

### 4.4.3 Galvanické články

---

**Předpoklady:** 4401

Zapíchnu do citrónu dva plíšky z různých kovů  $\Rightarrow$  mezi kovy se objeví napětí (měřitelné voltmetrem)  $\Rightarrow$  získal jsem baterku, ale žárovku nerozsvítím (citrobaterie dává pouze velmi malý proud).

Zkousím dávat do roztoku modré skalice  $CuSO_4$  elektrody z různých kovů:

- Zn-Cu: naměříme 1V
- Cu-Cu: nenaměříme žádné napětí
- Cu-Fe: naměříme 0,32V
- a tak dále

$\Rightarrow$  Pokud použiji elektrody ze stejných kovů, napětí se neobjeví, pokud jsou kovy různé napětí se objeví, jeho velikost se liší pro různé dvojice kovů.

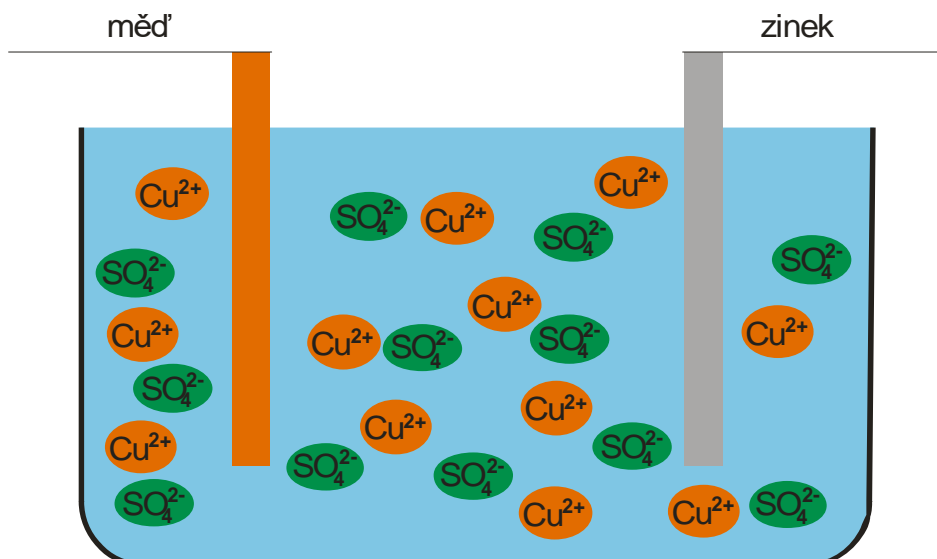
**Poznámka:** Následující příklad s galvanickým článkem s elektrodami Cu a Zn v roztoku  $CuSO_4$  neobsahuje všechny chemické děje, ke kterým při činnosti článku dochází. Autorovou ambicí ani nebylo činnost článku dokonale chemicky popsat (stejně je u každého článku jiná), ale uvést fyzikální děje, které v něm probíhají (a které jsou u všech článků stejné). Danielův článek, který se většinou v literatuře uvádí je konstrukčně příliš složitý a nebývá demonstrován na hodině.

Druhou nevýhodou této kapitoly je, že nevysvětluje fakt (stejně jako všechny jiné učebnice, které měl autor k dispozici), proč napětí článku nezávisí na elektrolytu (a tedy ani na chemických reakcích, které při chodu článku probíhají). Jediné vysvětlení, které autor našel (v americkém seriálu Mechanical Universe) pracuje s různou výstupní prací dvou kovů. Bohužel při srovnání výstupních prací kovů se standardními potenciály kovů vzhledem k vodíkové elektrodě autor nenašel shodu nejen ve velikostech obou napětí, ale dokonce ani ve vzájemné velikosti napětí mezi různými kovy. Takže souvislost výstupní práce se standardním potenciálem je asi složitější nebo je celá situace ještě zamotanější. Kdyby někdo znal řešení tohoto problému, prosím o radu.

Kde se napětí bere?

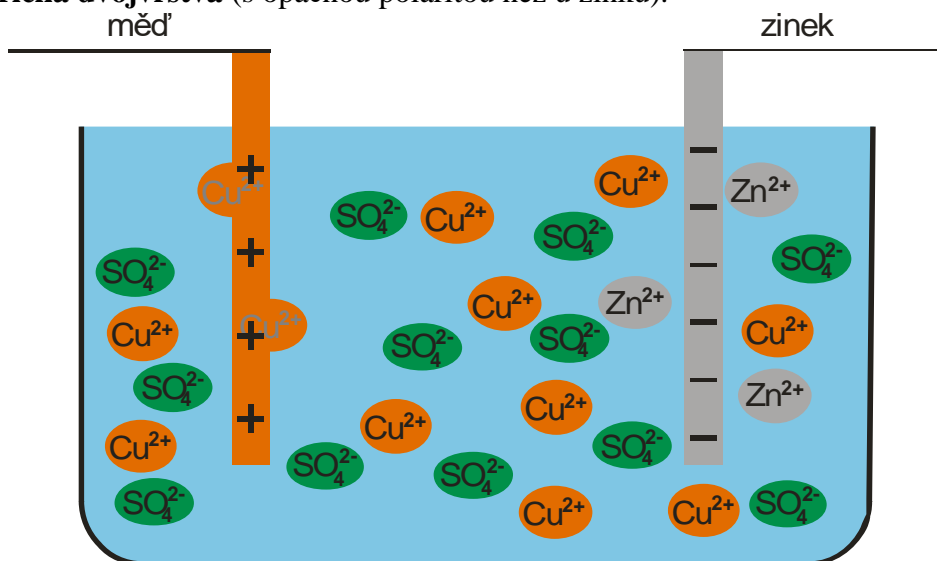
Ponořím zinkovou a měděnou elektrodu do roztoku  $CuSO_4$ .

Takto vypadá roztok v okamžiku ponoření:



V okamžiku ponoření začnou probíhat dva děje:

- Anionty  $SO_4^{2-}$  vytrhávají ze zinkové elektrody další kationty  $Zn^{2+}$   $\Rightarrow$  na zinkové elektrodě zůstávají elektrony  $\Rightarrow$  elektroda se nabíjí záporně a její okolí, kde zůstávají vytržené kationty, kladně. Vzniká **elektrická dvojrivrstva**.
- Měděná elektroda vychytává ze svého okolí kationty.  $Cu^{2+}$   $\Rightarrow$  na měděné elektrodě chybějí elektrony (zachycené kationty jich mají nedostatek)  $\Rightarrow$  elektroda se nabíjí kladně a její okolí, kde chybí vytržené kationty a kam se přitahují anionty  $SO_4^{2-}$  záporně. Vzniká **elektrická dvojrivrstva** (s opačnou polaritou než u zinku).



Děje neprobíhají neustále:

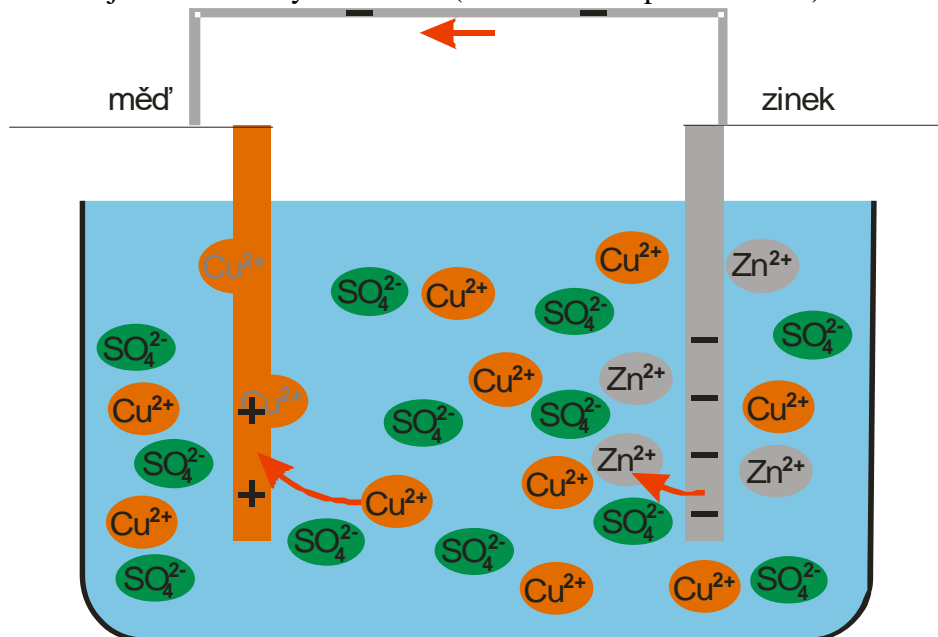
- zinková elektroda: čím víc kationtů bylo z elektrody vytrženo, tím větší je napětí v elektrické dvojrivrstvě a těžší je vytrhnout další (záporný náboj elektrody jim brání v odtržení, kladný náboj kapaliny je odpuzuje)  $\Rightarrow$  reakce zastavuje sama sebe
  - měděná elektroda: čím víc kationtů bylo elektrodou pohlceno, tím větší je napětí v elektrické dvojrivrstvě a těžší je pohlit další (kladný náboj elektrody je odpuzuje, a záporný náboj kapaliny je drží v kapalině)  $\Rightarrow$  reakce zastavuje sama sebe
- $\Rightarrow$  po určité době se nastolí rovnováha.

Rovnováha však není u obou elektrod stejná, závisí na druhu látky  $\Rightarrow$  napětí dvojrivrstev budou u různých materiálů různá u stejných stejná.

**Výsledek:** měděná elektroda je kladná, zinková záporná = máme zdroj napětí.

Spojím elektrody drátem (červené šipky na dalším obrázku):  $\Rightarrow$  elektrony ze zinkové elektrody začnou přecházet na měďnou

- Na zinkové elektrodě ubude elektronů  $\Rightarrow$  sníží se napětí dvojvrstvy  $\Rightarrow$  anionty  $SO_4^{2-}$  začnou zase vytrhávat další kationty  $Zn^{2+}$  a tím vyrábět na elektrodě další elektrony (a zvyšovat napětí dvojvrstvy).
  - Na měděné elektrodě přibudou elektrony a tím se zmenší její kladný náboj  $\Rightarrow$  sníží se napětí dvojvrstvy  $\Rightarrow$  elektroda přitahovat z roztoku další kationty  $Cu^{2+}$  a tím zvětšovat nedostatek elektronů, zvětšovat kladný náboj (a zvyšovat napětí dvojvrstvy).
- $\Rightarrow$  tyto reakce se snaží udržet napětí dvojvrstev a tím neustále vyrábějí další náboj, který může přes drát přecházet z jedné elektrody na druhou (všechno běhá pořád dokola).



Tento děj může pokračovat pořád dokola, dokud jsou elektrody spojeny. Důsledky:

- ubývá zinková elektroda, ze které se uvolňují stále další kationty  $Zn^{2+}$
- na zinkovou elektrodu se přenášejí elektrony z elektrolytu
- přibývá zinku v roztoku
- zachytává se měď na měděné elektrodě
- kationty mědi snižují přebytek elektronů na měděné elektrodě
- snižuje se množství mědi v roztoku
- přebývající elektrony přecházejí vnějším obvodem ze zinkové elektrody na měďnou

Získali jsme zdroj elektrického napětí.

Čím platíme za energii?

- zinková elektroda se rozpouští
- z elektrolytu se ztrácí měď

Jak dlouho může děj probíhat?

- než se rozpustí celá zinková elektroda
  - než se vyčerpá všechna měď z roztoku
- $\Rightarrow$  pak přestane vznikat napětí  $\Rightarrow$  článek se vybije.

**Př. 1:** Najdi slabinu v předchozí argumentaci, vzhledem k tomu, co bylo řečeno v předchozí části hodiny.

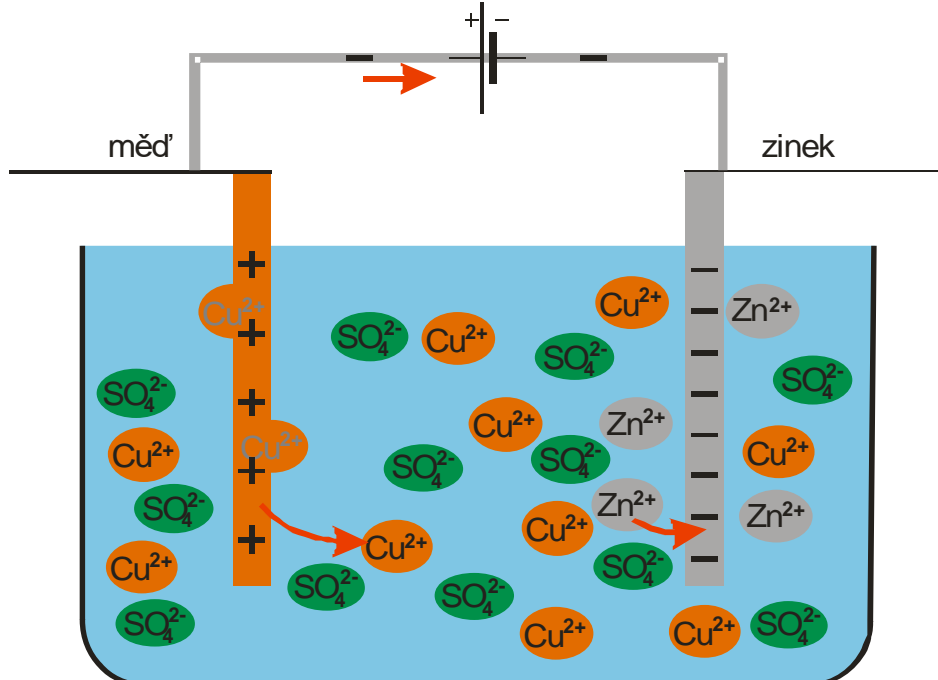
Jako první galvanický článek jsme si ukazovali citrobaterii. Citronová šťáva, která v něm hraje roli elektrolytu, určitě neobsahuje větší množství kationtů mědi. Ze dvou reakcí

zmiňovaných výše tak může probíhat pouze uvolňování zinkových kationtů do roztoku. Zachytávání měděných kationtů na měděnou elektrodu probíhat nemůže.

**Poznámka:** S odpovědí na předchozí příklad nemůže autor než souhlasit. Jde o problém zmiňovaný v předchozí poznámce, jeho řešení je zatím v nedohlednu, protože je evidentní, že nabíjení měděné elektrody probíhá i v elektrolytech, které neobsahují  $\text{Cu}^{2+}$ .

Přeruším obvod a připojím ho k jinému zdroji napětí, který bude čerpat elektrony zpátky z mědi na zinek.

- Zvětší se napětí mezi měděnou elektrodou a elektrolytem  $\Rightarrow$  anionty  $\text{SO}_4^{2-}$  začnou zpětně vytrhávat kationty a  $\text{Cu}^{2+}$  z katody  $\Rightarrow$  tím se vyrábí na elektrodě další elektrony  $\Rightarrow$  ubývá mědi na elektrodě a přibývá jí v roztoku.
  - Zvětší se napětí mezi zinkovou elektrodou a elektrolytem  $\Rightarrow$  elektroda přitáhne některé kationty  $\text{Zn}^{2+}$   $\Rightarrow$  na elektrodě se zmenší přebytek elektronů  $\Rightarrow$  přibývá zinku na elektrodě a ubývá ho v roztoku.
- $\Rightarrow$  Všechny děje se obrátily  $\Rightarrow$  článek se nabíjí.



Teď známe princip funkce galvanických článků, včetně jejich nabíjení.

V článku mohou probíhat i další reakce, které navazují na děje u elektrod.

Některé články se nedají nabíjet. Probíhají v nich i nevratné chemické reakce (a ani připojení k vnějšímu zdroji napětí, nemůže reakce obrátit)..

Články se liší chemickým složením (elektrody i elektrolyt)

- Napětí článků určuje materiál elektrod.
- Ostatní chování článku (vnitřní odpor, množství energie, dodávaný proud ...) závisí i na elektrolytu, ploše elektrod a dalších vlastnostech.

**Suchý článek (klasické monočlánky):**

- Záporná elektroda – zinková nádobka (článek vyteče – proděraví se zinková nádobka, kvůli rozpouštění zinkové elektrody).
- Kladná elektroda – uhlík, obalený směsí  $\text{MnO}_2$  a koksu
- Elektrolyt – roztok salmiaku zahuštěný škrobem

### Alkalický článek

- Záporná elektroda – zinkový prášek v elektrolytu .
- Kladná elektroda –  $MnO_2$  oddělený membránou od zbytku článku
- Elektrolyt – roztok hydroxidu draselného

### Akumulátory (sekundární galvanické články)

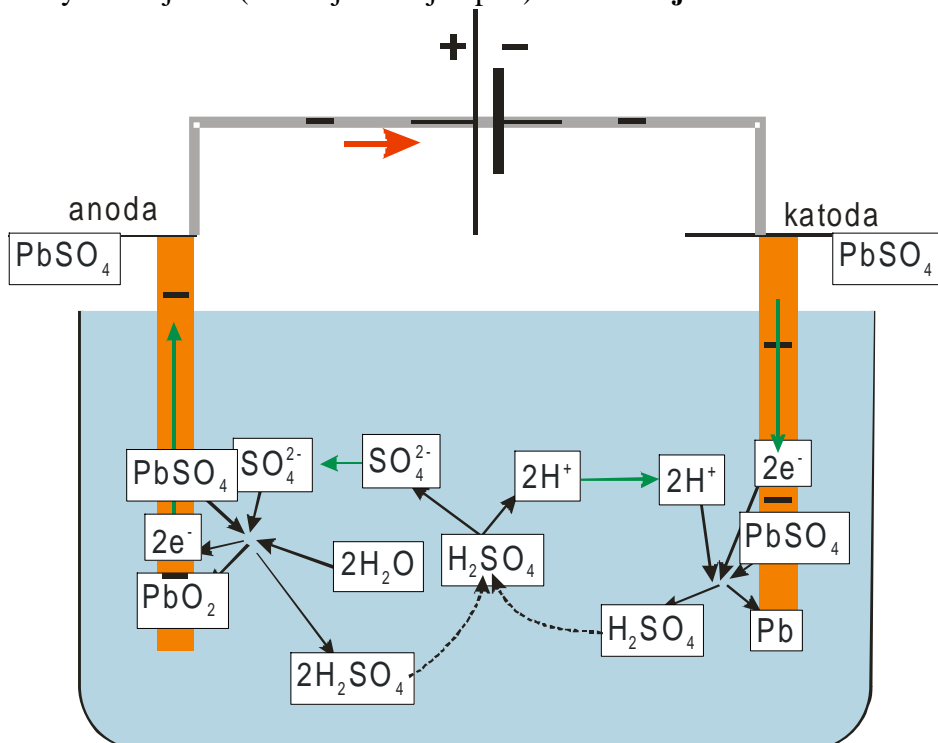
můžeme je i nabíjet, většinou se vyrábějí nenabitě

### Olověný akumulátor

elektrody – olovo, pokryté vrstvou  $PbSO_4$

elektrolyt – roztok  $H_2SO_4$

Připojím elektrody k nabíječe (na vnější zdroj napětí)  $\Rightarrow$  **nabím baterii**



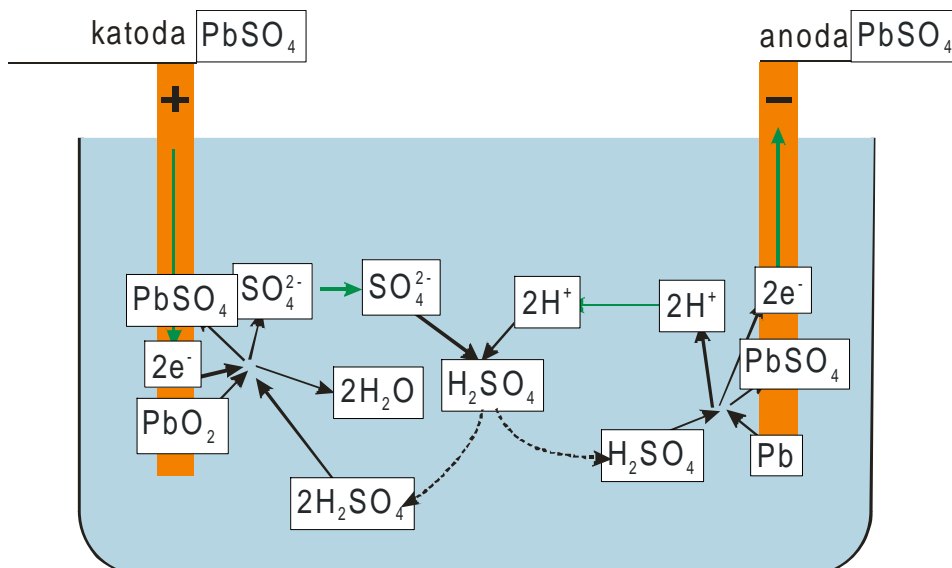
- na katodě se spotřebovává  $PbSO_4$  a vzniká čisté olovo
- na anodě se spotřebovává  $PbSO_4$  a vzniká oxid olovičitý
- v elektrolytu ubývá voda a přibývá kyselina sírová

Kdy se to zastaví?

- vypnu vnější zdroj proudu
- spotřebuji  $PbSO_4$  ( začne probíhat rozklad vody na vodík a kyslík jako v Hofmanově přístroji)
- dojde voda (proto se do baterie se dolévá destilovaná voda)

**Př. 2:** Popiš chování baterie, když vypnu nabíjecí proud.

Všechny reakce se obrátí (článek se chce vrátit ze stavu vynuceného vnějším proudem do původního stavu)



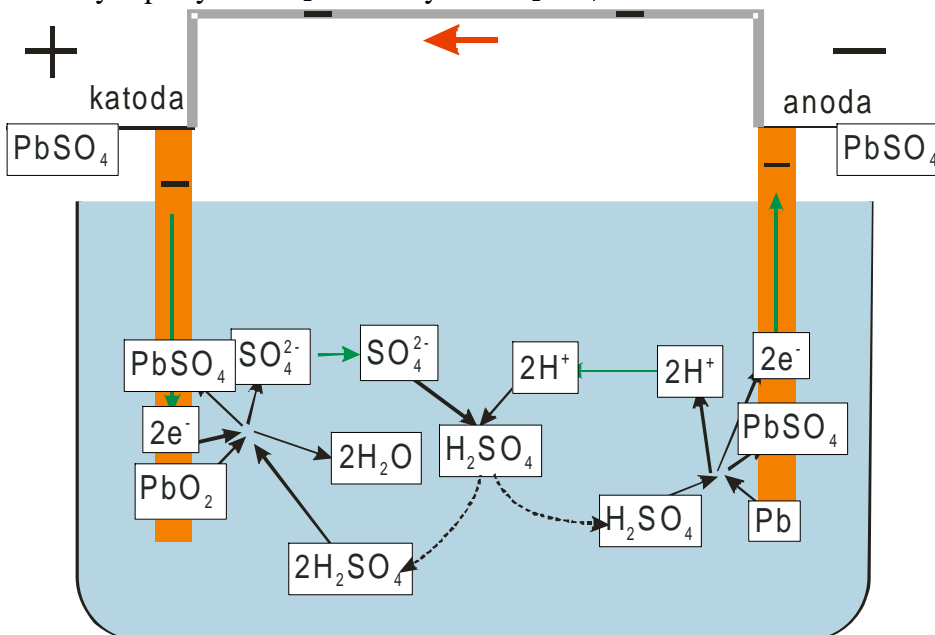
- vpravo reaguje olovo s  $H_2SO_4$  a vzniká  $PbSO_4$ , 2 elektrony a kationty  $H^+$  - elektroda se nabije záporně, čím více je nabitá, tím více se reakce tlumí
- levá obrácená reakce potřebuje 2 elektrony, odebere je z elektrody - elektroda se nabíjí kladně, čím víc je nabitá, tím více tlumí reakci

Akumulátor se chová jako galvanický článek, elektrody se nabíjí, jejich nabití způsobí zastavení reakcí. Pokud necháme baterii takto zůstane nabitá.

**Př. 3:** Rozhodni, co je nutné udělat, aby se nabitá baterie vybila.

Musím zajistit, aby se snižovalo napětí dvojrstev u elektrod  $\Rightarrow$  spojím elektrody drátem, začne probíhat proud, elektrody se vybíjí a reakce se opět rozběhnou.

- vpravo se spotřebovává olovo a vzniká  $PbSO_4$
- vlevo se spotřebovává  $PbO_2$  a vzniká  $PbSO_4$
- v elektrolytu přibývá  $H_2O$  a ubývá  $H_2SO_4$



**Př. 4:** Jakým způsobem se může zastavit vybíjení baterie?

Vybíjecí reakce zastaví, když:

- přeruším-li spojení elektrod

- spotřebuje se olovo nebo  $PbO_2$
- dojde  $H_2SO_4$

První možnost znamená přerušení obvodu, který se ze článku napájí. Reakce nabijí elektrody a nemohou pokračovat dál

Druhá a třetí možnost znamená vybití baterie. Musíme ji opět nabít.

Která z elektrod je katodou, když baterie funguje jako zdroj (vybíjí se)?

Látky přijímají elektrony vlevo, levá elektroda, kladně nabitá je nyní katodou.

**Př. 5:** Olověný akumulátor má kapacitu 40 Ampérhodin. K baterii je připojen spotřebič, který odebírá  $I=0,5\text{ A}$ . Urči jak dlouho bude svítit žárovka, než se vybijí?

Ampérhodina = jednotka náboje.

$$Q = I \cdot t$$

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{40}{0,5} = 80 \text{ h}$$

Jaká je kapacita baterie v Coulombech?

$$Q = I \cdot t = 40 \cdot 3600 = 144000 \text{ C}$$

**Př. 6:** Zkus vysvětlit, jak v galvanickém článku vzniká vnitřní odpor.

Vnitřní odpor = čím větší je odebíraný proud, tím menší je napětí článku

Článek dodává proud, protože ionty roztoku překonají napětí dvojvrstvy a přenesou na elektrodu náboj  $\Rightarrow$  čím menší je napětí, tím více iontů přejde na elektrody  $\Rightarrow$  tím větší dodá článek proud (pokud odebírám víc než stihnou dodat nově přešlé ionty, napětí dvojvrstev se sníží a v dalším okamžiku budou ionty rychleji přecházet a baterie bude dodávat větší proud).

Alespoň minimální snížení napětí dvojvrstev je nutné k tomu, aby se reakce rozběhly a baterie mohla začít dodávat proud.

### Ni-Cd akumulátor

jmenovitě 1,2 V (1,35 – 0,8 V)

- Záporná elektroda – kadmium (jedovaté)
- Kladná elektroda – oxid-hydroxid niklitý  $NiO(OH)$
- Elektrolyt – roztok hydroxidu draselného

Chemické rovnice vybíjení:

- Záporná elektroda:  $Cd + 2OH^- \rightarrow Cd(OH)_2 + 2e^-$
- Kladná elektroda:  $2NiO(OH) + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2Ni(OH)_2 + 2OH^-$

paměťový efekt, malá kapacita

### Ni-MH akumulátor

jmenovitě 1,2 V (1,4 – 1 V)

- Záporná elektroda – speciální slitina z hydridů (výrobní tajemství)
- Kladná elektroda – oxid-hydroxid niklitý  $NiO(OH)$
- Elektrolyt – roztok hydroxidu draselného

Chemické rovnice vybíjení:

- Záporná elektroda:  $MH + OH^- \rightarrow M + H_2O + e^-$
- Kladná elektroda:  $2NiO(OH) + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2Ni(OH)_2 + 2OH^-$

větší kapacita,

### Li-Ion akumulátor

jmenovitě 1,2 V (1,4 – 1 V)

- Záporná elektroda – oxid kovu
- Kladná elektroda – uhlík
- Elektrolyt – lithiová sůl

Chemické rovnice vybíjení:

- Záporná elektroda:  $LiC_6 \rightarrow C_6 + Li^+ + e^-$
- Kladná elektroda:  $CoO_2 + Li^+ + e^- \rightarrow LiCoO_2$

velká kapacita, bez paměťového efektu

postupně stárne (bez ohledu na používání), kapacitu snižuje působení tepla, nemá se zcela vybit

**Shrnutí:** Pokud ponoříme kov do elektrolytu začne do něj uvolňovat nebo z něj přijímat ionty. Tím v jeho okolí vznikne nabitá dvojrstva. Různé napětí dvojrstev u různých kovů využíváme pro konstrukci galvanických článků.