



GYMNASIUM F. X. ŠALDY

PŘEDMĚTOVÁ KOMISE FYSIKY

Vedení elektrického proudu v kapalinách

Poznámky & ilustrace

Gymnasium F. X. Šaldy • Honsoft

Verze 2.0 • 2010

PŘEDZNAMENÁNÍ

Tento text slouží jako pomocný, faktografický text k výuce fyziky v gymnasiu. Nelze jej považovat za učebnici k samostatnému studiu nebo za jediný zdroj informací, se kterým má student pracovat.

Vedení elektrického proudu v elektrolytech je tématem, kde se – v tradičním dělení školních předmětů – více než jindy fyzika dotýká chemie. Některé poznatky jsou již právě z chemie žákům známy, proto se nyní „jen“ opakují, třídí, uvádějí do nových souvislostí.

Vedení elektrického proudu v elektrolytech, zejména v podtématu primárních a sekundárních elektrických článků, je ovšem také tématem, k němuž mají žáci (v rovině „využití »darů« aplikované fyziky“) poměrně blízko, otevírá se tedy prostor pro (dnes tak oblíbenou) diskusi a sdílení zkušeností. Aby se taková činnost nestala jen prázdným plkáním, je potřeba *také* něco vědět – i proto byl připraven tento stručný přehled.

Někdy se popisuje hlavní rozdíl mezi českou a americkou výukou fyziky takto:

- Americký učitel (učebnice) popíše *novější* typ zařízení (např. tranzistor řízený polem, Ni-MH akumulátor) a nad staršími mávne rukou.
- Český učitel (učebnice) popíše *několik starších* typů zařízení (např. tranzistor NPN, Voltův článek) a na novější mu nezbude čas.

Překládaný text se snaží volit cestu kompromisní: sleduje sice historický vývoj (tedy od Voltova článku), ale dochází až k zařízením využívaným v současnosti (u nich uvádí i obvykle užívané anglické názvy). Aby počet sdělovaných faktů nepřesáhl únosnou mez, lze některé kapitoly textu chápat jako rozšiřující historické poznámky; s potřebným rozlišením pomůže vyučující.

Faktografický text nepřináší (ostatně ani přinášet nemůže) nic originálního. Jde o kompilaci několika pramenů uzpůsobenou studentům gymnasia; seznam těchto pramenů je připojen v závěru. Tam je také přehled zdrojů použitých ilustrací. Učební text neobsahuje příklady; ty jsou zadány samostatně.

První verze textu z roku 2006 byla na sklonku roku 2009 podstatně přepracována a rozšířena. Prosím čtenáře, aby autora upozornili na nalezené chyby.

-jvk-

V Liberci v den sv. Silvestra 2009

ELEKTROLÝZA

Kapaliny v čistém stavu jsou většinou izolanty. Kapaliny, které vedou elektrický proud, se nazývají **elektrolyty** (např. vodné roztoky kyselin, zásad a solí; dále i taveniny). Vedení proudu elektrolytem umožňují ionty, ve které se rozpadají molekuly rozpuštěné látky.

Disociace – rozpad molekuly na kladné a záporné ionty. **Elektrolytická disociace** – děj, při kterém nastává rozpad látky na ionty způsobený rozpouštědlem (polární molekuly). **Tepelná disociace** – podobný děj způsobený dodáním tepla z okolí.

Příklady: $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$ (disociace kyseliny)
 $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$ (disociace zásady)
 $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ (disociace soli)

Největší disociační účinek má voda (tento fakt souvisí s velkou relativní permitivitou vody, vždyť $\epsilon_r = 81$). Molekula vody se chová jako elektrický dipól.

Mechanismus vedení elektrického proudu

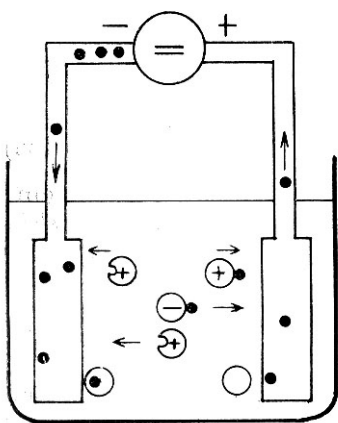
V samotném elektrolytu (ionty + rozpouštědlo) existuje pouze nahodilý tepelný pohyb částic. Pokud k elektrolytu přivedeme vnější zdroj napětí, prochází jím elektrický proud (uspořádaný pohyb částic).

Elektrody – kovové vodiče, jimiž se zavádí proud do elektrolytu. **Anoda** – elektroda spojená s kladným pólem zdroje; **katoda** – elektroda spojená se záporným pólem zdroje. (Tyto definice platí v případě zavádění proudu do elektrolytu; *obecnější* definice anody, resp. katody je uvedena dále v kapitole o elektrických člancích.)

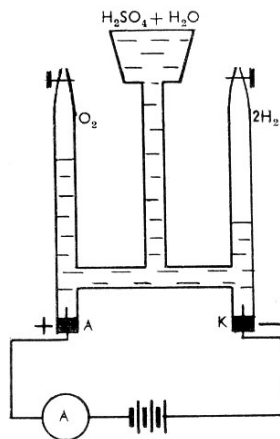
Elektrické pole, které vznikne mezi elektrodami, vyvolá usměrněný pohyb iontů. Na ionty působí elektrická síla o velikosti $F=QE$, která je uvádí do usměrněného, zrychleného pohybu. Proti pohybu působí odpor okolní kapaliny; odporová síla je dána Stokesovým vzorcem $F_o=6\pi\eta r v$; koeficient η popisuje viskozitu roztoku. Kladné kationty se pohybují směrem k záporné elektrodě – **katodě**; záporné anionty se pohybují směrem ke kladné elektrodě – **anodě**. Pohyb různých nábojů opačnými směry je ekvivalentní dvěma proudům stejných nábojů stejného směru; ty dávají výsledný proud rovný jejich součtu. Ionty se nemohou pohybovat v elektrodách. Anionty, které dospěly k anodě, odevzdají elektrony. Kationty, které dospěly ke katodě, přijímají podle svého mocenství (jeden nebo) několik elektronů. Na anodě se vylučuje vždy nekov nebo kyselá část sloučeniny. Na katodě kov, popř. vodík, nebo zásaditá část sloučeniny. Vyloučené látky mohou reagovat s elektrodami či elektrolytem. Popsaný děj se nazývá **elektrolýza** (OBR. 1, 3). Zařízení k provádění elektrolýzy v laboratoři je **Hofmannův přístroj** (OBR. 2).

Příklady elektrolýzy

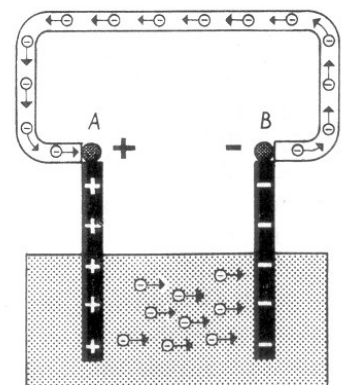
1. Uhlíková katoda a měděná anoda v roztoku síranu měďnatého.
 2. Platinové elektrody v roztoku kyseliny sírové.
- Chemické rovnice přenecháváme laskavému čtenáři (nebo jeho učiteli).



OBR. 1



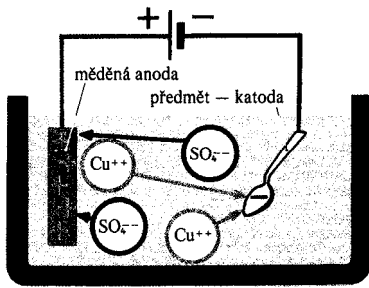
OBR. 2



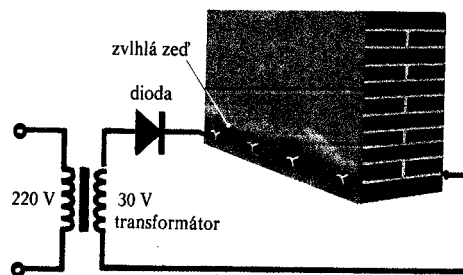
OBR. 3

Užití elektrolýzy

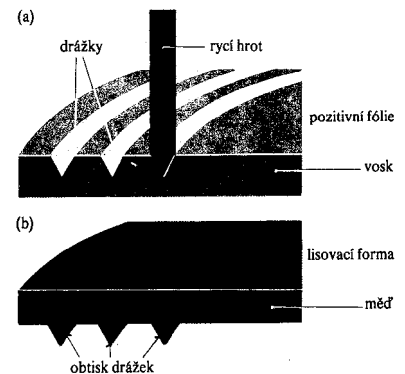
Elektrometalurgie – průmyslový obor, který se zabývá výrobou nebo čištěním (rafinací) kovů elektrolýzou (OBR. 10). Ukažme na příkladu výroby hliníku. Z bauxitu se nejprve vyrobí čistý Al_2O_3 : Bauxitová ruda se zahřívá s roztokem NaOH , ve kterém se rozpustí hliníková složka na hlinitan sodný; nerozpustné složky (železitá, křemičitá) se odfiltrují. Z hlinitanu se získá $\text{Al}(\text{OH})_3$ zaváděním CO_2 ; žháním $\text{Al}(\text{OH})_3$ se připraví čistý Al_2O_3 . Dále se postupuje s využitím elektrolýzy. Elektrolytická vana (elektrolýzér) zhotovená z uhlíku se naplní taveninou Al_2O_3 s Na_3AlF_6 , který snižuje teplotu tání na 950°C . Katodou jsou uhlíkové stěny elektrolytické vany, anodou silné uhlíkové tyče ponořené do elektrolytu. Průchodem elektrického proudu mezi katodou a anodou se směs taví, dochází k elektrolýze a na dně uhlíkové vany se postupně usazuje roztavený čistý hliník, odkud se vypouští do zvláštních forem. Kyslík se vylučuje na anodě, která uhořívá za vzniku CO . Podobně se elektrolýzou vyrábějí např. hořčík, sodík, vápník. Elektrolýza se používá i k **čištění** neboli **rafinaci** kovů. Např. elektrolýzou lze vyrobit čistou měď. Základem je opět elektrolytická vana naplněná elektrolytem (síran měďnatý), do něhož jsou střídavě ponořeny jednak silné desky z hutní mědi (anoda), jednak slabé plechy z chemicky čisté mědi (katoda). Jestliže k elektrodám připojíme zdroj stejnosměrného napětí, začne se na katodě vylučovat chemicky čistá měď, anoda z hutní mědi se postupně rozpouští v elektrolytu a nečistoty klesají na dno.



OBR. 5



OBR. 6



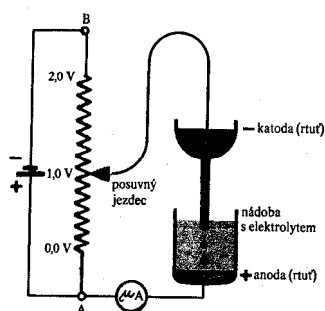
OBR. 7

Vysoušení zdi. V cihle, maltě, betonu a jiných stavebních materiálech jsou kapiláry, kterými vzlíná voda od základů stavby vzhůru a zvlhčuje stěny zdi. Ve vodě jsou rozpuštěny různé soli, a tak zdíve vlastně vzlíná elektrolyt. Do vlhké zdi se zatloučou z obou stran hřebíky, připojí se k napětí přibližně 30 V. Elektrolyt v kapilárách se začne elektrolýzou rozkládat, částicemi soli se kapiláry zaplní, a tím se omezí vzlínání vody. Současně probíhá i elektrolýza vody na plynný vodík a kyslík, které ze zdiva vyprchá, a tak se urychlí i vysoušení zdiva (viz OBR. 6).

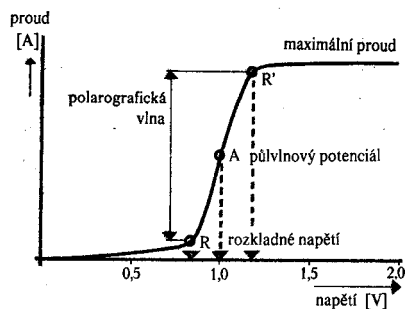
Galvanostegie (galvanické pokovování) (OBR. 5) – obor, který se zabývá pokovováním povrchů různých kovových předmětů elektrolýzou. Např. povrch ocelových předmětů se pokrývá vrstvou mědi, niklu a chromu, ušlechtilými kovy, které předmět chrání před korozi a zlepšují jeho vzhled. Ze stejných důvodů se pokovují i jídelní přístroje, kliky dveří a jiné předměty zhotovené z méně ušlechtilých kovů. Předměty, které se mají pokovit, musejí být dokonale čisté a odmaštěné a umísťují se do elektrolytické vany jako katoda. Anodou je obvykle kov, jímž se má předmět pokovit. Elektrolytem je roztok soli tohoto kovu ve vodě.

Galvanoplastika (OBR. 7) – elektrolýzou způsob výroby kovových povlaků silných i několik milimetrů. Umožňuje zhotovovat velmi přesné kovové lisovací formy, kterých se používají k výrobě různých předmětů, např. gramofonových desek. Zvuk z mikrofonu se rycím hrotem zaznamená nejdříve do voskové nebo jiné měkké hmoty, a tak se získá tzv. pozitivní fólie se spirálovou drážkou. Na fólii se pak zachytí velmi jemný prášek stříbra, vznikne vodivý povrch, elektrolýzou se na něm vytvoří silnější vrstva mědi, a tak se získá lisovací forma zvaná originál, jejíž vyvýšeniny jsou věrným obtiskem ve vosku vyrytých drážek. Takto zhotovených lisovacích forem se pak používá k výrobě (dnes opět populárních) gramofonových desek.

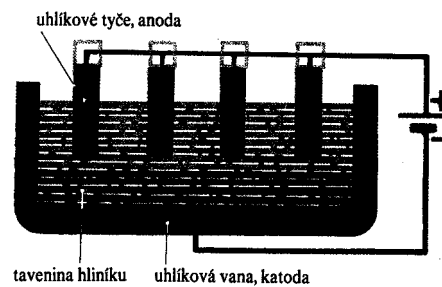
Polarografie je elektrochemická analytická metoda založená na měření vzájemné závislosti napětí a proudu při elektrolýze zkoumaného roztoku pomocí polarizované (rtuťové kapkové) a nepolarizované elektrody (OBR. 8, 9). Metoda objevena českým vědcem Jaroslavem Heyrovským; roku 1959 oceněna Nobelovou cenou.



OBR. 8



OBR. 9



OBR. 10

Faradayovy zákony pro elektrolýzu

Při elektrolýze se na katodě vždy vylučuje kov nebo vodík. Procesy na anodě jsou složitější – mohou se na ní též vylučovat látky, může ale docházet k rozpouštění anody. Každá vyloučená molekula přijme z katody nebo odevzdá anodě několik elektronů. K vyloučení jedné molekuly na katodě musí ionty přijmout v elementárních nábojů e ; jedna molekula se tedy vyloučí nábojem:

$$Q_0 = \nu \cdot e.$$

Poznamenejme, že pro Na^+ nebo Cl^- je zřejmě $\nu = 1$; pro Cu^{2+} nebo O^{2-} je $\nu = 2$. N molekul se vyloučí nábojem $Q = N Q_0 = N \nu e$.

Z toho

$$N = \frac{Q}{\nu \cdot e}.$$

Vynásobíme-li toto číslo hmotností jedné molekuly

$$m_0 = \frac{M_m}{N_A},$$

kde M_m je molární hmotnost vyloučené látky a Avogadrova konstanta $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, dostaneme celkovou hmotnost vyloučené látky:

$$m = N \cdot m_0 = \frac{M_m}{N_A \cdot e \cdot \nu} Q = \frac{M_m}{F \nu} \cdot Q.$$

Součin $F = N_A \cdot e$ se nazývá **Faradayova konstanta** (udává náboj, kterým se vyloučí 1 mol jednomocného prvku); snadno vypočteme, že $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Označíme-li zlomek ν v předešlém výrazu symbolem A (nazývá se **elektrochemický ekvivalent látky**, je pro danou látku charakteristický, neboť udává množství uvažované látky vyloučené nábojem 1 C; jednotka $\text{kg} \cdot \text{C}^{-1}$), můžeme stručně formulovat **1. Faradayův zákon**: Hmotnost m vyloučené látky je přímo úměrná náboji Q , který prošel elektrolytem:

$$m = A \cdot Q = A \cdot I \cdot t.$$

Elektrochemického ekvivalentu se týká **2. Faradayův zákon**:

Proběhne-li elektrolýza s různými elektrolyty, přičemž bude vždy celkový přenesený náboj Q stejný, pak $Q / F = \text{konst.}$ a m je úměrné podílu M_m/n . Tedy: Hmotnosti různých prvků vyloučených při elektrolýze tímž nábojem jsou chemicky ekvivalentní.

Jiné znění: Látková množství různých látek vyloučených při elektrolýze tímž nábojem jsou chemicky ekvivalentní, tzn. že se mohou navzájem nahradit v chemické sloučenině nebo se mohou beze zbytku sloučit.

Ještě jiné znění: Elektrochemický ekvivalent látky vypočteme, jestliže její molární hmotnost vydělíme Faradayovou konstantou a počtem elektronů potřebných k vyloučení jedné molekuly.

$$A = \frac{M_m}{Fv}$$

Uvedené zákony objevil Michael Faraday v roce 1833.

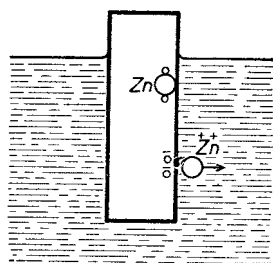
VLASTNOSTI ELEKTRICKÉHO PROUDU V KAPALINÁCH

Elektrický proud v elektrolytech má podobné vlastnosti jako má elektrický proud při průchodu kovovým vodičem:

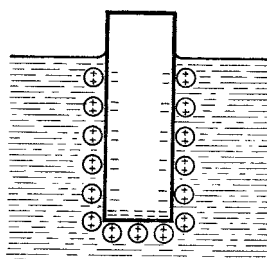
- v okolí elektrolytu je magnetické pole,
- elektrolyt se průchodem proudu zahřívá,
- vzdálíme-li od sebe elektrody, nebo snížíme-li hladinu elektrolytu, proud se zmenší; platí tedy vztah $R = \rho l / S$, kde l je délka vodiče (tj. vzdálenost elektrod), S průřez vodiče (tj. obsah elektrod).

Elektrická dvojrstva

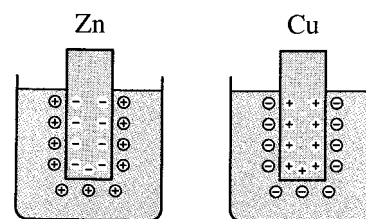
Představme si, že destička nějakého kovu, např. zinku, je ponořena do vody. Účinkem silně polárních molekul vody se ionty zinku tvořící krystalovou mříž kovu hydratují, jejich vazba s ostatními ionty se zeslabuje a jisté množství iontů se od kovu odštěpuje (OBR. 11) a přechází do vody v blízkosti povrchu destičky. Voda se tak nabíjí kladně, destička záporně. Ionty Zn^{2+} se však nerozptylují po roztoku, neboť jsou záporně nabitou destičkou přitahovány zase zpět. Mezi ionty přešlými do roztoku a mezi opačně nabitou destičkou vzniká elektrické pole, které brání vnikání dalších iontů kovu do vody. V soustavě vzniká rovnováha, mezi kovem a vodou je **potenciálový rozdíl**. (Rovnováha je ovšem dynamická, tzn. že rozpouštění iontů kovu při dosažení rovnováhy nepřestává, nýbrž probíhá dále, a to stejnou rychlostí jako děj opačný, totiž vylučování iontů z roztoku na povrchu kovu.) U různých kovů jsou při této rovnováze různé potenciálové rozdíly a různé koncentrace iontů v roztoku. Ušlechtilější kovy uvolňují do roztoku menší počet iontů než kovy méně ušlechtilé, neboť se v nich ionty a valenční elektrony přitahují větší silou. Proto potenciálový rozdíl mezi Cu a vodou je menší než mezi Zn a vodou (OBR. 12, 13).



OBR. 11



OBR. 12



OBR. 13

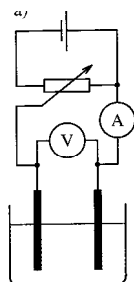
Podobný děj probíhá, když ponoříme kov do roztoku místo do čisté vody. Pro zjednodušení úvah budeme sledovat rovnováhu mezi kovem a roztokem nějaké soli téhož kovu, např. zinkové elektrody, která je ponořena do roztoku ZnSO_4 . Zvýšená koncentrace iontů tohoto kovu v roztoku zesiluje zřejmě přechod iontů z roztoku do kovu, takže rovnováha vznikne při menším rozdílu potenciálů. Kovy, jejichž ionty mají silnou schopnost přecházet do roztoku, nabíjejí se i zde záporně, ale

v menší míře než v čisté vodě. Naproti tomu kovy, jejichž ionty mají slabou schopnost se rozpouštět, nabíjejí se kladně, neboť ionty obsažené v roztoku se na kovů vylučují před dosažením rovnováhy rychleji, než nastává přechod iontů z kovu do roztoku.

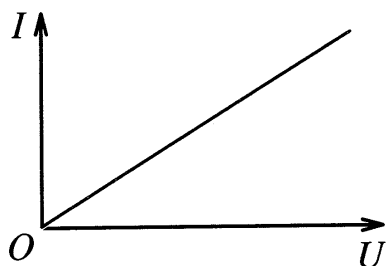
Ve vrstvě přiléhající těsně ke kovů vzniká následkem toho **difúzní elektrická dvojvrstva**.

VA charakteristika elektrolytického vodiče

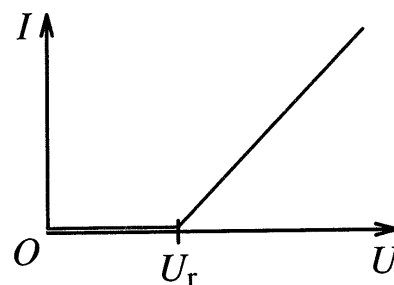
Zbývá závažná otázka: Platí Ohmův zákon? Odpověď je složitější. Experiment (OBR. 14), kdy měříme závislost proudu na elektrickém napětí mezi elektrodami – **VA charakteristiku elektrolytického vodiče** – ukazuje, že nastávají dvě rozdílné situace:



OBR. 14



OBR. 15



OBR. 16

Situaci v OBR. 15 pozorujeme, jestliže na povrchu elektrod a v okolí nenastávají chemické změny. Ohmův zákon platí.

Situace v OBR. 16 nastává, jestliže k chemickým změnám dochází. Jak je patrné z grafu, při malém napětí proud ihned zanikne. Teprve po překročení určitého napětí – **rozkladného napětí** – teče proud soustavně a s rostoucím napětím lineárně roste. Můžeme proto psát matematickou závislost

$$U = R I + U_r,$$

člen U_r , jímž se zákon liší od Ohmova zákona v kovových vodičích, se nazývá **rozkladné napětí**.

Z uvedeného vztahu lze snadno vyjádřit proud:

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

Vysvětlení jevu: Při elektrolýze se platinové nebo uhlíkové elektrody pokrývají vodíkem a kyslíkem, takže vyloučený vodík a kyslík tvoří vlastně článek, jehož elektromotorické napětí je namířeno proti vnějšímu elektromotorickému napětí; uvedený jev se nazývá **polarizace elektrod**. Má-li tedy elektrolýza vůbec nastat, je třeba překonat polarizační napětí. Nejnižší napětí potřebné k tomu, aby při elektrolýze počal procházet proud, je právě rozkladné napětí. Polarizaci lze odstranit vhodnými látkami, které ruší polarizaci a nazývají se **depolarizátory**.

ELEKTRICKÉ ČLÁNKY

Existence elektrolytického potenciálu je předpokladem konstrukce elektrických článků. Elektrický galvanický článek mění chemickou energii v elektrickou. Hlavní část článku tvoří elektrody, na nichž vznikají chemické reakce, které jsou příčinou elektromotorického napětí článku. **Články primární** nelze po vybití znovu nabít, **články sekundární** lze nabíjet (a vybíjet) opakovaně.

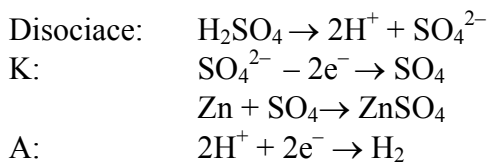
Připomeňme ještě *obecné pravidlo*, že **anoda** je elektroda, na které probíhá **oxidace** (tzn. že anoda *ztrácí* elektrony); katoda je elektroda, na níž probíhá **redukce** (do katody elektrony *vstupují*).

Primární články

Aplikujeme-li výše uvedené pravidlo na děje uvnitř primárních článků při jejich **vybití**, je patrné, že anoda je v těchto dějích zápornou elektrodou, zatímco katoda elektrodou kladnou.

Voltův článek

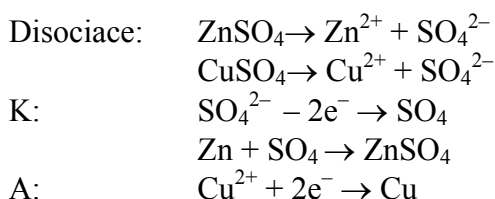
Nejjednodušší a nejstarší článek (OBR. 17). Elektrody jsou zinková a měděná, elektrolytem roztok kyseliny sírové, elektromotorické napětí cca 1,05 V. Schéma článku: $\text{Zn} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Cu}$.



Vzniklý síran zinečnatý přechází do roztoku, zinková elektroda ubývá. Měděná elektroda se pokrývá bublinkami vodíku. Vzniká tak nový článek $\text{O}^- | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{H}^+$, jehož elektromotorické napětí má opačný směr než elektromotorické napětí původního článku; dochází k polarizaci, článek se vybíjí.

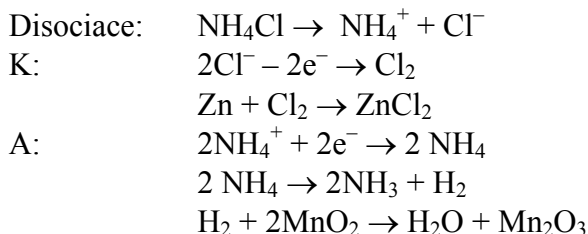
Danielův článek

Článek popsán schématem $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$; uprostřed je **diafragma** – polopropustná membrána zabráňující pronikání kationtů Zn^{2+} resp. Cu^{2+} , nikoliv však aniontů SO_4^{2-} . Zinková elektroda sice ubývá, ale její složení se nemění. Měděná elektroda narůstá.

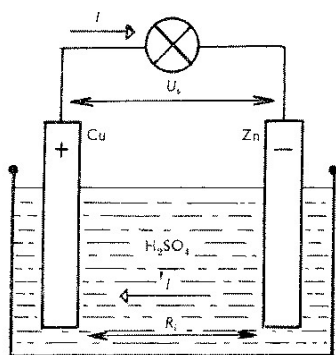


Zinko-uhlíkový článek (ve starší literatuře: suchý článek) (zinc-carbon cell)

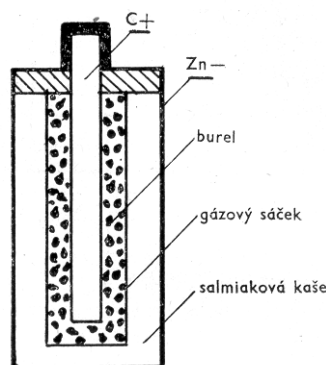
Vytvořen úpravou staršího **Leclanchéova článku**, proto je takto někdy sám nazýván, ačkoliv v konstrukci těchto článků jsou rozdíly. Elektrody jsou zinkové a uhlíkové, elektrolytem je chlorid amonný (salmiak). Burel MnO_2 působí jako depolarizátor (zabráňuje polarizaci). Konstrukce článku je v OBR. 18, články se někdy spojují do baterií (OBR. 19). Schéma suchého článku $\text{Zn} | \text{NH}_4\text{Cl} (\text{MnO}_2) | \text{C}$:



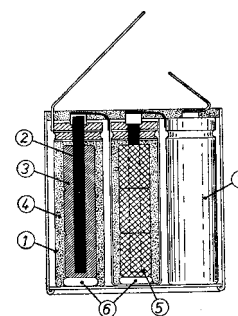
Jednou z nevýhod popsaného článku je, že se zinková nádoba postupně rozpouští a článek „vytéká“. Tyto články (jako tzv. tužkové baterie i jako ploché baterie z nich sestavené) byly po mnoho let nejrozšířenějšími primárními články; dnes se již téměř neuvžívají.



OBR. 17



OBR. 18



5.21. Plochá kapesní baterie:
1 zinkový obal, 2 uhlíkový roubík,
3 směs burelu a tuhy, 4 roztok salmiaku,
5 plátěný obal, 6 podložka

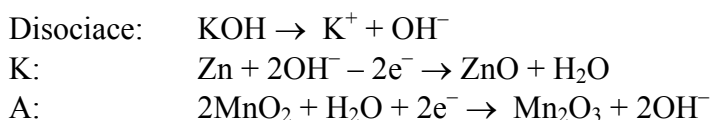
OBR. 19

Zinko-chloridový článek (*zinc-chloride cell*)

Vytvořen úpravou zinko-uhlíkového článku, má delší životnost. Zinková nádoba je vyložena separačním papírem, do něhož nasákne elektrolyt tvořený chloridem zinečnatým $ZnCl_2$, vodou a malým množstvím chloridu amonného NH_4Cl . Uhlíkovou elektrodu obklopuje směs oxidu manganického a sazí. V průběhu vybíjení směs vysychá, takže nehrozí vytečení elektrolytu. Zinko-chloridové články jsou nejlevnějšími články, které se dnes obvykle prodávají; jejich využití v mnoha zařízeních se však nedoporučuje, přednost se dává alkalickým článkům.

Alkalický článek (*alkaline cell*)

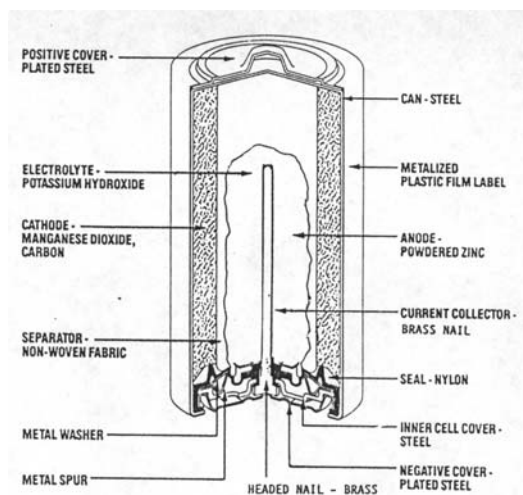
Alkalické články jsou nyní nejrozšířenějšími primárními články. Struktura článku je v obr. OBR. 20. Vnější obalem článku je ocelový válec, který obvykle funguje jako katodový kolektor. Vlastní katodu (tedy *kladnou* elektrodu!) tvoří směs burelu MnO_2 a sazí (uhlík zvyšuje vodivost). Od anody odděluje katodu separátor (speciální papír) nasycený elektrolytem – hydroxidem draselným KOH . Anoda (*záporná* elektroda!) je tvořena gelem s rozptýleným práškovým zinkem (drobná zrnka mají celkově mnohem větší povrch než masivní zinková elektroda). Anoda je se dnem článku (záporný pól článku) spojena anodovým kolektorem, kterým je zpravidla mosazná jehla.



Alkalický článek má větší kapacitu, zatěžovací proud a delší životnost než zinko-chloridový článek (tím spíše než články starší).

Zinko-stříbrný článek (*silver oxide battery, silver-zinc battery*)

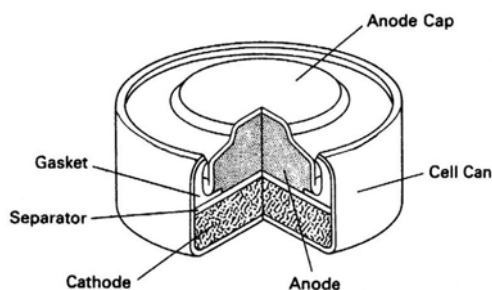
Článek je nejčastěji upraven jako tzv. knoflíková baterie (OBR. 21; malý zdroj s dlouhou životností). Článek má výtečný poměr hmotnosti a energie, kterou z něj lze získat; nevýhodou je (relativně) vysoká cena (stříbra). Katodou článku (OBR. 22) je tableta tvořená směsí oxidu stříbrného Ag_2O , uhlíku a stopového množství burelu MnO_2 . Anodou je gel, v němž je rozptýlen práškový zinek. Elektrody jsou odděleny celofánem, který zamezuje pronikání částic pevných látek obou elektrod. Elektrolytem je hydroxid draselný KOH , popř. sodný $NaOH$; elektrolyt je obsažen v gelu anody.



OBR. 20



OBR. 21



OBR. 22

Sekundární články

Při **nabíjení** sekundárního článku je anoda kladnou elektrodou a katoda zápornou elektrodou.

Při **vybíjení** sekundárního článku je anoda zápornou elektrodou a katoda kladnou elektrodou – stejně jako u článku primárního.

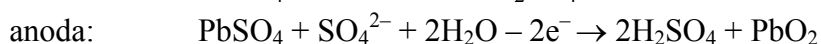
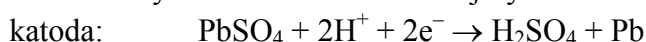
Elektrický náboj, který může být v akumulátoru nahromaděn a jako proud vydán, se nazývá **kapacita akumulátoru**. Udává se (teoreticky) v C, prakticky spíše v Ah (ampérhodinách) či mAh (miliampérhodinách); převodní vztah si čtenář(ka) odvodí. Při nízkých teplotách klesá kapacita (značně). Podíl energie vydané při vybíjení a energie spotřebované při nabíjení se nazývá **účinnost akumulátoru**.

Olověný akumulátor

Používá se jako zdroj stejnosměrného napětí v automobilech; jeho konstrukci a funkci každá žákyně, resp. žák autoškoly jistě zná. Pro jistotu ve stručnosti zopakujeme:

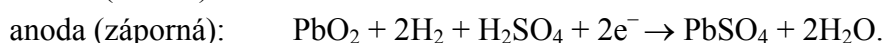
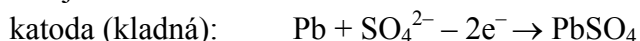
Popis. Akumulátor je tvořen olověnými deskami ponořenými do vodného roztoku kyseliny sírové. Vzdálenost mezi deskami je co nejmenší (malý vnitřní odpor). Mezi deskami jsou separátory (tenké mikroporézní destičky z plastu). Akumulátor tedy můžeme popsat schématem: $\text{Pb} \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Pb}$. Kyselina sírová disociuje: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. Desky se pokryjí vrstvou síranu olovnatého PbSO_4 ; mají velký povrch jako houba. Článek lze nyní popsat schématem $\text{PbSO}_4 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{PbSO}_4$.

Nabíjení. Akumulátor připojíme ke zdroji napětí. Z roztoku putují záporně nabití ionty SO_4^{2-} na anodu, kladné ionty H^+ na katodu. Nastávají tyto reakce:



Z roztoku tak mizí voda, koncentrace kyseliny roste. Katoda se pokrývá šedým olovem, anoda červenohnědým oxidem olovičitým. Nabitý článek má proto schéma $\text{PbO}_2 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Pb}$.

Vybíjení. K akumulátoru je připojen spotřebič. Katoda ponořená do roztoku odevzdá elektrony, proto se nabije kladně. Příslušné reakce:



Koncentrace kyseliny klesá, akumulátor se vybíjením vrací do počátečního stavu popsaného schématem $\text{PbSO}_4 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{PbSO}_4$. Napětí při vybíjení se udržuje dlouho na 2 V na článek, dolní mez vybíjení je 1,75 V na článek. Hustota elektrolytu klesá na 1,1 g/cm³. V tomto okamžiku je nutné akumulátor znovu nabít (okamžitě). PbSO_4 časem rekrystalizuje a je pak nerozpustný. **Samovybíjení** – samovolná tvorba PbSO_4 . Před odstavením na delší dobu nutno akumulátor úplně vybit.

Nikl-železový (Ni-Fe, Edisonův) akumulátor

Jeden z nejstarších alkalických akumulátorů sestavený T. A. Edisonem. Elektrody jsou v nenabitěm stavu tvořeny Ni(OH)_2 (anoda) a Fe(OH)_2 (katoda). Elektrolytem je 21% roztok hydroxidu draselného s přísadkou hydroxidu lithného. V nabitěm stavu je anoda pokryta hydroxidem niklitým Ni(OH)_3 a katodou je deska ze železa (Fe). Vybíjení probíhá podle rovnic:

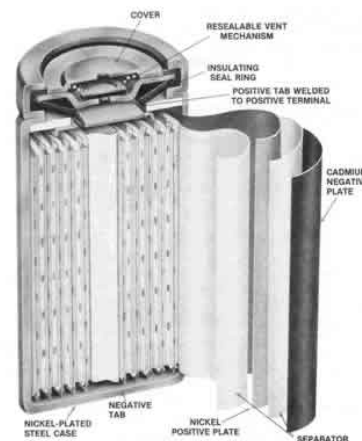
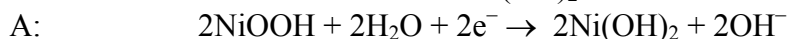


Z anody do elektrolytu přejde stejný počet iontů OH^- jako z elektrolytu na katodu. Koncentrace roztoku je tedy stálá. Akumulátor se neničí ani trvalým vybitím a je odolný proti otřesům, nevýhodou je nižší účinnost. Jmenovité napětí na článek: 1,2 V.

Akumulátory popsaného typu byly zejména v 80. letech dodávány jako laboratorní zdroje do škol. Několik exemplářů (v dosti žalostném stavu) lze zhlédnout pod parapetem v naší laboratoři fyziky.

Nikl-kadmiový (Ni-Cd) akumulátor (*nickel-cadmium battery*)

První masově rozšířený akumulátor vyráběný ve formě tzv. tužkových baterií (AA); první akumulátor tohoto typu byl však sestaven již roku 1899. Konstrukce je v OBR. 23. Kladná i záporná elektroda mají značnou plochu a – odděleny separátorem ze syntetických vláken nasyceným elektrolytem – jsou svinuty do válečku, který je uložen v poniklované ocelové nádobce. Kladnou elektrodou je přítom oxihydroxid niklu NiOOH, zápornou kadmium; elektrolytem je hydroxid draselný. Předpokládáme, že akumulátor byl poprvé nabit. Následné vybíjení lze popsat takto:

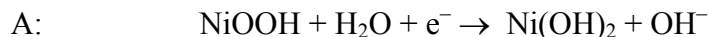


OBR. 23

Při druhém (a dalším) nabíjení probíhají reakce v opačném směru. Jmenovité napětí článku je 1,25 V. Nevýhodou článku je jednak obsah toxického kadmia, jednak **paměťový efekt**: nabíjení ne zcela vybitého akumulátoru vede ke snížení jeho kapacity (o hodnotu, která chyběla do úplného nabití).

Nikl-metalhydridový (Ni-MH) akumulátor (*nickel-metal hydride battery*)

Dnes patří mezi nejrozšířenější typy sekundárních článků – vyrábějí se nejčastěji jako baterie typu AA či AAA nebo ve tvaru tenkých bloků (např. pro mobilní telefony). Oproti Ni-Cd mají větší kapacitu. Neobsahují kadmium. Stavba je podobná jako u předešlého typu. Kladnou elektrodou je oxihydroxid niklu NiOOH. Záporná elektroda je tvořena hydridem jisté slitiny kovů (odtud název: *metalhydridový*); tuto slitinu budeme v rovnicích značit symbolem M. Byly vyzkoušeny (a využívají se) různé slitiny, nejčastěji AB₅, kde A je La, Ce, Nd, Pr a B je Ni, Co, Mn, Al. Elektrolytem je hydroxid draselný. Předpokládáme, že akumulátor byl poprvé nabit. Následné vybíjení lze popsat takto:



Při druhém (a dalším) nabíjení probíhají reakce v opačném směru. Jmenovité napětí článku je 1,2 V.

Li-ion akumulátor (*lithium-ion battery*)

Kladnou elektrodu tvoří oxid kobaltnatolitný LiCoO₂ (popř. jiné sloučeniny lithia, např. LiMn₂O₄, LiNiO₂). Zápornou elektrodu tvoří nejčastěji grafit s přidávkem lithia (LiC₆). Jako elektrolyt se používá tetrafluoroboritan lithný LiBF₄ v organickém rozpouštědle. Obě elektrody odděluje separátor z polyethylenu nebo polypropylenu.

Při nabíjení přecházejí ionty lithia na zápornou elektrodu a zabudují se jako poruchy do krystalové mřížky grafitu; při vybíjení se vrací zpět na kladnou elektrodu. Podrobnějšího výkladu a rovnic čtenáře ušetříme; raději uvedeme několik charakteristik: Akumulátory Li-ion v porovnání s předchozími typy nemají paměťový efekt. (*Zcela* vybit akumulátor se naopak nedoporučuje.) Nedochází k podstatnějšímu samovybíjení. Mají delší životnost (cca 1200 nabíjecích cyklů). Lze odebrat cca 3–4× vyšší energii než z Ni-MH; mají vyšší jmenovité napětí (3,5 V). Hrozí nebezpečí výbuchu – nemají se nechávat v prostorách o vysoké teplotě, např. v rozehřátém autě.

LITERATURA

- [1] Lepil, Oldřich – Šedivý, Přemysl: *Fyzika pro gymnázia: Elektřina a magnetismus*. 3. vyd. Praha: Prometheus, 1995.
- [2] Sedlák, Bedřich – Štoll, Ivan: *Elektřina a magnetismus*. 1. vyd. Praha: Academia a Karolinum, 1993. ISBN 80-200-0172-7.
- [3] Fuka, Josef – Havelka, Bedřich: *Elektřina a magnetismus*. 3. vyd. Praha: SPN, 1979.
- [4] Lepil, Oldřich a kol. *Fyzika aktuálně*. 1. vyd. Praha: Prometheus, 2009. ISBN 978-80-7196-381-3
- [5] Opava, Zdeněk: *Elektřina kolem nás*. 2. vyd. Praha: Albatros, 1985.
- [6] Schumm, Brooke: *Electrochemistry Encyclopedia* [online]. [cit. 2009-12-31].
<<http://electrochem.cwru.edu/encycl/>>

Zdroje obrázků

- [1] 1, 2, 3; 13, 14, 15, 16
- [3] 11, 12, 19
- [5] 5, 6, 7, 8, 9, 10
- [6] 20, 21, 22, 23