji, zahrocuje se, v kladné se tvoří kráter).

Pozn.: Popis výboje. Přiblížíme-li elektrody (např. uhlíkové) k sobě a přitiskneme-li je k sobě, konce elektrod se rozzhávají a po oddálení elektrod od sebe (řádově na milimetry) způsobí tepelnou ionizaci molekul okolního vzduchu. Obvodem prochází velký elektrický proud, kterým se teplota elektrod i plazmy mezi nimi zvýší na několik tisíc kelvinů. Pro technickou praxi je tento typ výboje nejrozšířenější.

Užití: obloukové pece, obloukové svařování, osvětlovací výbojky (xenonové, sodíkové, rtuťové) – intenzivní zdroj světla,...

b) *jiskrový výboj* – krátkodobý.

- Dojde k němu, když intenzita elektrického pole mezi elektrodami dosáhne hodnoty potřebné pro lavinovitou ionizaci, ale zdroj tohoto pole není schopen trvale dodávat elektrický proud. Vysokou teplotou se narušuje povrch elektrod.

Užití: elektrojiskrové obrábění (obráběná součástka – anoda), elektrické svíčky v zážehových spalovacích motorech.

Pozn.: Mohutným jiskrovým výbojem přírodního charakteru je blesk, kterým se během bouřky vyrovnává elektrické napětí mezi dvěma mraky nebo mrakem a zemským povrchem, které dosahuje až 10<sup>9</sup>V. Během tisíciny sekundy dosahuje proud hodnot až 10<sup>5</sup>A a uvolňuje se energie až 100 kWh.

c) *koróna* (tichý) – samovolný doutnavý výboj, malé hodnoty proudu – vznik v okolí hran, hrotů, tenkých vodičů (dosáhne-li el. pole intenzity dostačující k ionizaci molekul)

Užití (projevy): Elektrofiltry, Eliášovo světlo, vysokonapěťová vedení – nežádoucí (ztráty),...

### 2. za sníženého tlaku

- K pozorování výboje za sníženého tlaku slouží výbojová trubice, z níž je postupně odčerpáván vzduch. Při poklesu tlaku (už na hodnotu asi 10<sup>4</sup> Pa) se náhle objeví úzký vlnící se pruh výboje, který se postupně rozšiřuje a při tlaku 100 Pa vyplňuje celou trubici. Probíhá *doutnavý výboj*, který se od obloukového liší malým proudem a nízkou teplotou elektrod i výbojové trubice.

Užití doutnavého výboje:

1. Doutnavky - krátké výbojky plněné neonem při tlaku řádově 1000 Pa. V nich nevzniká anodový sloupec, ale jen katodové doutnavé světlo, které pokrývá elektrodu s nižším potenciálem. Zápalné napětí je 80 -150V. Užití v kontrolních světlech s nepatrnou spotřebou, ...
2. Reklamní trubice, zářivky - využívají anodový sloupec. Jejich plynnou náplň tvoří argon a páry rtuti. Samotný výboj vydává především ultrafialové záření, které způsobuje světélkování vrstvy oxidů kovů nanesené na vnitřní stěně trubice. Světelná účinnost je několikrát větší v porovnání se žárovkami.

**Katodové záření** – vzniká ve výbojové trubici při velmi nízkém tlaku (pod 2Pa) a dostatečně vysokém napětí na elektrodách (řádově  $10^4\text{V}$ ). Jedná se o tok elektronů emitovaných přímo z kovu katody.

Základní vlastnosti:

- šíří se přímočaře, není-li pod vlivem elektrického nebo magnetického pole
- v elektrickém a magnetickém poli se vychyluje
- způsobuje při interakci s některými látkami jejich zahřívání a světélkování; má chemické účinky
- proniká velmi tenkými materiály a rozptyluje se
- vyvolává rtg. záření, dopadá-li na kovové materiály s velkou relativní atomovou hmotností

## Rozšíření pro zájemce

### **Užití elektrolýzy**

*Elektrolytické kondenzátory* (dielektrikem je velmi tenká ( $10^{-4}\text{mm}$ ) vrstva nevodivého  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

- Elektrody mají velký povrch, který je tvořen nepravidelně naleptanou strukturou povrchu hliníku. Katoda je tvořena vodivým elektrolytem, který může být tekutý, polosuchý nebo pevný. Anoda je tvořena čistou hliníkovou fólií, na které je vrstvička  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nebo fólií z čistého sintrovaného tantalu, na které je vrstvička  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , tato vrstvička je dielektrikum.
- Jeho výhodou je vysoká měrná kapacita, nevýhodou naopak to, že nesmí být přepólován a obvykle snese oproti jiným typům jen velmi nízké napětí. Pokud kondenzátor není dlouhou dobu pod napětím, jeho kapacita se zmenší. Do jisté úrovně se dá zase obnovit připojením stejnosměrného proudu. Pokud je elektrolyt kapalný, časem vysychá - ve starších zařízeních je pak nutné elektrolytické kondenzátory měnit.

*Danielův článek* se skládá ze dvou elektrod (měděné a zinkové) a z roztoků elektrolytů (roztok  $\text{Cu}^{2+}$  soli a roztok  $\text{Zn}^{2+}$  soli).

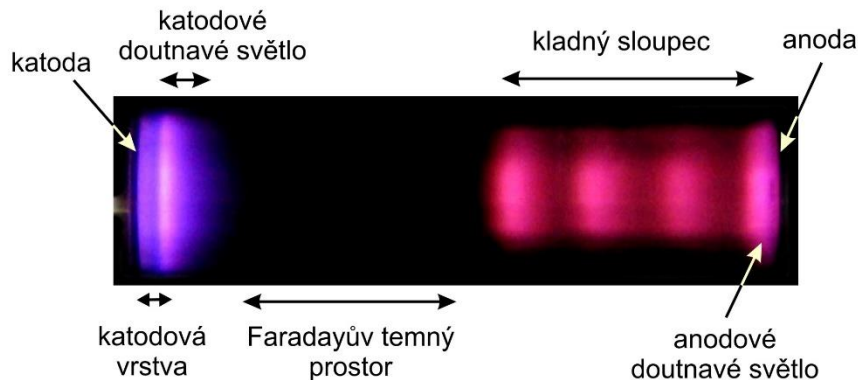
- Zinková elektroda je ponořena do roztoku zinečnaté soli a měděná elektroda je ponořena do roztoku měďnaté soli.
- Měď je ušlechtilější kov než zinek, proto se bude z roztoku redukovat a vyloučí se na měděné elektrodě (můžeme ji pozorovat jako hnědočervený povlak).
- Zinek je neušlechtilý kov, bude se proto oxidovat na zinečnaté ionty (elektroda se rozpouští).

### **Výboj za sníženého tlaku**

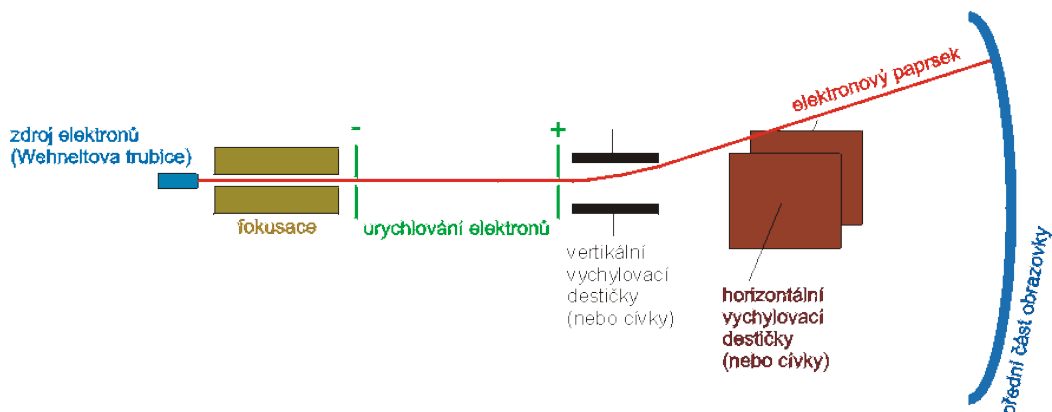
V blízkosti katody je možné pozorovat modré katodové doutnavé světlo a skoro celý zbytek trubice vyplňuje růžový anodový sloupec.

- Při doutnavém výboji je napětí mezi elektrodami rozloženo nerovnoměrně. Vzhledem k většímu potenciálovému spádu mezi katodou a katodovým doutnavým světlem, má elektrické pole větší intenzitu než v anodovém sloupci.

- Kladné ionty, vzniklé v oblasti katodového doutnavého světla, jsou silně urychlovány a při dopadu na katodu některé z nich způsobí sekundární emisi elektronů. Elektrony uvolněné z katody postupují k anodě a vyvolávají lavinovitou ionizaci plynu. Oba děje se vzájemně podmiňují.



Užití katodového záření v obrazových elektrónkách (osciloskopu, televizní obrazovce):



Poznámka: Zdrojem katodového záření je rozžhavené vlákno katody obklopené řídicí elektrodou (Wehneltovým válcem) s malým kruhovým otvorem. Jím vyletují elektrony v podobě elektronového paprsku a jsou urychlovány el. polem mezi katodou a anodami.

V osciloskopu se pak dvěma páry vychylovacích destiček elektronový paprsek vychyluje ve svislém a vodorovném směru. Dopadem na stínítko obrazovky vyvolávají elektrony luminiscenční záření (stínítko je opatřeno vrstvou ZnS s nepatrným množstvím Ag). Změnou hodnot napětí a polarity vychylovacích destiček se stopa paprsku pohybuje po stínítku – vzniká obraz např. časových závislostí napětí nebo fyz. veličin, které lze na napětí převést.

V televizní obrazovce se získaný demodulovaný a zesílený videosignál přivádí na řídicí elektrodu obrazovky, její potenciál se tím mění a důsledkem je měnící se tok a energie elektronů dopadajících na stínítko. Elektronový paprsek je vychylován magnetickým polem dvojice vychylovacích cívek a pohybuje se po stínítku v řádcích (625 řádků se zapisuje 25krát za sekundu).

Barevná televize – kamera barevné televize obsahuje tři snímací optoelektrické měniče pro získání tří základních barevných signálů obrazu (z nich se získává i signál jasový). Obrazovka barevné televize má pak tři zdroje elektronů pro vytváření obrazu z jednotlivých barevných složek na stínítku pokrytém luminofory zářícími při dopadu elektronů světly základních barev (míšením těchto barev se získá libovolná barva libovolné intenzity).