

1 Vedení elektrického proudu v kapalinách a plynech

1.1 Úvod

Elektrický proud v kovech je zprostředkován volnými (vodivostními) elektrony. Proto tuto vodivost nazýváme **elektronovou vodivostí**, kdy nedochází ke „klasickému“ pohybu látky a ani k chemickým změnám. U kapalin a plynů je situace poněkud odlišná.

1.2 Elektrický proud v kapalinách

Kapaliny v čistém stavu (alespoň jejich většina) jsou špatnými vodiči elektrického proudu. Například destilovaná voda je velmi dobrým izolantem, což je způsobeno tím, že neobsahuje dostatečný počet volně pohyblivých nabitých částic. Přidáme-li do vody látku (např.: NaCl, KCl, KOH, HCl, HNO₃...), která se v ní rozštěpí na pohyblivé ionty, vznikne vodivý roztok – **elektrolyt**.

1.2.1 Elektrolytická disociace

Elektrolytická disociace je děj, při kterém nastává rozpad látky na ionty způsobený rozpouštědlem. Jedná se o samovolný proces završený rovnovážným stavem, kdy jsou v roztoku přítomny vždy dva druhy iontů: **kationty** (kladné ionty) a **anionty** (záporné ionty), například: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ (disociace kyseliny), $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$ (disociace zásady), $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ (disociace soli). Molekula vody se chová jako elektrický dipól a má největší disociační účinek ($\epsilon_r = 81$)

1.2.2 Elektrolýza

Aby vznikl elektrický proud, je zapotřebí vytvořit v **elektrolytu** elektrické pole. (elektrody: katoda – záporně nabitá, anoda – kladně nabitá). Elektrické pole vyvolá usměrněný pohyb **iontů** v roztoku, protože na ionty působí elektrická síla $\mathbf{F} = q\mathbf{E}$. Nicméně, jak známo, žádný pohyb v přírodě se neděje bez odporu a v případě elektrolýzy je tomu také tak. Proti pohybu iontů působí odpor okolní kapaliny a tato odporová síla je dána Stokesovým vzorcem $F_o = 6\pi\eta r v$; koeficient η popisuje viskozitu roztoku, r je poloměr iontu a v je rychlost jeho pohybu. Kationty jsou přitahovány ke katodě a anionty k anodě. Obvodem prochází elektrický proud. Ionty, které dospějí k elektrodám, zde odevzdají svůj náboj a mění se v neutrální atomy, které se vylučují nebo reagují s materiálem elektrody. Jinak řečeno s přenosem náboje dochází také k přenosu látky. Tento děj se nazývá **elektrolýza**, kterou nejen matematicky popisují **Faradayovy zákony elektrolýzy** (M. Faraday, v r. 1834):

I. Faradayův zákon: Hmotnost látky m , vyloučené na elektrodě při elektrolýze, je přímo úměrná součinu proudu I a doby t , po kterou proud elektrolytem procházel.

Matematicky tento zákon zapíšeme ve tvaru:

$$m = AIt \quad , \quad (1.1)$$

kde konstanta úměrnosti A [$\text{kg}\cdot\text{C}^{-1}$] se nazývá **elektrochemický ekvivalent látky**. Hmotnost vyloučené látky lze také spočítat jako součin počtu vyloučených iontů N a hmotnosti uvažovaného iontu m_0 : $m = Nm_0 = N(M_m/N_A)$, kde N_A je Avogadrova konstanta a M_m je molární hmotnost látky. Celkový přenesený náboj Q ($Q=It$) můžeme také spočítat jako: $Q=Nze$, kde z je nábojové číslo iontu a e je elementární náboj. Konstantu úměrnosti A pak lze vyjádřit:

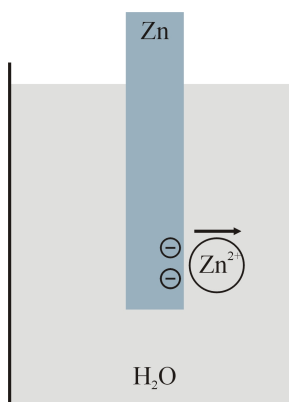
$$A = \frac{M_m}{zeN_A} = \frac{M_m}{zF}, \quad (1.2)$$

kde $F = eN_A = 9,6487 \cdot 10^4 \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ je **Faradayova konstanta**.

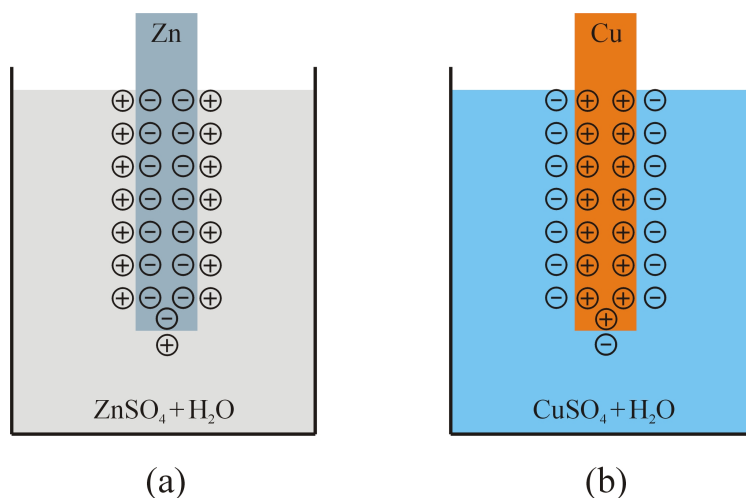
II. Faradayův zákon: Hmotnosti různých prvků nebo radikálů vyloučených při elektrolýze týmž celkovým nábojem jsou chemicky ekvivalentní.

1.2.3 Elektrická dvojrstva

Vložíme-li desku zinku do vody, dochází účinkem silně polárních molekul vody k hydrataci iontů zinku tvořící krystalovou mřížku. Vazba mezi atomy zinku se zeslabuje a jisté množství iontů se od povrchu kovu odštěpuje a přechází do vody. Díky tomu, že kationt kovu „přešel“ do vody, vzniká na původním materiálu opačný náboj, který jej zase přitahuje zpět (viz [obr. 1.2.1](#)). Ionty kovu se tedy nerozptylují do vody, nýbrž zůstávají na povrchu ponořené kovové desky. Mezi kovovými kationty přešlými do roztoku a opačně nabitou kovovou deskou vzniká elektrické pole – **elektrická dvojrstva**, která potom zabrání přechodu dalších iontů do roztoku (viz [obr. 1.2.2](#)). Vzniká rovnováha mezi kovem a vodou a ustavuje se tzv. **potenciálový rozdíl**. Rovnováha je však dynamická, kdy při dosažení rovnováhy rozpouštění iontů kovu nepřestává a probíhá dále se stejnou rychlostí jako děj opačný. Každý kov má svůj specifický potenciálový rozdíl a svou přesně definovanou koncentraci iontů ve vodě či roztoku. Ušlechtilější kovy uvolňují do roztoku méně iontů než kovy méně ušlechtilé, protože jsou ionty a valenční elektrony přitahovány větší silou.

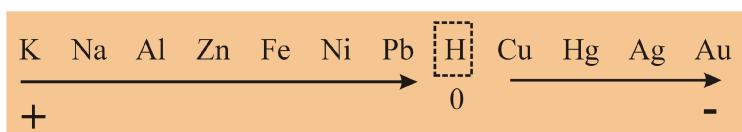


Obrázek 1.2.1: Příklad přechodu iontů zinku a vzniku opačného náboje na zinkové desce.



Obrázek 1.2.2: Elektrická dvojrstva na (a) zinkové a (b) měděné desce v příslušném roztoku.

Pro zjednodušení budeme nyní diskutovat rovnováhu mezi kovem a roztokem soli téhož kovu, např. zinková elektroda v roztoku ZnSO_4 nebo měděná elektroda v roztoku CuSO_4 . Zvýšená koncentrace iontů kovu v roztoku (na rozdíl od vody) zesiluje přechod iontů z roztoku do kovu, tudíž rovnováha nastává při nižším potenciálovém rozdílu. Kovy, které mají silnou schopnost přecházet do roztoku (méně ušlechtilé), se nabíjejí záporně ale v menší míře než ve vodě (viz [obr. 1.2.2a](#)). Naopak ionty mající slabou schopnost se rozpouštět (ušlechtilější kovy), se nabíjí kladně, protože se ionty obsažené v roztoku vylučují na desce rychleji, než ionty uvolňující se z desky do roztoku (viz [obr. 1.2.2b](#)). Ve vrstvě přiléhající těsně ke kovu vzniká následkem toho **difúzní elektrická dvojrstva**. Existuje tzv. **Beketova řada**, která je stupnicí ušlechtilosti kovů a také udává na jaký potenciál (záporný či kladný) se daný kov v roztoku soli téhož kovu nabíjí:



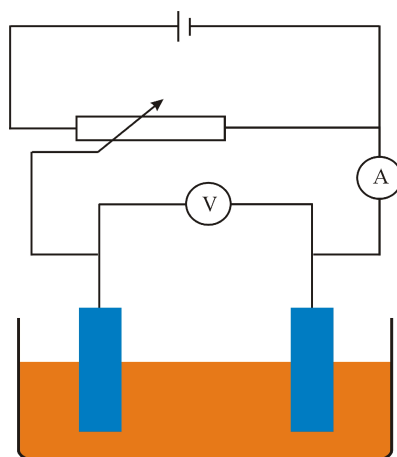
1.2.4 Voltampérová charakteristika elektrolytu

Elektrický proud v elektrolytech vykazuje velmi podobné vlastnosti jako v kovech. To znamená, že v okolí elektrolytu, jímž teče proud, vzniká magnetické pole. Elektrolyt klade elektrickému proudu odpor a zahřívá se. Vzdálíme-li od sebe elektrody nebo vysuneme-li elektrody blíže k hladině elektrolytu, proud se zmenší a platí vztah:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (1.3)$$

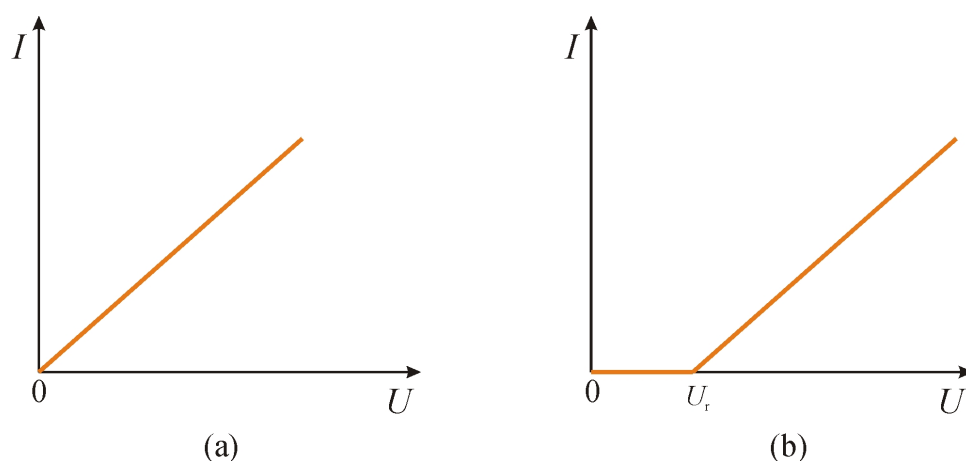
kde l je vzdálenost elektrod a S je průřez vodiče, tedy obsah ponořené části elektrod.

Nyní si položíme otázku. Platí v elektrolytických vodičích při zapojení do obvodu s proudem (viz [obr. 1.2.3](#)) **Ohmův zákon**?



Obrázek 1.2.3: Zapojení elektrolytu do obvodu.

Při měření závislosti proudu na elektrickém napětí mezi elektrodami vloženými do elektrolytu (**VA-charakteristika elektrolytického vodiče**) mohou nastat dvě situace. Nenastanou-li na povrchu elektrod a v okolí žádné chemické změny, bude Ohmův zákon platit stejně jako v kovovém vodiči ([obr. 1.2.4a](#)). Pokud však k chemickým změnám dochází, pak při malém napětí proud ihned zaniká. Budeme-li napětí mezi elektrodami zvětšovat, potom při určité hodnotě tzv. **rozkladného napětí** proud lineárně roste podle Ohmova zákona ([obr. 1.2.4b](#)).



Obrázek 1.2.4: Voltampérová charakteristika elektrolytu, (a) kde nedochází k chemickým změnám a (b) kde naopak k chemickým změnám a okolí dochází, U_r – rozkladné napětí.

Matematicky můžeme vztah pro napětí mezi elektrodami zapsat:

$$U = RI + U_r \quad (1.4)$$

nebo

$$I = \frac{U - U_r}{R} \quad (1.5)$$

kde U_r je rozkladné napětí, jímž se zákon liší od Ohmova zákona platícího pro kovové vodiče.

Vysvětlíme si nyní jev, který je zobrazen na [obrázku 1.2.4b](#). Pro příklad si uveďme platinové nebo uhlíkové elektrody, které se při elektrolýze pokrývají vodíkem a kyslíkem. Vyloučený vodík a kyslík vytváří v podstatě článek, který má své elektromotorické napětí. **Elektrody** jsou tedy **polarizovány**, ovšem polarizace je opačná proti vloženému napětí. Má-li tedy k elektrolýze vůbec dojít, je nutné toto **polarizační napětí** překonat. Nejnižší napětí potřebné depolarizaci elektrod je právě ono rozkladné napětí. Polarizaci lze narušit i některými látkami, které vzniklou polarizaci ruší a nazývají se **polarizátory**.

1.2.5 Praktické využití elektrolýzy

Elektrometalurgie – je průmyslovým oborem, který se zabývá rafinací kovů pomocí elektrolýzy. Příkladem může být například bauxit, z něhož se vyrábí hliník. Jednou s fází čištění této rudy je právě elektrolýza. Po určitých chemických úpravách se z bauxitu získá Al_2O_3 , ze kterého je pak užitím elektrolýzy hliník získáván.

Galvanostegie, nebo-li **galvanické pokovování** – je elektrolytická metoda pokovování povrchů různých předmětů vyrobených z méně ušlechtilých kovů. Příkladem může být povrch ocelových předmětů, který se pokrývá vrstvou mědi, niklu a chrómu, ušlechtilými kovy, které předmět chrání před korozi a zlepšují jeho vzhled. Předměty, které se mají pokovit, se umísťují do elektrolytické vany jako katoda. Anodou je kov, kterým se předmět pokovuje. Elektrolytem je pak roztok soli tohoto kovu ve vodě.

Galvanoplastika – jedná se elektrolytickou metodu výroby kovových povlaků silných i několik milimetrů (na rozdíl od galvanostegie). Touto metodou je možné vyrábět velmi přesné lisovací formy, které se používají například k výrobě gramofonových desek. Zvuk se zaznamenává rycím hrotem nejprve do nějaké měkké nevodivé hmoty, čímž je získána tak zvaná pozitivní fólie se spirálovou drážkou. Na tuto fólii se napráší stříbro, díky němuž vzniká vodivý povrch. Tato deska pak funguje jako elektroda, na níž se elektrolyticky vytvoří silná vrstva mědi. Tak je získána lisovací forma, jejíž drážky jsou věrným obtiskem vrypů vytvořených v měkké hmotě. Takto připravená lisovací forma se pak používá k výrobě gramofonových desek.

Polarografie – je známá elektrochemická analytická metoda umožňující detekci neznámých látek a jejich koncentrací v roztoku. Za objev této metody dostal český fyzikální chemik *Jaroslav Heyrovský* v roce 1959 Nobelovu cenu za chemii. Její princip spočívá právě v elektrolýze. Během měření je na elektrody přiváděno napětí, které se v čase mění. Zaznamenávána je závislost proudu na vloženém napětí. Ze záznamu lze pak zjistit kvalitativní i kvantitativní charakteristiky tzv. **depolarizátoru** (viz voltampérová charakteristika elektrolytu), což je látka, jejíž přítomnost se projevuje nárůstem protékajícího

proudu v důsledku oxidace/redukce probíhající na elektrodě. Aby k tomuto nárůstu došlo, musí napětí na elektrodách dosáhnout určité hodnoty, která je závislá na **oxidačně-redukčním potenciálu** depolarizátoru. Tento oxidačně-redukční potenciál je charakteristický pro danou látku, což právě umožňuje přesně určovat složení roztoku (důkladnější popis naleznete např. v jedné z původních knih - J. Heyrovský, J. Kúta: Základy polarografie, Nakladatelství ČSAV, Praha 1962)

1.3 Elektrické články

Pro konstrukci elektrických článků (zdroje stejnosměrného napětí) je nutná existence elektrolytického potenciálu. Rozlišujeme dva druhy elektrických článků – **primární články** (galvanické) a **sekundární články** (akumulátory).

1.3.1 Primární články

Historicky nejstarší a zároveň nejjednodušší je **Voltův článek** (sestrojen roku 1799, *Alessandro Volta* 1745-1827), který je tvořen zinkovou a měděnou elektrodou ponořenými do zředěné kyseliny sírové ($Zn|H_2SO_4|Cu$). Elektrolytický potenciál pro měď a elektrolyt je $\varphi_{Cu} = 0,34V$ a pro zinek a elektrolyt je $\varphi_{Zn} = -0,76V$. Potom pro elektromotorické napětí platí:

$$\varepsilon = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn} = 0,34 - (-0,76) = 1,1V.$$

Ve Voltově článku zinková elektroda tvoří záporný pól a měděná kladný (viz elektrická dvojrůzstva). Z katody se uvolňují kationty zinku, ze kterého vzniká síran zinečnatý, a na anodě se z roztoku vylučuje vodík. Vzniká nový článek $O|H_2SO_4|H^+$ a jeho elektromotorické napětí má opačný směr proti napětí původního článku. Dochází tedy k polarizaci a článek se nevratně vybíjí.

Mírně vylepšeným primárním článkem je tzv. **Daniellův článek**. Skládá se taktéž ze zinkové a měděné elektrody, avšak zinková je ponořena do síranu zinečnatého, měděná do síranu měďnatého, přičemž oba tyto roztoky jsou odděleny semipermeabilní membránou ($Zn|ZnSO_4|CuSO_4|Cu$). Tato membrána zabráňuje smíchání obou elektrolytů, ale umožňuje přechod iontů SO_4^{2-} . Elektromotorické napětí je samozřejmě stejné jako u Voltova článku.

Dalším příkladem primárního článku je tzv. **suchý článek**. Skládá se z kladné elektrody tvořené uhlíkovou tyčinkou a mosaznou „čepičkou“ obalenou směsí burelu (MnO_2) a koku, která působí jako depolarizátor (oxiduje vodík na vodu). Tato elektroda je vnořena do NH_4Cl (salmiak). Celá soustava je v zinkové nádobě představující současně i zápornou elektrodu. Elektromotorické napětí tohoto článku je 1,5V.

1.3.2 Sekundární články

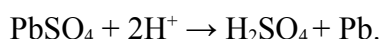
Zatímco v primárních člancích dochází k nevratným chemickým změnám (nelze je znovu nabíjet), sekundární články umožňují díky vratným chemickým reakcím nabíjení (akumulátory).

Nejznámějším a stále hojně používaným sekundárním článkem je **olověný akumulátor**. Elektrolytem je v tomto případě zase kyselina sírová a do něj jsou vloženy olověné elektrody.

Olovo reaguje s kyselinou a vzniká síran olovnatý PbSO_4 . Obě desky mají stejnou elektrickou dvojrivrstvu a tedy i stejný elektrický potenciál, nebo-li je mezi nimi nulové elektrické napětí. Jestliže však k deskám připojíme vnější zdroj stejnosměrného napětí nastává proces nabíjení akumulátoru. Záporné ionty SO_4^{2-} se začnou pohybovat k anodě a odevzdávají tam svůj náboj za vzniku PbO_2 :



Kladné ionty H^+ se pohybují ke katodě, kde redukují PbSO_4 na olovo:



Po skončení nabíjení vzniká sekundární zdroj stejnosměrného napětí a mezi deskami (anoda – PbO_2 a katoda – Pb) je elektromotorické napětí 2,75V.

Dalším příkladem sekundárního článku je **oceloniklový akumulátor** (NiFe), kde katodou je ocelová elektroda, anoda je vyrobena z hydroxidu niklitého a elektrolytem je vodný roztok KOH. Elektromotorické napětí tohoto akumulátoru je 1,45V. **Niklkadmiový akumulátor** (NiCd) se od předchozího liší pouze zápornou elektrodou, která je tvořena kadmiiem a má napětí 1,2V. Dále existují ještě akumulátory **stříbrozinkový** a **stříbrokadmiový**.

Schopnost sekundárního článku akumulovat náboj vyjadřuje **kapacita akumulátoru**, která je určena celkovým nábojem, který je akumulátor schopen vydat do vnějšího obvodu při vybíjení (u oloveného akumulátoru se jedná o vybíjení z 2,75V na 1,85V). Kapacita je udávána v ampérhodinách (A.h). Nutno také dodat, že využitelná kapacita akumulátoru se snižuje s klesající teplotou.

1.4 Elektrický proud v plynech

Plyny jsou tvořeny elektricky neutrálními molekulami a tudíž jsou za běžných podmínek dobrými izolanty, nebo-li je jejich elektrická vodivost zanedbatelná. Aby v plynu mohl vzniknout elektrický proud, musí, stejně jako tomu je u kapalin, obsahovat volné nabitě částice a musí být v elektrickém poli. Jinak řečeno, pro vedení proudu v plynu, je nezbytné jej ionizovat. **Ionizace plynu** je děj, při kterém se vnějším zásahem z molekul plynu uvolňují elektrony, přičemž zbytek molekul pak tvoří kladné ionty. Nicméně elektrony mohou být následně zachytávány na neutrálních molekulách, čímž pak vznikají ionty kladné. Častěji než elektrický proud v plynu se užívá termín **elektrický výboj v plynu**.

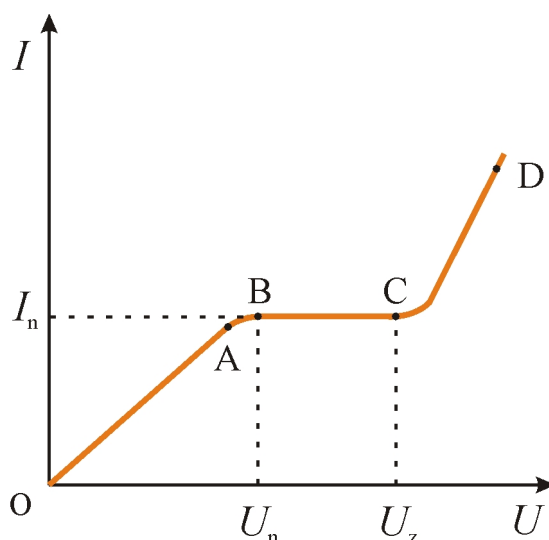
1.4.1 Ionizace

Zdroje energie používané k ionizaci plynů se nazývají **ionizátory**. Ty dodávají elektronům v atomech či molekulách plynu potřebnou energii na jejich uvolnění z elektronového obalu. Příkladem může být **zahřátí** plynu na dostatečně vysokou teplotu, díky níž kinetická energie molekul vzroste natolik, že dochází k ionizaci díky vzájemným srážkám molekul. Podobný účinek má **UV-záření**, **radioaktivní záření**, **katodové záření** či **ionizace nárazem**. Při ionizaci plynu musí vnější síly konat práci proti silám vzájemného působení mezi elektronem a zbytkem molekuly či atomu. Nejmenší energie potřebná k uvolnění elektronu se nazývá **ionizační energie** (např. vodík – 13,5eV, kyslík – 15,6eV). Současně s ionizací však dochází i k tzv. **rekombinaci**, kdy opačně nabitě ionty nebo kationty a elektrony se při srážce spojí zase

v neutrální molekulu či atom. Pokud v plynu převládá rekombinace nad ionizací, pak plyn ztrácí elektrickou vodivost. V opačném případě, převládá-li ionizace, zvyšuje se počet elektronů a ionizovaných molekul, čímž vzrůstá i vodivost plynu.

1.4.2 Nesamostatný výboj

Pokud pro existenci elektrického výboje je zapotřebí neustále dodávat energii trvale působícím ionizátorem, jedná se o výboj nesamostatný. Typickým příkladem by mohl být nabitý vzduchový deskový kondenzátor, na kterém měříme napětí. Pokud mezi jeho dvě desky vložíme hořící svíčku, pak v zápětí ukáže voltmetr nulu. Jinak řečeno plamen ionizoval plyn (zahřátím) a mezi deskami prošel proud, čímž se kondenzátor vybil.



Obrázek 1.4.1: Voltampérová charakteristika výboje v plynu.

Na [obrázku 1.4.1](#) vidíme, že zvyšujeme-li pomalu napětí od nuly, roste proud úměrně s napětím podle Ohmova zákona (úsek O-A). Budeme-li zvyšovat napětí dále, urychluje vložené elektrické pole elektrony a ionty natolik, že nestačí rekombinovat, ale stále více jsou zachycovány na deskách kondenzátoru a zanikají. Plynem prochází stále větší proud, ale již neroste s napětím lineárně (úsek A-B). Při jistém napětí U_n jsou všechny ionty zachycovány na deskách kondenzátoru, přičemž proud dosáhne určité hodnoty I_n a dále se zvyšováním napětí neroste (přímka B-C).

1.4.3 Samostatné výboje

Pokračuje-li výboj v plynu i po odstranění vnější ionizace, dochází k tzv. samostatnému výboji, který je způsoben ionizací nárazem (samoionizace). Elektrické pole mezi deskami je již tak silné, že urychluje ionty natolik, aby měly dostatečně velkou energii na ionizaci dalších molekul. Počet iontů při určité velikosti intenzity elektrického pole mezi deskami kondenzátoru ($U > U_z$) se lavinovitě zvětšuje, neboť ionizace převládá nad rekombinací. Plyn se ionizuje vlastními ionty i elektrony a v důsledku pak roste i proud procházející plynem, aniž by byl zapotřebí vnější ionizátor (úsek C-D v [obrázku 1.4.1](#)). Dochází tedy

k samostatnému výboji. Napětí U_z , při němž dochází k samostatnému výboji, se obvykle nazývá **zápalné napětí**.

Samostatný výboj v plynech je doprovázen světelnými i zvukovými efekty a jeho charakter závisí na chemickém složení plynu, teplotě, elektrodách a jejich vzdálenosti, atd. Rozlišují se následující druhy samostatného výboje:

Doutnavý výboj – vzniká při malých proudech a je doprovázen slabým světélkováním kolem katody (při střídavém napětí se střídají ve světélkování i elektrody). Využívá se v doutnavkách, které mají malý příkon.

Obloukový výboj – dochází k němu při velkých proudech, který způsobuje žhavení elektrod až na teploty kolem 6000K, čímž přispívají k ionizaci plynu (využití: sváření, výbojky).

Jiskrový výboj – vzniká při malých vzdálenostech mezi elektrodami. Typickým příkladem je blesk (hodnoty proudu 10-30kA a napětí 0,01-1GV).

1.5 Plazma

Plazma je ionizovaný plyn složený především z iontů a elektronů a částečně i z neutrálních atomů a molekul. Vzniká odtržením elektronů z elektronového obalu atomů plynu či „roztržením“ molekul plynu (ionizace). Ačkoliv by se to obyčejnému obyvateli planety Země nemuselo zdát, je Vesmír zhruba z 99% složený právě z plazmatu a často se o plazmatu hovoří jako o čtvrtém skupenství hmoty. Abychom mohli ionizovaný plyn považovat za plazma, musí vykazovat tzv. **kvazineutralitu a kolektivní chování**. Kvazineutralitou se myslí stav plynu, který obsahuje kladně i záporně nabitě částice, avšak z makroskopického hlediska se jeví jako neutrální. Tato první podmínka vyčleňuje z definice plazmatu například svazky nabitých částic. Kolektivním chováním se myslí, že plazma je schopno jako celek generovat globální elektrická a magnetická pole a zároveň na taková pole také jako celek reagovat.