

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.

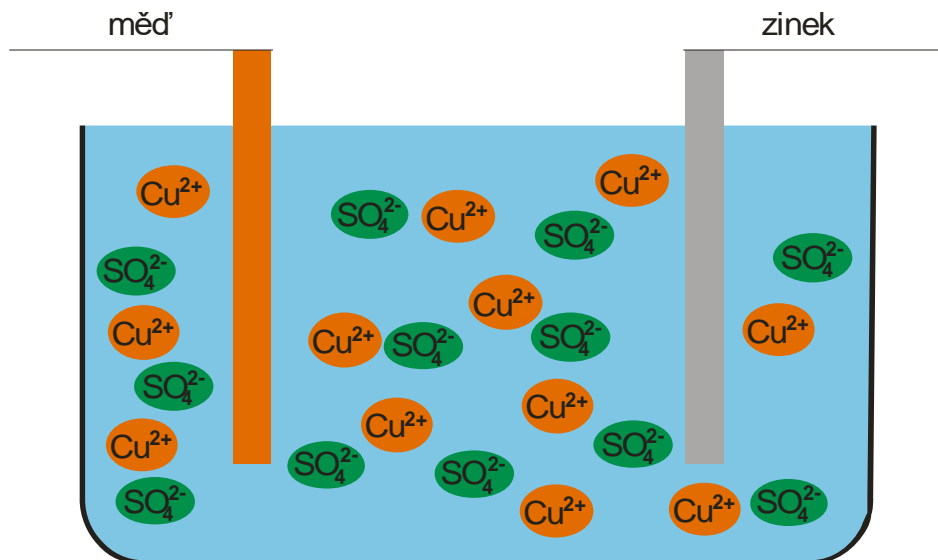
Poznámka: Následující příklad s galvanickým článkem s elektrodami Cu a Zn v roztoku $CuSO_4$ neobsahuje všechny chemické děje, ke kterým při činnosti článku dochází. Autorovou ambicí ani nebylo činnost článku dokonale chemicky popsat (stejně je u každého článku jiná), ale uvést fyzikální děje, které 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?

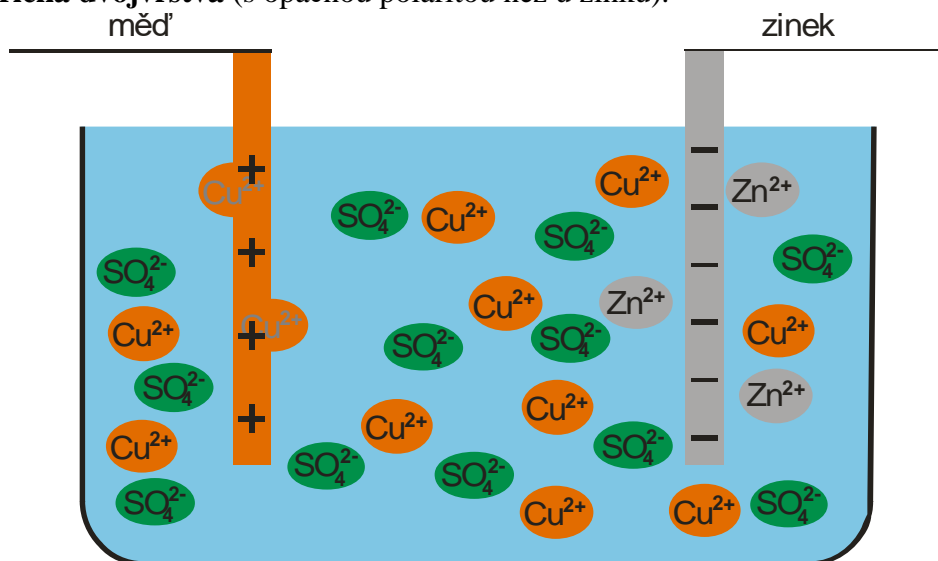
Ponořím zinkovou a měděnou elektrodu do roztoku $CuSO_4$.

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:

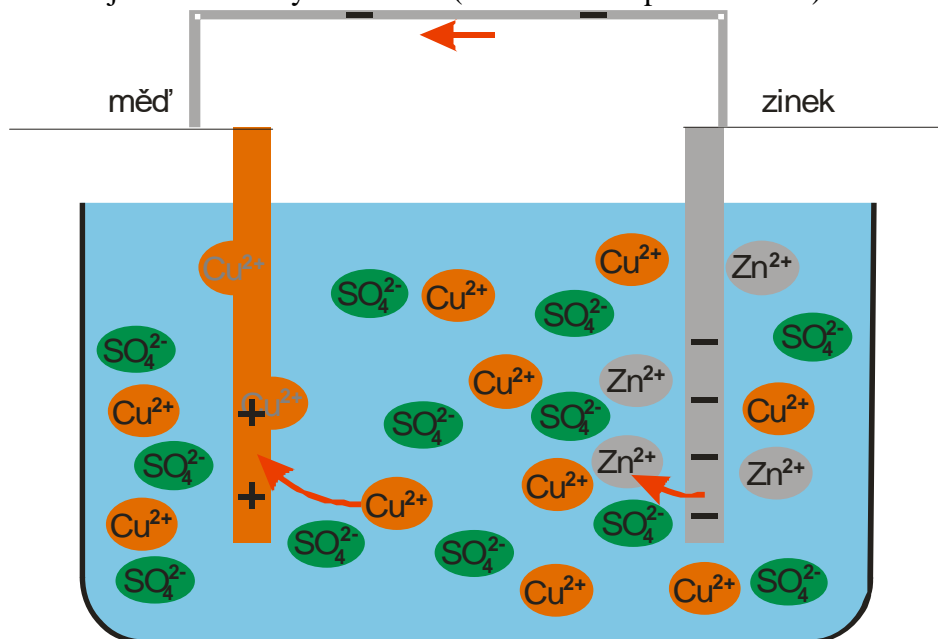
- zinková elektroda: čím víc kationtů bylo z elektrody vytrženo, tím větší je napětí v elektrické dvojrivrstvě a těžší je vytrhnout další (záporný náboj elektrody jim brání v odtržení, kladný náboj kapaliny je odpuzuje) \Rightarrow reakce zastavuje sama sebe
 - měděná elektroda: čím víc kationtů bylo 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 začne 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.

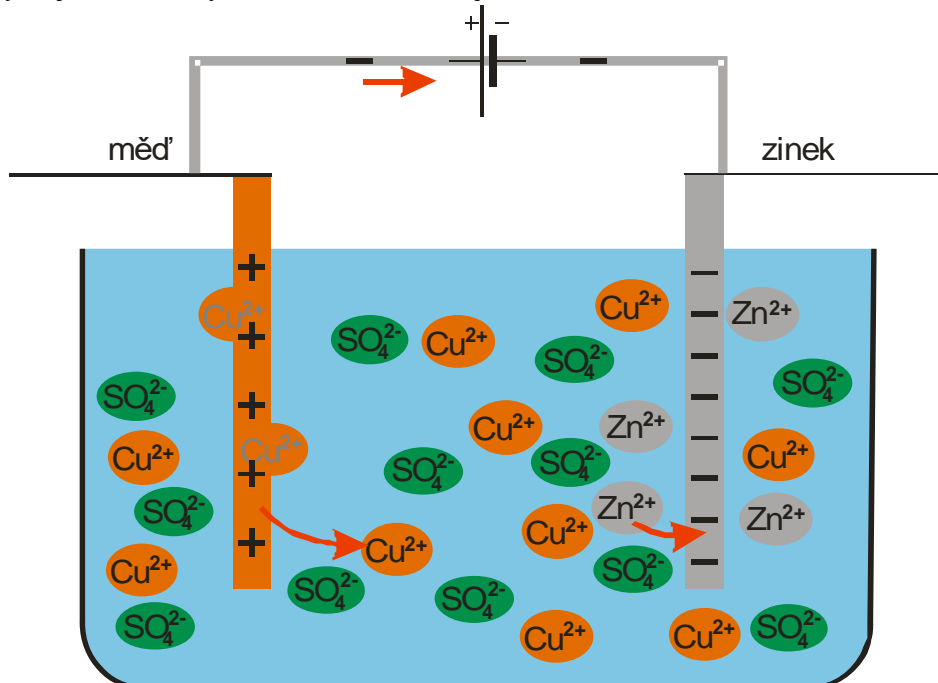
Jako první galvanický článek jsme si ukazovali citrobaterii. Citronová šťáva, která v něm hraje roli elektrolytu, určitě neobsahuje větší množství kationtů mědi. Ze dvou reakcí

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 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 SO_4^{2-} začnou zpětně vytrhávat kationty a 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 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 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)

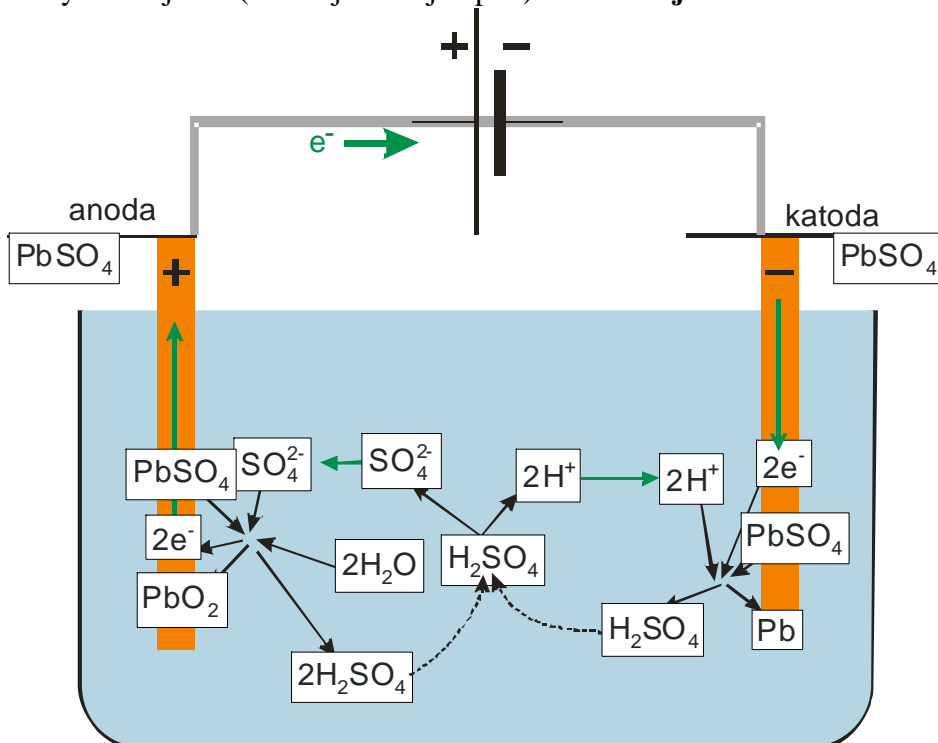
můžeme je i nabíjet, většinou se vyrábějí nenabitě

Olověný akumulátor

elektrody – olovo, pokryté vrstvou $PbSO_4$

elektrolyt – roztok H_2SO_4

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



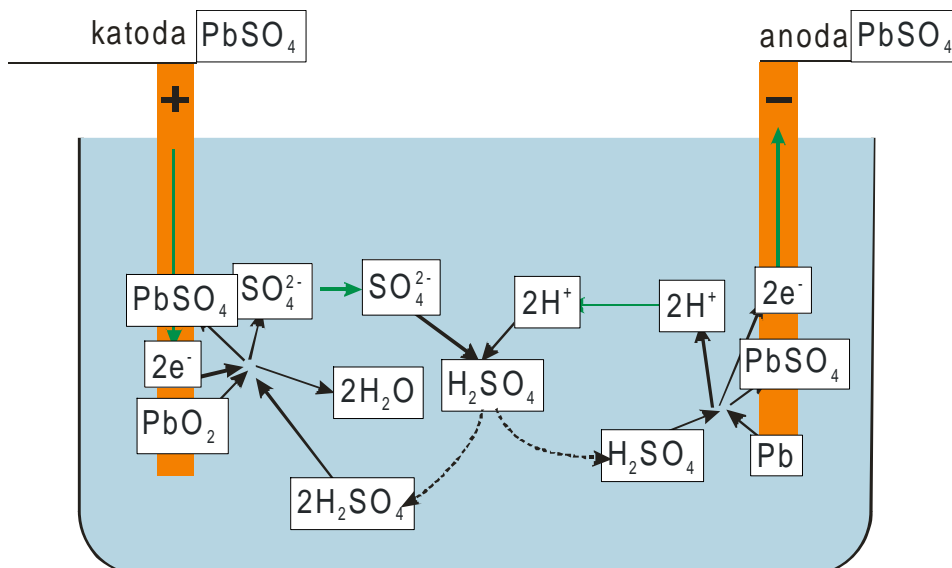
- na katodě se spotřebovává $PbSO_4$ a vzniká čisté olovo
- na anodě se spotřebovává $PbSO_4$ a vzniká oxid olovičitý
- v elektrolytu ubývá voda a přibývá kyselina sírová

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)



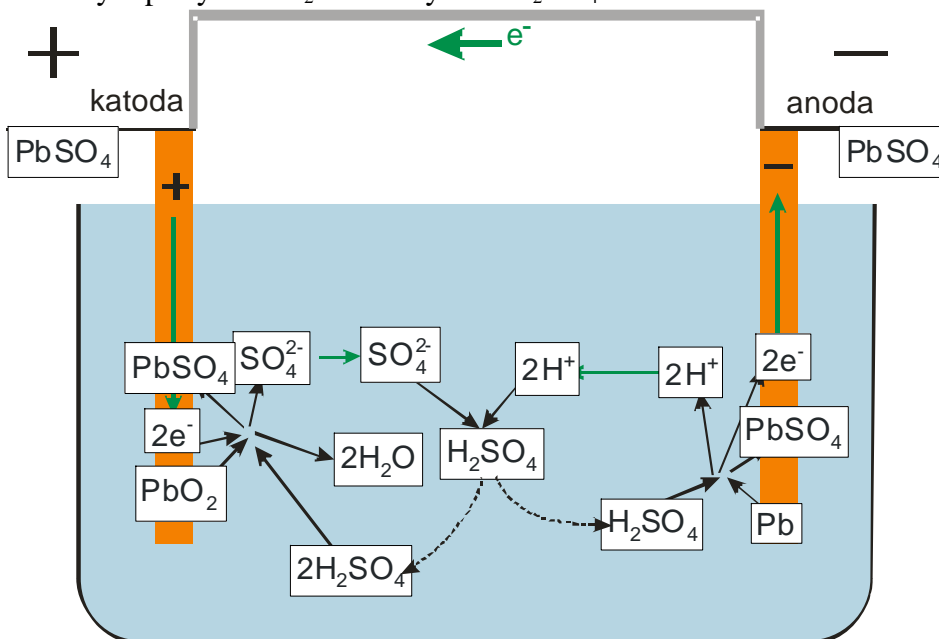
- vpravo reaguje olovo s H_2SO_4 a vzniká $PbSO_4$, 2 elektrony a kationty H^+ - elektroda se nabije záporně, čím více je nabitá, tím více se reakce tlumí
- levá obrácená reakce potřebuje 2 elektrony, odebere je z elektrody - elektroda se nabíjí kladně, čím víc je nabitá, tím více tlumí reakci

Akumulátor se chová jako galvanický člunek, 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. 1: 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 dvojvrstva. Různé napětí dvojvrstev u různých kovů využíváme pro konstrukci galvanických článků.