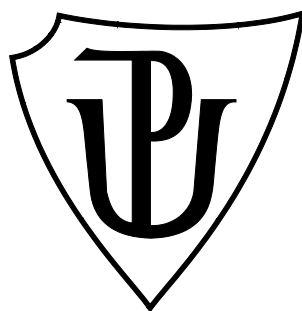


UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Experimenty pro mezipředmětovou výuku
fyziky a chemie:
Vybrané pokusy z elektrochemie



Autor:	Jan Pokorný
Studijní program:	B1407 Chemie
Studijní obor:	1407R006 Chemie pro víceoborové studium 1701R003 Fyzika
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	RNDr. Renata Holubová, CSc.
Termín odevzdání práce:	Červenec 2013

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením RNDr. Renaty Holubové, CSc. a že jsem použil pramenů, které cituji a uvádím v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne

.....

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat mé vedoucí práce RNDr. Renatě Holubové, CSc. za náměty a připomínky k práci.

Dále bych co nejsrdečněji poděkoval paní RNDr. Janě Skopalové, Ph.D. za vstřícnost a ochotu, věnovaný čas, odbornou pomoc, mnoho cenných rad a poskytnutých materiálů.

Mé poděkování patří také Mgr. Františku Látalovi, Ph.D. za pomoc při vzniku a publikaci natočených videozáznamů.

Děkuji rovněž své přítelkyni Janě a rodině za pomoc a podporu při vzniku této práce.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora	Jan Pokorný
Název práce	Experimenty pro mezipředmětovou výuku fyziky a chemie: Vybrané pokusy z elektrochemie
Typ práce	Bakalářská
Pracoviště	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce	RNDr. Renata Holubová, CSc.
Rok obhajoby práce	2013
Abstrakt	Práce je zaměřena na experimenty pro mezipředmětovou, popř. integrovanou výuku fyziky a chemie. Jedná se o experimenty, které lze provádět jak ve výuce fyziky, tak ve výuce chemie a k jejichž porozumění jsou třeba základní znalosti z obou těchto předmětů. Výběr není omezen na určitý typ školy, ale zaměřuje se na problematiku, která se objevuje i v praxi na vysoké škole. Experimentální část práce obsahuje databázi pokusů z elektrochemie včetně podrobného návodu k jejich realizaci a odpovídajícího vysvětlení. K většině experimentů je připojena rozsáhlejší fotodokumentace i videozáznam.
Klíčová slova	Galvanický článek, elektrolýza, galvanické pokovování, elektrografie, elektroforéza.
Počet stran	86
Počet příloh	1
Jazyk	Český

Bibliographical identification

Author's first name and surname	Jan Pokorný
Title	Experiments for cross-curricular teaching of Physics and Chemistry: Selected experiments in Electrochemistry
Type of thesis	Bachelor
Department	Department of Experimental Physics
Supervisor	RNDr. Renata Holubová, CSc.
The year of presentation	2013
Abstract	<p>This bachelor thesis is focused on experiments for interdisciplinary or integrated Physics and Chemistry classes. These experiments can be conducted both during Physics and Chemistry classes and basic knowledge of these subjects is essential for their understanding. The choice is not restricted to any specific type of school; it deals with issues which also appear at university practical classes. The experimental part of this work contains a database of experiments from Electrochemistry, including detailed instructions for their realization and a corresponding explanation. An extensive photodocumentation and videos are attached to most of the experiments.</p>
Keywords	Galvanic cell, electrolysis, galvanic electroplating, electrography, electrophoresis.
Number of pages	86
Number of appendices	1
Language	Czech

Obsah

Slovo úvodem.....	8
Teoretická část.....	9
1. Galvanické články.....	10
1.1 Elektrická dvojvrstva	11
1.2 Elektrodový potenciál.....	11
1.3 Reversibilní elektrody.....	12
1.4 Standardní vodíková elektroda.....	14
1.5 Elektromotorické napětí	14
1.6 Potenciál kapalinového rozhraní	16
1.7 Měření napětí článků.....	16
2. Elektrolýza.....	17
2.1 Polarizace	18
2.2 Přepětí.....	19
2.3 Faradayovy zákony	19
2.4 Využití elektrolýzy	20
3. Zdroje napětí.....	20
3.1 Elektrochemické zdroje proudu	21
4. Elektroforéza.....	22
Experimentální část	25
1. Galvanické články.....	25
1.1 Primární galvanické články	25
1.1.1 Daniellův článek	25
1.1.2 Obecný galvanický článek	30
1.1.3 Leclancheův článek.....	33
1.1.4 Grenetův článek.....	35
1.1.5 „Ovocný“ článek.....	39
1.2 Sekundární galvanické články	40

1.2.1	Olověný akumulátor	40
2.	Elektrolýza.....	45
2.1	Elektrolýza vody.....	45
2.2	Elektrolýza roztoku NaCl.....	50
2.3	Elektrolýza roztoku Na ₂ SO ₄	54
2.4	Elektrolýza roztoků KI a CuSO ₄	56
2.5	Elektrolýza roztoků NaCl a KI	64
2.6	Elektrolytické barvení kovů – galvanické pokovování	67
3.	Elektrografie	71
4.	Elektroforéza.....	75
4.1	Pohyblivost KI na bramboře.....	75
4.2	Pohyblivost KMnO ₄ na křídě	76
4.3	Pohyblivost iontů na filtračním papíře	78
4.4	Pohyblivost OH ⁻ iontů při elektrolýze roztoku Na ₂ SO ₄	80
	Slovo závěrem.....	83
	Použitá literatura.....	84
	Přílohy	86
1.	Seznam natočených pokusů na DVD.....	86

Slovo úvodem

Vedení elektrického proudu v látkách je nedílnou součástí výuky fyziky i chemie. Ačkoliv si to mnozí neuvědomujeme, setkáváme se s touto fyzikálně-chemickou oblastí mnohokrát denně. Vlivem odlišného pohledu obou předmětů však nedochází u žáků k propojení získaných poznatků, a tak mnohdy zůstává tato významná oblast poznání ne zcela pochopena.

Předložená bakalářská práce si klade za cíl zpřístupnit, doplnit a inovovat problematiku elektrochemie v několika vybraných experimentech, které se dají provádět na všech typech škol. U řady pokusů není potřeba žádné složité vybavení a dají se realizovat za krátkou dobu. Při výběru úloh byl kladen důraz na názornost, aby byl předváděný jev správně a jednoduše pochopen. K většině provedených experimentů byla pořízena fotodokumentace a průběh vybraných pokusů byl natočen. Ve zjednodušené podobě je výběr experimentů umístěn na fyzikálním webu *pokusy.upol.cz* spolu s návodem, fotografiemi a videem.

V teoretické části práce je rozebrána problematika elektrochemie v rozsahu prováděných experimentů. Jedná se především o galvanické články a elektrolýzu, do které můžeme zařadit i elektrografii, rychlou a účinnou metodu používanou v analytické chemii. Dále text obsahuje zmínku o elektroforéze, která v dnešní době představuje jednu z mnoha významných separačních metod. V teoretické části najdeme také pár slov o zdrojích elektrického proudu. Tyto čtyři kapitoly se snaží shrnout danou problematiku ve srozumitelné a čtivé podobě.

Experimentální část práce obsahuje vybrané pokusy s podrobně popsáním způsobem provedení, metodickými radami a připomínkami pro snadnější provádění pokusů či řešení možných problémů. U každé úlohy je uvedena orientační časová náročnost, počítá se však s tím, že pomůcky potřebné k experimentu jsou předem nachystány. Každý pokus je koncipován tak, aby mohl být z práce samostatně vyňat, obsahuje proto vždy část teoretickou a praktickou. Mnohé poznámky se v práci z tohoto důvodu opakují. Neopomenutelným výstupem jsou také fotografie a natočená videa, která ukazují průběh, popř. výsledky experimentů. Tyto materiály jsou k dispozici na přiloženém DVD.

Teoretická část

S elektrochemií se každý z nás setkává mnohokrát denně. Spousta přístrojů fungujících na baterii je malou „elektrochemickou továrnou“. Jsou to přístroje denní potřeby – budíky, mobilní telefony, fotoaparáty, mp3 přehrávače, notebooky a další elektronika, kterou nosíme stále při sobě. Tato malá a lehká zařízení by však vůbec nefungovala, nebýt akumulátorů a baterií, které jim dodávají tolik potřebnou energii. A právě ony baterie spadají do oblasti společné fyzice i chemii. Vidíme, že nám tato oblast není vůbec cizí, akumulátory dnes bereme jako samozřejmost, avšak málokdo ví, na jakém principu fungují.

S vedením elektrického proudu v látkách se žáci setkávají na střední škole jak ve fyzice, tak také v chemii. Fyzikální pojetí se však nepatrně liší od chemického. Ve fyzice je vyčleněna přímo samostatná kapitola „Vedení elektrického proudu v kapalinách“, v chemii spadá tato oblast pod redoxní rovnováhy a samotným článkům nebo elektrolýze se nevěnuje mnoho pozornosti. Vlivem tohoto odlišného pojetí si žáci probírané učivo často nedokáží spojit, je náročnější na představivost, navíc se tato témata mnohdy nevyučují v jednom ročníku. Proto je nejsprávnější cestou zařazení vhodných experimentů, které probíranou tematiku názorně objasní. Bohužel ve výuce není v současném školství ke složitějším experimentům příliš prostoru. Některá laboratorní cvičení sice zanechají své stopy v paměti žáků, z elektrochemie jich však mnoho nenajdeme. Myslím si, že by každý mladý zvědavý člověk měl alespoň jednou rozebrat plochou baterii. Ne všichni ale mají o přírodovědné předměty zájem, zkrátka nejsou příliš populární. Můžeme se ptát, proč tomu tak je – přitom není nic snadnějšího, než udělat výuku trochu zajímavější, žáky zapojit do procesu poznávání a bádání, aby na probírané zákonitosti přišli sami vlastnoručně zrealizovaným jednoduchým experimentem. Takto si, pro ně nezajímavou a nudnou, teorii daleko snáze zapamatují.

Pokud nahlédneme do středoškolských učebnic fyziky, nalezneme tam jednu kapitolu věnovanou vedení elektrického proudu v látkách. Ve většině gymnaziálních učebnic se tato kapitola dělí na vedení proudu v kapalinách, plynech a ve vakuu. Například Fyzika pro gymnázia, díl Elektřina a magnetismus [9] věnuje podkapitole „Vedení proudu v kapalinách“ 11 stran. O poznání hůře je na tom Přehled středoškolské fyziky [18], v němž najdeme pouze 8 stran věnovaných tomuto tématu. V každé učebnici jsou podobně vyloženy základní pojmy a definice jako disociace elektrolytu, elektrolýza a popis elektrodoových dějů, Faradayovy zákony, chemické zdroje proudu, galvanické články a s nimi spojená

polarizace elektrod, akumulátory a technické využití tohoto odvětví. Je kladen důraz na fyzikální podstatu těchto dějů.

V učebnicích chemie nalezneme tuto problematiku zpravidla pod hlavičkou „Rovnováhy“. Jednu z výjimek představuje Chemie pro čtyřletá gymnázia [10], ve které se setkáme přímo s kapitolou „Elektrochemie“ čítající 16 stran. Najdeme zde opět základní definice, především vznik elektrické dvojvrstvy, Daniellův článek, vodíkovou elektrodu, standardní redukční potenciály, průběh oxidačně-redukčních reakcí, základní pojmy elektrolýzy a galvanických článků. Na závěr kapitola obsahuje dvě strany o akumulátorech. Chemické učebnice však kladou důraz především na redoxní rovnice a jejich rovnováhy, této podkapitole často předchází rovnováhy v roztocích elektrolytů, definice rovnovážné konstanty atd.

Z předchozích dvou odstavců je patrné, že integrace výuky je u tohoto tématu na místě. Probírané učivo by se tak nemuselo vyučovat dvakrát, v každém předmětu zvlášť. Poněvadž se mnohdy jedná o chemické děje, které jsou pro žáky těžko představitelné, mělo by po probraném tématu následovat praktické cvičení, které by případné nesrovnalosti vyjasnilo. Z tohoto důvodu bylo mou snahou sepsat a shrnout základní pojmy do následujících čtyř kapitol a v experimentální části navrhnout několik pokusů, využitelných přímo v praktickém cvičení.

1. Galvanické články

Galvanické články jsou heterogenní elektrochemické systémy, které nám slouží jako primární zdroje elektrického napětí. Přeměnou chemické energie v nich vzniká energie elektrická, jsou tedy schopny poskytovat elektrickou práci vlivem samovolných chemických či koncentračních změn.

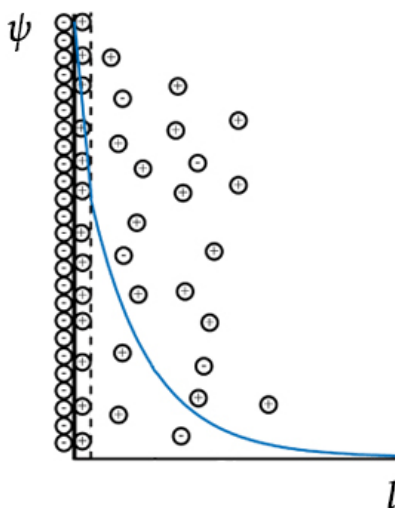
Každý galvanický článek se skládá minimálně ze dvou *poločlánků*, tzn. alespoň dvou *elektrod*, ponořených do příslušných *elektrolytů*. Elektrolytem může být v nejjednodušším případě roztok soli, kyseliny, či zásady, nebo také pasta vzniklá smícháním práškového MnO_2 s nasyceným roztokem salmiaku (NH_4Cl), v případě suchého Leclancheova článku¹. Pojem elektroda je obecně myšlen kontakt dvou a více navzájem nemísitelných fází, na jejichž rozhraní dochází k určitým přeměnám. Poločlánek vznikne složením alespoň dvou těchto fází, z nichž jedna je vodičem prvního druhu (kov) a druhá vodičem druhého druhu (roztok). U vodičů prvního druhu dochází k přenosu náboje pohybem elektronů, u vodičů druhého druhu pohybem iontů. Vodič prvního druhu ponořený do vodiče druhého druhu tvoří elektrodu [13]. Elektrodou bývá v praxi nejčastěji čistý kov, popř. uhlíková tyčinka. Elektrody mohou mít nejrůznější tvary, uzpůsobené velikosti a účelu článku,

¹ Viz Experimentální část: 1.1.3 Leclancheův článek.

počínaje od tyčinek, plíšků až po nádobky nebo pláty s velkým povrchem v případě akumulátorů².

1.1 Elektrická dvojvrstva

Ponoříme-li elektrodu do elektrolytu, přijdou do vzájemného kontaktu dvě různé fáze (kov–roztok) a vytvoří se mezi nimi oblast se specifickými vlastnostmi. V tomto mezifázi dochází k novému rozdělení elektrického náboje (především vlivem elektrostatických sil), neboť částice schopné přenášet náboj mohou přecházet z jedné fáze do druhé, nebo se mohou hromadit v mezifázi. Elektrony, popř. ionty z krystalové mřížky kovu nebo soli, tak mohou putovat do roztoku a naopak až do ustavení dynamické rovnováhy – probíhá tzv. elektrodový děj. Tím se jednotlivé fáze stanou rozdílně elektricky nabitě, v mezifázi se vytváří potenciálový spád a vzniká tak *elektrická dvojvrstva* (viz obr. 1). Elektroda se nabíjí na určitý potenciál ψ , jehož hodnota je sama o sobě neměřitelná (upraveno podle [4]).



Obr. 1: Představa elektrické dvojvrstvy – závislost potenciálu ψ na vzdálenosti l od rozhraní (převzato a upraveno z [8]).

1.2 Elektrodový potenciál

První představy o potenciálním rozdílu mezi kovem a roztokem pocházejí z roku 1879 od H. HELMHOLTZE, který tento jev zpodobňoval s kondenzátorem atomárních rozměrů. Zanedlouho poté, roku 1889, publikoval W. H. NERNST vztah mezi potenciálem elektrody a koncentrací iontů v roztoku. Vycházel přitom z myšlenky, že málo ušlechtilé kovy se vlivem rozpouštěcího tlaku částečně roz-

² Viz Experimentální část: 1.2 Sekundární galvanické články.

pouštějí, odevzdávají do roztoku určité množství kationtů a nabíjejí se záporně. Naopak u elektrod z ušlechtilých kovů probíhá děj opačný, část kationtů se z roztoku vylučuje do povrchu elektrody a tím jí uděluje náboj kladný. Nernstova rovnice, vyjadřující elektrodový potenciál E kovové elektrody prvního druhu, měla tvar

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Me}^{n+}} \quad (1)$$

kde R je molární plynová konstanta, T absolutní teplota, n náboj příslušející kationtu, F Faradayova konstanta a $c_{\text{Me}^{n+}}$ koncentrace kationtů Me^{n+} v roztoku. Konstanta E° v původním znění zahrnovala rozpouštěcí tlak, hodnoty vypočtené pro různé kovy však neodpovídaly skutečnosti [1].

Nejpřesnější termodynamické odvození elektrodového potenciálu vychází z rozdílu chemických potenciálů μ definovaných J. W. GIBBSEM v pevné a tekuté fázi. „Při ponoření elektrody do roztoku iontů téhož kovu dochází k převodu iontů z fáze s vyšším chemickým potenciálem do fáze s potenciálem nižším. Tento pochod probíhá přes určitý elektrický potenciálový rozdíl, který existuje na fázovém rozhraní a jehož velikost závisí na rozdílu elektrických potenciálů obou fází“ [1]. Velikost chemického potenciálu iontů v roztoku je dána především jejich aktivitou a . Ve standardním stavu mají čisté látky v pevném nebo kapalném stavu za atmosférického tlaku a libovolné teploty aktivitu rovnu jedné. Pokud tedy vyjdeme z přesně definovaného standardního stavu, můžeme k němu elektrodový potenciál za rozdílných podmínek vztáhnout a vyjádřit ve tvaru

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}} \quad (2)$$

kde $a_{\text{Me}^{n+}}$ představuje aktivitu kationtů Me^{n+} v roztoku. Konstanta E° se nazývá *standardní elektrodový potenciál* a je rovna elektrodovému potenciálu dané elektrody ponořené do roztoku o jednotkové aktivitě příslušných iontů [1]. Porovnáním s rovnicí (1) je zřejmé, že v tomto vztahu vystupuje místo koncentrace aktivita iontů a formulace elektrodového potenciálu se tak stává daleko přesnější.

1.3 Reversibilní elektrody

Reversibilní elektrodou máme na mysli takovou elektrodu, na níž se ustavuje rovnováha příslušného zvratného elektrodového procesu rychlostí dostačující požadavkům praktického použití. Jestliže se rovnováha mezi kovem a roztokem ustavuje pomalu, nenabude elektroda ani za dlouhou dobu definovaného potenciálu a nelze jí tak využít k měření termodynamických veličin. Chemické potenciály částic společných kovu i roztoku tedy rozhodují o velikosti potenciálového rozdílu mezi oběma fázemi (upraveno podle [4]).

Reversibilní elektrody se dělí do tří skupin. První z nich jsou elektrody prvního druhu, kam řadíme elektrody kationtové a aniontové. Potenciál těchto elektrod je vyjádřen Nernstovou rovnicí (2). U kationtových elektrod se ustavuje rovnováha mezi atomy kovu a příslušnými kationty v roztoku. Patří sem všechny elektrody kovové, amalgámové a z plyných elektrod např. elektroda vodíková. U aniontových elektrod se rovnováha ustavuje mezi atomy kovu a anionty. Aniontové elektrody bývají nejčastěji plynové (kyslíková, chlоровá) [4].

Jiným typem elektrod jsou elektrody druhého a třetího druhu, u kterých se na rozdíl od předcházející skupiny ustavuje rovnováha mezi kovem a jeho ionty nepřímo. Elektrody druhého druhu jsou složeny ze tří fází: kov, který je pokryt vrstvou své málo rozpustné soli, je ponořen do roztoku obsahujícího anionty této soli. V roztoku jsou tedy přítomny elektrolyty, které se slučují s kationty kovu za vzniku nerozpustných sloučenin. Ty jsou však částečně disociovány a aktivita kovového iontu závisí na součinu rozpustnosti S_{MeX} . Součin rozpustnosti je však konstantní a je zřejmé, že potenciál je tak závislý na aktivitě aniontu $a_{\text{X}^{n-}}$, s kterým kationt tvoří nerozpustnou sloučeninu:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{S_{\text{MeX}}}{a_{\text{X}^{n-}}} \quad (3)$$

Této skutečnosti se využívá ke stanovování součinů rozpustnosti málo rozpustných solí (např. stanovení součinu rozpustnosti AgCl s využitím stříbrné elektrody a roztoků AgNO₃ a KCl). Do skupiny elektrod druhého druhu řadíme např. elektrodu argentchloridovou, kalomelovou či merkurosulfátovou. Uvedené elektrody se používají jako referentní v kombinaci s měrnou elektrodou [4].

U elektrod třetího druhu je potenciál kovové elektrody určován nepřímo aktivitou jiného kationtu, než jaký odpovídá kovu elektrody. Děje se tak prostřednictvím tvorby málo rozpustných sloučenin nebo komplexů. Řadíme sem např. stálou elektrodu rtuťovou [7].

Tzv. oxidačně-redukční elektrody jsou tvořeny indiferentním kovem (např. platina, zlato), ponořeným do roztoku obsahujícího oxidovanou i redukovanou formu téhož iontu. Jejich elektrodový potenciál závisí na poměru aktivit obou forem látky v roztoku podle rovnice

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (4)$$

kterou v roce 1898 odvodil R. PETERS. Jsou-li aktivity obou iontů jednotkové, pak se potenciál elektrody rovná standardnímu potenciálu E° [7].

Z Nernst–Petersovy rovnice lze snadno odvodit vztahy pro elektrodové potenciály různých typů elektrod. Nelze opomenout i další typy elektrod – membránové a iontově selektivní.

1.4 Standardní vodíková elektroda

Všechny elektrodové potenciály se stanovují vůči elektrodě vodíkové, která představuje základ potenciálové škály, poněvadž potenciální rozdíl mezi elektrodou a roztokem měřit nelze. Podle Nernstova návrhu se proto používá vodíková elektroda, jejíž neměřitelný standardní potenciál E° je definitoricky roven nule [1].

Elektroda se skládá z platinového plíšku pokrytého platinovou černí, který je ponořen do roztoku o jednotkové aktivitě vodíkových iontů. Elektroda je syčená vodíkem pod tlakem 101 325 Pa [13].

Všechny potenciály měřené proti této standardní vodíkové elektrodě se označují jako standardní a značí se písmenem $E^\circ_{\text{red}}^{\text{ox}}$. Nejběžnější standardní redoxní potenciály jsou uvedeny v Beketovově řadě elektrochemických potenciálů kovů (viz např. [12]), kde jsou kovy seřazeny vzhledem ke standardní vodíkové elektrodě. Kovy nalevo od vodíkové elektrody se vůči ní nabíjejí záporně, jsou proto neušlechtilé, kovy vpravo se naopak nabíjejí kladně a označujeme je jako ušlechtilé.

1.5 Elektromotorické napětí

Mají-li dvě elektrody společný elektrolyt nebo jsou-li jejich elektrolyty odděleny diafragmou, popř. spojeny solným můstkem³, vzniká galvanický článek. Nejdůležitějším parametrem galvanického článku je jeho elektromotorické napětí U_e , které je již měřitelné. Je definováno jako rozdíl mezi elektrickým potenciálem katody a anody.

Aby se usnadnilo psaní článků, bylo přijato několik závazných pravidel. Chemickými symboly či vzorci vyznačíme materiály elektrod i roztoků, v nichž jsou ponořeny, a svislými čarami znázorníme jejich fázová rozhraní. Fázové rozhraní kov-roztok obvykle značíme plnou čarou, ale kapalinové rozhraní mezi oběma poločlánky oddělenými diafragmou vyznačujeme čarou přerušovanou. Toto rozhraní je sídlem tzv. *difuzního* neboli *kapalinového potenciálu*, o kterém bude pojednáno níže v kapitole 1.6. Jestliže vodivé spojení poločlánků uskutečníme prostřednictvím solného můstku, jsou kapalinové potenciály téměř eliminovány a fázové rozhraní v tomto případě značíme dvěma plnými čarami. Katodu s potenciálem pozitivnějším píšeme ve schematickém zápisu zprava, negativnější anodu vlevo. V tomto případě prochází uvnitř článku kladný náboj zleva doprava a elektromotorické napětí má kladnou hodnotu. V případě opačném, kdy kladný náboj přechází zprava doleva, nabývá U_e záporné hodnoty.

³ Solný můstek je zpravidla vyroben ze skleněné trubičky tvaru U, která je naplněna vodivým roztokem elektrolytu (např. nasycený KNO_3) a na obou koncích je opatřena skleněnými fritami.

Je tedy třeba dodržovat znaménkovou konvenci – od potenciálu fáze stojící vpravo se odečte potenciál fáze stojící vlevo [7].

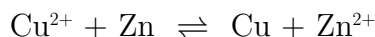
Tato opatření si předvedeme na příkladu Daniellova článku (viz obr. 2). Ten se skládá z měděné elektrody ponořené do roztoku síranu měďnatého a zinkové elektrody ponořené do roztoku síranu zinečnatého. Článek schematicky zapíšeme takto:



Chemické reakce probíhající v článku vypadají následovně:



Výslednou reakci můžeme zapsat v tomto tvaru:

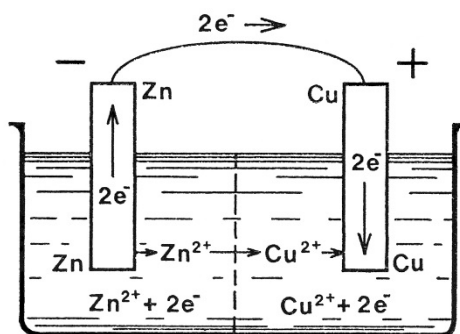


Je zřejmé, že reakce bude samovolně probíhat pouze zleva doprava. Opačným směrem by reakce běžela po připojení vnějšího stejnosměrného zdroje napětí, které by bylo namířeno proti napětí článku. Pak probíhá chemický děj této reakce podle toho, je-li vnější napětí U větší nebo menší než rovnovážné napětí článku [4]. Elektromotorické napětí Daniellova článku U_e vypočítáme tak, že od elektrodového potenciálu katody uvedené ve schématu vpravo odečteme elektrodový potenciál anody vlevo, tedy:

$$U_e = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} \quad (5)$$

Po dosazení Nernstovy rovnice (2) do (5) dostáváme:

$$U_e = E^\circ_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}}} - E^\circ_{\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (6)$$



Obr. 2: Schéma Daniellova článku (převzato z [17]).

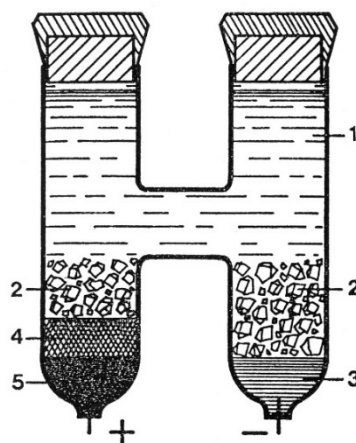
1.6 Potenciál kapalinového rozhraní

Při vzájemném kontaktu dvou roztoků (např. přes diafragmu) o různém složení či koncentraci se na jejich rozhraní vytvoří potenciálový rozdíl, který ovlivňuje výsledné elektromotorické napětí článku. Tento potenciál, označovaný také jako *difuzní*, je zapříčiněn difuzí iontů v roztoku přes fázové rozhraní různou rychlostí. Největší hodnoty nabývá v místech fázového rozhraní mezi oběma roztoky, směrem do nitra roztoků klesá [4]. Stanovení jeho velikosti je složitější, můžeme jej však snadno eliminovat použitím *solného můstku*. Ten je naplněn značně koncentrovaným roztokem elektrolytu, jehož ionty mají stejnou pohyblivost, a proto se difuzní potenciál téměř nevytváří. Při spojení dvou různých roztoků pak vedení proudu obstarávají pouze ionty elektrolytu tohoto můstku [1].

1.7 Měření napětí článků

Při praktickém měření napětí galvanického článku postupujeme podle toho, jak moc nám záleží na přesnosti – obvykle postačí nepřímé měření pomocí běžného voltmetru. V tom případě se měří proud protékající odporem velké hodnoty (řádově více než $10^6 \Omega$) zařazeným v sérii s měřeným článkem. Pro získání přesných údajů je potřeba měřit napětí za bezproudového stavu, kdy nedochází k polarizaci elektrod. Jedním ze způsobů je *Poggendorfova kompenzační metoda*, při které zapojíme měřený článek přímo k vnějšímu zdroji stejnosměrného napětí (např. k akumulátoru) a posuvným kontaktem regulujeme odpor odvětvené části obvodu tak dlouho, až galvanometr ukáže nulovou výchylku [7].

Při měření s olověným akumulátorem nesmíme opomenout, že jeho napětí během provozu klesá asi na 1,9 V. Abychom odstranili neurčitost ve velikosti jeho napětí, musí se těsně před měřením elektromotorického napětí článku kalibrovat potenciometr pomocí etalonu, kterým je tzv. *Westonův normální článek* (viz obr. 3). Ten je tvořen skleněnou nádobkou ve tvaru písmene H, jejíž pravé rameno je naplněno 10% až 13% kadmiovým amalgámem, nad nímž jsou krystalky síranu kademnatého. Tato amalgámová elektroda je záporným pólem článku. Kladný pól tvoří druhé rameno naplněné rtutí, na které je pasta ze směsi síranu rtuťného a síranu kademnatého (merkurosulfátová elektroda). Do rtuti zespodu zasahuje platinový drátek a celý článek je naplněný nasyceným roztokem síranu kademnatého. Elektromotorické napětí Westonova článku je 1,0183 V. Jeho výhodou je stálost napětí a malá závislost na teplotě [7].



Obr. 3: Schéma Westonova normálního článku: 1 – nasycený roztok CdSO_4 , 2 – krystalky CdSO_4 , 3 – kadmiový amalgám, 4 – směs Hg_2SO_4 a CdSO_4 , 5 - rtuť (převzato z [17]).

2. Elektrolýza

Rovnovážné napětí na elektrodách i elektromotorické napětí jsou veličiny příslušející článku pouze za bezproudého stavu. Nyní si objasníme, jak se stav článku změní, jestliže jím necháme procházet stejnosměrný proud.

„*Jakmile připojíme ke článku zdroj stejnosměrného napětí namířený svou polaritou proti elektromotorickému napětí článku, bude článkem procházet proud v jednom nebo ve druhém směru podle toho, zda je napětí vnějšího zdroje U větší nebo menší než rozdíl potenciálů anody a katody ($E_A - E_K$). Pokud je napětí zdroje větší, označujeme procházející proud jako kladný, je-li naopak U menší, je procházející proud záporný“ [7]. Označíme-li symbolem R_i celkový odpor soustavy (největší odpor má elektrolyt článku), můžeme procházející proud I vyjádřit vztahem*

$$I = \frac{U - (E_A - E_K)}{R_i} \quad (7)$$

Při průchodu proudu dochází k vylučování nebo rozpouštění látek na elektrodách a ionty se pohybují v elektrolytu dle jejich náboje [7]. Jakmile se kladný iont dostane ke katodě, doplní si chybějící elektrony a stane se elektricky neutrálním atomem, který je znovu schopný chemicky reagovat. Na katodě se vyloučí jen v případě, že nereaguje s látkou elektrody ani s elektrolytem. Pokud s nimi reaguje, nastává sekundární reakce⁴. Podobně záporný iont odevzdá anodě nadbytek svých elektronů, a buď se vyloučí, nebo vstoupí do sekundární reakce. Na elektrodách probíhají elektrochemické reakce – elektrolýza. Na katodě se ionty redukují

⁴ Viz Experimentální část: 2.3 Elektrolýza roztoku Na_2SO_4 , příklad sekundární reakce.

(katodická redukce), přičemž oxidační číslo látky se snižuje, na anodě se ionty oxidují (anodická oxidace) a oxidační číslo látky se při tom zvyšuje [17].

2.1 Polarizace

Po vložení stejnosměrného napětí na elektrody se různé elektrody z hlediska jejich potenciálu chovají odlišně. U některých elektrod jsou jejich potenciály za průchodu proudu stejně velké jako za bezproudého stavu, označujeme je jako elektrody *nepolarizovatelné* (např. elektrody druhého druhu – el. kalomelová). Rozdíl elektrodových potenciálů je pak i za průchodu proudu roven elektromotorickému napětí článku U_e , takže rovnici (7) můžeme přepsat do tvaru

$$I = \frac{U - U_e}{R_i} \quad (8)$$

Vzhledem k tomu, že elektromotorické napětí U_e je pro danou dvojici nepolarizovatelných elektrod konstantní, je závislost proudu I na vnějším vloženém napětí U lineární a její směrnice je rovna převrácené hodnotě odporu R_i [7].

Pokud vnější vložené napětí U je právě rovno elektromotorickému napětí U_e , je proud procházející systémem nulový. Pokud je však $U < U_e$, pracuje systém jako *galvanický článek*, neboť v důsledku samovolného děje vyrovnává koncentrační změny a produkuje elektrickou práci. Je-li naopak $U > U_e$, pracuje systém jako *elektrolyzátor*, v němž účinkem elektrického proudu probíhá děj nesamovolný a koncentrační rozdíl mezi roztoky elektrolytů se zvětšuje. Anoda se rozpouští a roztok se tak obohacuje jejími ionty, na katodě se ionty z roztoku vylučují a roztok se ochuzuje [7].

Průchod proudu přes rozhraní roztok–elektroda je vždy spojen s chemickou přeměnou částic přítomných v roztoku nebo materiálu elektrody – dochází k jejich oxidaci či redukci. Z tohoto důvodu nepolarizovatelné elektrody představují výjimečný případ, neboť u nich průchodem proudu k větším koncentračním nebo chemickým změnám nedochází. Daleko častěji se setkáváme s elektrodami, u kterých průchodem proudu ke změnám dochází a jejich potenciál se mění. Tyto elektrody nazýváme jako *polarizovatelné* a chemické či koncentrační změny, které na nich při průchodu proudu nastávají, označujeme *polarizací*. Během polarizace dochází k vylučování látek na elektrodách a tyto se po určité době procházejícího proudu stávají elektrodami s odlišným složením. Po odpojení vnějšího zdroje napětí připojeným voltmetrem zjistíme, že mezi katodou a anodou vznikl potenciálový rozdíl – elektrody se zpolarizovaly. Napětí, které naměříme mezi elektrodami, nazýváme *polarizačním napětím*. Toto napětí působí při elektrolýze proti napětí vnějšího zdroje. Aby elektrolytem procházel proud, musí být napětí zdroje větší než polarizační neboli rozkladné napětí mezi elektrodami [19].

K odstranění polarizace se používají tzv. *depolarizátory*. Jsou to látky odstraňující příčiny polarizace a můžeme se s nimi setkat u galvanických článků, např. MnO_2 v Leclancheově článku nebo $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ v článku Grenetově.

2.2 Přepětí

Probíhá-li na elektrodě při průchodu proudu jen jediná elektrodová reakce, je kvantitativní mírou polarizace tzv. *přepětí* η . Přepětí je určeno rozdílem potenciálu při průchodu proudu E a potenciálu rovnovážného (klidového) E_r proudově nezatížené elektrody:

$$\eta = E - E_r \quad (9)$$

Příčinou přepětí bývá malá rychlost některého dílčího děje v reakčním mechanismu. Tímto pomalým dějem může být např. přenos náboje, pak hovoříme o *přepětí přenosu náboje*, nebo také transport elektroaktivní látky k povrchu elektrody, tzv. *difúzní přepětí* (upraveno podle [7]).

Přepětí se promítá do polarizační křivky, která vyjadřuje závislost proudu I nebo proudové hustoty J na vnějším napětí U , přepětí η , popř. na potenciálu E polarizovatelné elektrody. Tyto křivky se označují jako voltametrické a jsou na nich založeny významné voltametrické metody, používané v analytické chemii. Nejznámější voltametrickou metodou je *polarografie*, jejíž objevitel J. HEYROVSKÝ za ni dostal roku 1959 Nobelovu cenu.

2.3 Faradayovy zákony

Zákony platné pro elektrolýzu vyslovil roku 1833 M. FARADAY. Jsou přímým důsledkem toho, že elektrický náboj v elektrolytech přenáší ionty – čím více náboje projde roztokem, tím více látky se vyloučí na elektrodách [17].

První Faradayův zákon říká, že hmotnosti látek m , vyloučených při průchodu elektrického proudu I roztokem za čas t , jsou úměrné prošlému náboji Q během elektrolýzy:

$$m = AQ = AIt \quad (10)$$

Konstantu A nazýváme *elektrochemickým ekvivalentem* látky a je přímo úměrná hmotnosti iontu m_0 a nepřímo úměrná jeho náboji:

$$A = \frac{m_0}{ne} \quad (11)$$

kde e představuje elementární náboj $1,602 \cdot 10^{-19}$ C a n počet těchto nábojů (náboj iontu). Pokud pravou stranu rovnice (11) rozšíříme o Avogadrovu konstantu N_A , dostaneme

$$A = \frac{N_A m_0}{N_A n e} = \frac{M}{Fn} \quad (12)$$

kde M je molární hmotnost látky a $F = N_A e$ je tzv. *Faradayova konstanta*. Ta číselně vyjadřuje náboj, kterým by se vyloučil jeden mol jednomocné látky [19]. Faradayova konstanta má hodnotu 96 485,34 C/mol. První Faradayův zákon s využitím rovnice (12) můžeme přepsat do tvaru

$$m = \frac{M}{Fn} It \quad (13)$$

Na základě této rovnice pracují přístroje, které slouží k měření celkového prošlého náboje, tzv. *coulometry*.

M. Faraday dále zjistil, že projde-li dvěma elektrolyty při elektrolýze stejný náboj Q , pak podíl hmotností vyloučených látek je

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\frac{M_1}{Fn_1} Q}{\frac{M_2}{Fn_2} Q} = \frac{\frac{M_1}{n_1}}{\frac{M_2}{n_2}} = \frac{B_1}{B_2} \quad (14)$$

kde B_1 a B_2 jsou kilogramekvivalenty příslušných látek. Tento vztah vyjadřuje druhý Faradayův zákon, který říká, že hmotnosti látek m_1 , m_2 vyloučených týmž nábojem Q jsou v poměru jejich kiloalů B_1 a B_2 [19].

2.4 Využití elektrolýzy

Elektrolýza bývá v chemickém průmyslu často využívána k přípravě různých látek, které se nedají získat jiným způsobem. Nejčastěji jde o látky anorganické: výroba hydroxidu sodného, chlóru, chlorečnanů, chloristanů, vodíku či peroxidu vodíku. Velmi významné je odvětví elektrometalurgie, především elektrolýtická výroba hliníku. Elektrolýzy se využívá také ke galvanickému pokovování.

3. Zdroje napětí

Zdroje elektrického napětí rozdělujeme na zdroje střídavé a jednosměrné. Napětí ani proud jednosměrného zdroje se s časem nemění, v případě zdroje střídavého se však obě veličiny periodicky mění s časem.

Zdroj střídavého elektrického napětí představuje v laboratoři elektrická zásuvka, která je nevlastním zdrojem elektrické energie, neboť vlastním zdrojem je generátor v elektrárně. Generátor (alternátor) je zařízení, ve kterém se mechanická energie mění na elektrickou na základě elektromagnetické indukce. Alternátor se skládá z rotoru, který obvykle vytváří proměnné magnetické pole, a statoru složeného z cívek, v němž vzniká indukovaný elektrický proud.

Zdrojem jednosměrného napětí jsou galvanické články, které řadíme mezi přímé zdroje. Nepřímým zdrojem elektrického napětí jsou usměrňovače, vytvářející jednosměrný proud z proudu střídavého [17].

3.1 Elektrochemické zdroje proudu

Primární galvanické články obsahují elektroaktivní látky již při sestavení článku. „*Odebíráme-li z článku proud, je získaná elektrická práce vždy menší, než odpovídá změně volné entalpie příslušné reakce, a zbývající část energie se mění v teplo*“ [4]. Funkce článku končí spotřebováním elektroaktivních látek, článek je vybit. O primárních galvanických člancích bylo podrobněji pojednáno výše.

U sekundárních článků neboli akumulátorů se elektroaktivní látky vytvářejí elektrolýzou, která představuje nabíjení čili formování článku. Při vybíjení se pak tyto látky spotřebovávají, článek je však možné regenerovat jeho opětovným nabitím. Hlavní výhodou těchto článků je jejich značná kapacita, také svorkové napětí se během procesu vybíjení téměř nemění. Nejpoužívanějším akumulátorem je akumulátor olověný, o kterém je samostatně pojednáno v experimentální části (viz 1.2.1 Olověný akumulátor). Jeho nevýhodou je vedle značné váhy také citlivost k otřesům, nepatrný vnitřní odpor a nutnost častého dobíjení, i když akumulátor není v provozu. Tyto nevýhody odstraňuje akumulátor nikl-ocelový, má však nižší napětí, je náročnější na výrobu a jeho pořizovací cena je vyšší [1]. V tomto případě však není elektrolytem kyselina sírová, nýbrž roztok hydroxidu draselného. Je tedy zřejmé, že akumulátory dělíme podle typu použitého elektrolytu na kyselé a alkalické. Nejběžnější typy, materiály elektrod, použité elektrolyty a jejich elektromotorické napětí shrnuje tabulka 1.

Tab. 1: Nejběžnější akumulátory a jejich charakteristiky (převzato z [14]).

Akumulátor	Elektrody	Elektrolyt	$\frac{U_e}{V}$	Poznámka
olověný	+ PbO ₂ - Pb	H ₂ SO ₄	2,2	tvrdý zdroj
nikl-ocelový (NiFe)	+ Ni - ocel	KOH	1,2	nízká účinnost
nikl-kadmiový (NiCd)	+ Ni - Cd	KOH	1,3	obyčejná dobíjecí baterie, jedovatá
nikl-vodíkový (NiMH)	+ Ni - vodík	KOH	1,3	kvalitní akumulátor, nejedovatý

U palivových článků se elektroaktivní látky přivádějí do článku kontinuálně během jeho provozu. Na elektrodách obvykle reagují plyny (např. kyslík a vo-

dík), které jsou přiváděny dovnitř elektrod a elektrodové reakce probíhají uvnitř pórů elektrody blízko rozhraní plynné a kapalné fáze. Tato porézní struktura plní funkci zvýšení aktivní plochy elektrody [4].

Funkce článků a akumulátorů je omezena především životností elektrod. Elektroaktivní látky v těchto zdrojích proudu proto musí splňovat určitá kritéria. Jejich elektrodové reakce musí být dostatečně rychlé, aby se v důsledku přepětí elektrodového děje nesnižovalo napětí článku. Je také nutné zabránit tomu, aby se elektroaktivní látka jedné z elektrod dostala difuzí k druhé elektrodě, kde by se účastnila elektrodové reakce. Z tohoto důvodu je elektroaktivní látkou primárních článků samotný materiál elektrody, u sekundárních článků je elektroaktivní látkou rovněž materiál elektrody a anodicky vyloučená vrstva látky, která se vytváří oxidací elektrody nebo látek v nižším oxidačním stavu (u olověného akumulátoru PbSO_4 a PbO_2) [4].

4. Elektroforéza

„*Elektroforézou se nazývá pohyb koloidních částic nebo iontů, způsobený účinkem elektrického pole*“ [7]. Elektromigračními nebo také elektroforetickými metodami je tedy označován soubor separačních technik využívající odlišnou pohyblivost látek ve stejnosměrném elektrickém poli. O objev elektroforézy se zasloužil švédský chemik A. TISELIUS, který roku 1948 obdržel za své objevy Nobelovu cenu.

Je-li mezi elektrodami, na kterých je vloženo stejnosměrné elektrické napětí, pouze roztok obsahující nabitě částice, hovoříme o *volné elektroforéze*. Pohybuje-li se však elektroforetický zkoumaná látka v pórovitém prostředí, např. v papíru nebo gelu, hovoříme o *elektroforéze zakotvené na nosiči* nebo *zónové elektroforéze*. Nejvýznamnější postavení má elektroforéza v analýze proteinů, které mají vlastnosti makromolekulárních polyvalentních iontů [7]. Elektroforetický lze ovšem dělit i menší nabitě částice.

Při volné elektroforéze se elektroforetický pohyb proteinů sleduje metodou *pohyblivého rozhraní*, kdy na základě měření jeho rychlosti mezi roztokem bílkovinné složky a čistým pufrům lze stanovit rychlost pohybu nebo pohyblivost bílkovinné částice (upraveno podle [7]).

Na putování částic při volné elektroforéze i v nosičích působí několik vlivů, které můžeme rozdělit do několika skupin podle [11]:

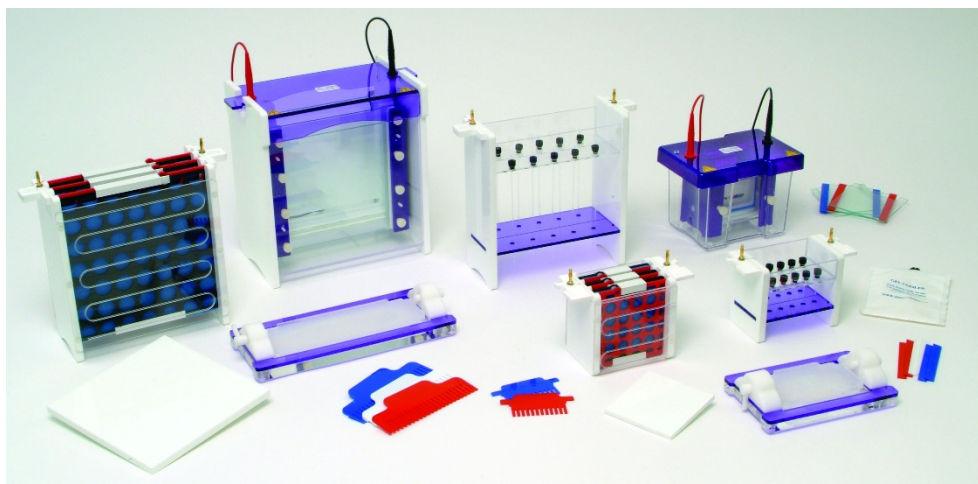
- *Vlastností částic:* Sem řadíme náboj částic, jejich velikost, tvar, stupeň disociace, amfoterní vlastnosti, schopnost tvorby komplexů.
- *Vlastností prostředí:* Jedná se o vzájemné působení pohybujících se částic a elektrolytu. Uplatňuje se zde především chemická povaha elektrolytu,

jeho koncentrace, pH, iontová síla, teplota, vodivost, viskozita či dielektrická konstanta. Pohyblivost látek lze tedy srovnávat pouze za použití stejného elektrolytu a téže teploty.

- *Vlastností elektrického pole:* Tady máme na mysli jeho intenzitu, homogenitu, přítomnost střídavé složky v použitém stejnosměrném proudu, Joulovo teplo či změny pH způsobené průchodem proudu a pochody na elektrodách.
- *Difuze vzorku do prostředí, která nastává za elektroforézy* a snižuje tak ostrost rozhraní. Difuze se projevuje nejvíce u volné elektroforézy, ale setkáme se s ní i na nosičích. Její vliv stoupá s časem, koncentrací vzorku a teplotou.
- *Vlivů nosiče:* Především vliv elektroosmózy, prostorové vlivy nosiče, adsorpce či nehomogenita papíru, gelu apod.

Podle množství analyzované látky můžeme elektroforézu rozdělit na *makroelektroforézu*, při které obvykle analyzujeme množství pohybující se v desítkách až stovkách miligramů, a *mikroelektroforézu*, u které se množství látky pohybuje v řádech jednotek miligramů. Jestliže potřebujeme provést analýzu neznámé směsi, jedná se o *analytickou elektroforézu*, prováděnou často v klasickém volném uspořádání. Je-li však požadovaným úkolem izolace jednotlivých složek ze směsi, hovoříme o *elektroforéze preparativní*, při které se využívá určitý typ elektroforézy zónové [7].

Elektroforéza dnes představuje velmi významné odvětví dělení a analýzy látek. Bylo vypracováno množství různých technik s využitím specifických činidel. V praxi se setkáme nejčastěji se zónovou elektroforézou v modifikacích SDS-PAGE (gelová s využitím detergentu), afinitní elektroforézy, imunoelektroforézy atd. Uspořádání elektroforézy je také různé – může být např. v kapilárách, v tenké vrstvě, či na papíře. Velmi využívaná je elektroforéza v plošném uspořádání, která se provádí buď horizontálně, kdy je gelová vrstva se vzorky umístěna v aparatuře ve vodorovné poloze, nebo vertikálně, kdy gelová deska směřuje svisle kolmo na podložku. Vodivé prostředí mezi elektrodami zajišťuje roztok pufru. Aparatura na vertikální elektroforézu je na obrázku 4.



Obr. 4: Aparatura a příslušenství používané k vertikální elektroforéze (převzato z [6]).

Experimentální část

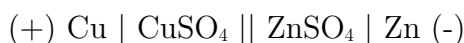
1. Galvanické články

1.1 Primární galvanické články

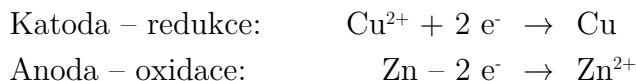
Mezi primární galvanické články řadíme články s kapalným elektrolytem a suché články s elektrolytem zahuštěným. Primární články nelze po vybití znovu nabít, jsou však nejjednodušším a nejlevnějším zdrojem stejnosměrného elektrického napětí.

1.1.1 Daniellův článek

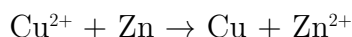
Daniellův článek byl vynalezen roku 1836 britským chemikem a fyzikem J. F. DANIELLEM, který vylepšil článek VOLTŮV. Skládá se z měděné elektrody ponořené do roztoku síranu měďnatého (CuSO_4) a zinkové elektrody ponořené do roztoku síranu zinečnatého (ZnSO_4). Elektrody jsou málo polarizovatelné a elektromotorické napětí tohoto článku je přibližně 1,1 V. Roztoky elektrolytů jsou vzájemně spojeny solným můstkem, naplněným nasyceným roztokem chloridu draselného (KCl). Schematicky můžeme Daniellův článek zapsat v tomto tvaru:



Při odebírání proudu kladně nabitá měděná elektroda přijímá elektrony, dochází k redukci Cu^{2+} iontů a měď se vylučuje z roztoku na elektrodě v podobě měděného povlaku. Záporně nabitá zinková elektroda se rozpouští, zinek odevzdává elektrony, oxiduje se a přechází do roztoku ve formě Zn^{2+} iontů:



Souhrnně můžeme článkovou reakci zapsat jako:



Kdybychom na elektrody vložili vnější stejnosměrné elektrické napětí, docházelo by k opačnému ději a systém by se choval jako elektrolyzátor. Měď by přecházela do roztoku ve formě iontů Cu^{2+} a na zinkové elektrodě by se vylučoval kovový zinek.

a) Sestavení Daniellova článku

V první části experimentu sestavíme jednoduchý galvanický článek s využitím zinkové a měděné elektrody a změříme jeho elektromotorické napětí pomocí voltmetru.

Pomůcky: Tři 100ml kádinky, měděná a zinková elektroda, solný můstek, skleněné tyčinky, lžička na chemikálie, smirkový papír, vodiče, multimetr.

❗ *Poznámka:*

Jako měděnou elektrodu můžeme použít obyčejný měděný drát vhodného průřezu, doporučuji však nejméně 1 mm.

Zinkovou elektrodu si vyrobíme nejspíše z ploché 4,5V baterie, kterou rozebereme. Získáme tak nejen nádobku z čistého zinku, ale také uhlíkové elektrody, vhodné do dalších pokusů. Vyčištěnou zinkovou nádobku poté můžeme rozstříhat na pásky, nebo ji použijeme celou, na provedení pokusu to nemá vliv. Krajní alternativou je použití pozinkovaného drátu.

Zinkovou i měděnou elektrodu před ponořením do elektrolytů řádně očistíme a lehce obrousíme smirkovým papírem.

Pokud nemáme k dispozici skleněný solný můstek s fritami, pomůžeme si obyčejnou gumovou nebo silikonovou hadicí. Vhodný vnitřní průměr je alespoň 0,6 cm. Hadicí ustrihneme na požadovanou délku (cca 20 cm), jeden konec pečlivě ucpeme polštářkem z buničiny nebo vatou, naplníme roztokem elektrolytu, a druhý konec uzavřeme stejným způsobem. Aby nevznikla při ucpávání u konce hadice vzduchová bublina, namočíme stočený polštářek předem do elektrolytu a opatrně jej vsuneme do otvoru hadice. Nakonec oba konce překontrolujeme, aby elektrolyt nevytékal ven. Uvnitř hadice by neměly být bublinky vzduchu.

Pro sestavování obvodů se nejvíce osvědčily klasické vodiče z laboratoří fyziky zakončené banánkem, na který nasadíme krokosvorku, tzv. „krokodýlek“. Pomocí něj lze konec vodiče pohodlně uchytit na elektrody i ostatní potřebné přívody. Vodiče i s krokodýlky lze zakoupit v prodejnách s elektromateriálem.

Chemikálie: Pentahydrát síranu měďnatého ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), heptahydrát síranu zinečnatého ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), chlorid draselný (KCl), destilovaná voda.

❗ *Poznámka:*

Sírany používané v tomto experimentu se prodávají v hydratované formě, např. pentahydrát síranu měďnatého $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ známe pod názvem „modrá skalice“. Síran zinečnatý obvykle seženeme jako heptahydrát $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pod názvem „bílá skalice“.

Jako elektrolyt do solného můstku můžeme použít i roztok NaCl, popř. jinou sůl, která nebude reagovat s roztoky síranů. Běžně se používá dusičnan draselný (KNO_3). Při realizaci pokusů jsem zjistil, že nejlépe vodivým elektrolytem je právě nasycený roztok KCl.

Časová náročnost: 10 minut

Postup: Do dvou připravených 100ml kádinek nalijeme 50 ml destilované vody. Lžičkou nasypeme do jedné kádinky 2,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a do druhé 2,9 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (připravujeme roztoky o koncentraci 0,2 mol/l). Skleněnou tyčinkou oba roztoky mícháme do rozpuštění látek. Do třetí kádinky nalijeme cca 40 ml destilované vody (podle objemu solného můstku) a za stálého míchání přisypáváme KCl tak dlouho, až se přestane rozpouštět. Při přípravě nasyceného roztoku je vhodné kádinku zahřívat na vodní lázni, neboť při rozpouštění KCl se spotřebovává teplo a kádinka se rychle ochlazuje. Jakmile máme elektrolyt připraven, opatrně jím naplníme solný můstek. Zinkovou elektrodu ponoříme do roztoku zinečnaté soli, měděnou elektrodu do roztoku měďnaté soli a oba roztoky propojíme solným můstkem. Můstek umístíme do kádinek tak, aby byly průlinčité konce volné (ne na dně kádinky) pro potřebný průchod nabitých částic. Elektrody spojíme pomocí vodičů s voltmetrem a z něj odečteme elektromotorické napětí vzniklého galvanického článku.

❶ *Poznámka:*

Koncentrace elektrolytů se může pohybovat od 0,05 do 1 mol/l, ale měla by být pro oba sírany stejná. Na aktivitu iontů v roztoku není potřeba brát zřetel, výsledné napětí článku se tím příliš neovlivní.

Diskuse: Po sestavení článku připojeným voltmetrem naměříme elektromotorické napětí okolo 1 V. Je tedy zřejmé, že uzavřeným obvodem protéká elektrický proud.

☞ *Možné nezdary:*

Pokud je naměřené napětí článku příliš nízké, použili jsme pravděpodobně znečištěné elektrody nebo nefunkční solný můstek. V prvním případě je vhodné elektrody řádně očistit, příp. odmastit organickým rozpouštědlem (např. ethanol). Poté povrch jemně obrousíme smirkovým papírem.

Jestliže se v solném můstku nacházejí bublinky vzduchu, je pravděpodobně jeho vodivost snížena. Je také vhodné zkontrolovat stav pórovitých frit, nad kte-

rými se mohou tvořit krystalky soli z nasyceného elektrolytu. Takto znehodnocený průchod bude jen málo propustný pro nabitě částice.

b) Složení Daniellovy baterie

V další části experimentu poskládáme z několika Daniellových článků baterii. Články spojíme sériově a na elektrodách tak naměříme větší napětí, které je schopno rozsvítit LED diodu. Při paralelním spojení článků můžeme odebírat větší proud, LED diodu však při tak nízkém napětí nerozsvítíme.

Pomůcky: Devět 100ml kádinek, čtyři měděné a zinkové elektrody, čtyři solné můstky, skleněné tyčinky, lžička na chemikálie, vodiče, multimetr, LED.

❶ Poznámka:

Pro demonstraci procházejícího proudu se nejvíce hodí LED diody. Tyto polovodičové součástky lze rozsvítit při velmi nízkém napětí okolo 1,5 V. Jejich průrazné napětí je ovlivněno použitým materiálem PN přechodu, a proto se LED liší podle barev také napětím, při kterých se rozsvěcují. Nejnižší průrazné napětí má červená LED, hodí se proto k tomuto účelu nejvíce. Pokus je však vhodné demonstrovat v přítomnosti, aby bylo rozsvícení malé diody viditelné.

Vhodnou pomůckou k demonstraci procházejícího proudu je také větráček na nízké napětí. Máme tak možnost předvést přeměnu elektrické energie na energii mechanickou, což je oproti malé LED diodě dobře patrné na první pohled – větráček se roztočí.

K demonstraci můžeme využít i obyčejný budík na 1,5V baterii, kterému uvedeme v pohyb vteřinovou ručičku po připojení vodičů. Pokud vhodně nastavíme čas buzení, budík po dané době začne zvonit a efektnost pokusu je tak určitě zaručena. Při použití budíku však vytvoříme baterii pouze ze dvou Daniellových článků, abychom budík „neodpálili“ příliš vysokým napětím.

Chemikálie: Pentahydrát síranu měďnatého ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), heptahydrát síranu zinečnatého ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), chlorid draselný (KCl), destilovaná voda.

Časová náročnost: 20 minut

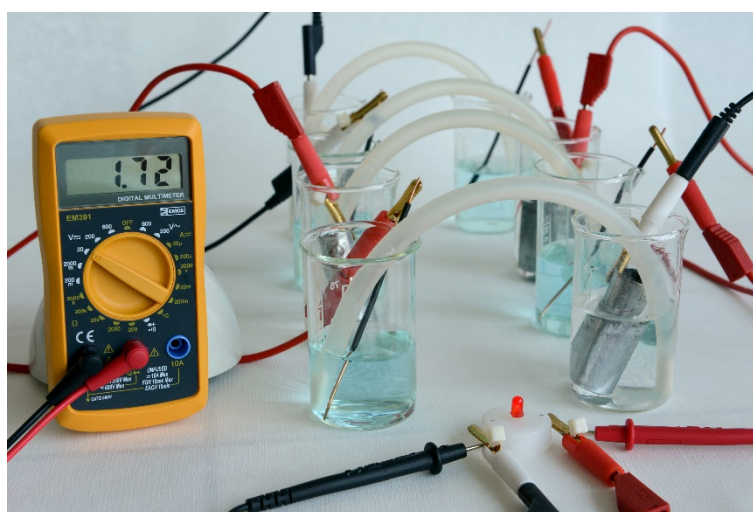
Postup: Do osmi kádinek o objemu 100 ml nalijeme po 50 ml destilované vody. Do prvních čtyř nasypeme 2,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a do druhých čtyř 2,9 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (připravujeme roztoky o koncentracích 0,2 mol/l). Skleněnou tyčinkou roztoky mícháme do rozpuštění látek. Do poslední kádinky připravíme asi 80 ml nasyce-

ného roztoku KCl, kterým naplníme čtyři solné můstky. Kádinky s elektrolyty poskládáme za sebe tak, aby se roztoky síranů střídaly (viz obr. 5). Učiníme tak z toho důvodu, abychom mohli jednotlivé články pohodlně pospojovat pomocí vodičů bez jejich křížení. Dvě kádinky vedle sebe představují jeden článek baterie. Do roztoků elektrolytů vložíme příslušné elektrody a kádinky propojíme solnými můstky. Následně pomocí vodičů sériově spojíme jednotlivé články, vždy měděnou elektrodu se zinkovou, tedy kladný pól se záporným pólem. První a poslední elektroda zůstane bez propojení – představuje kladnou katodu (Cu) a zápornou anodu (Zn) vzniklé baterie. K těmto elektrodám připojíme LED diodu (pozor na správnou polaritu) a multimetr. Spojením obvodu se dioda rozsvítí a na multimetru odečteme napětí na diodě, popř. procházející proud. Nakonec změříme elektromotorické napětí baterie. Měli bychom získat násobek napětí Daniellova článku podle počtu pospojovaných článků v baterii, v našem případě tedy cca 4 V.

❗ Poznámka:

Při sestavování baterie nemusíme nutně poskládat čtyři články za sebe, počet zvolíme podle toho, jaké výstupní napětí požadujeme. K viditelnému rozsvícení červené LED diody se mi však osvědčilo spojení čtyř Daniellových článků.

Diskuse: Po spojení obvodu pozorujeme rozsvícení diody, její napětí a procházející proud měříme multimetrem. Po odpojení diody naměříme elektromotorické napětí baterie asi 4 V.



Obr. 5: Sestavení Daniellovy baterie, rozsvícení LED a měření jejího napětí.

☞ *Možné nezdary:*

Pokud se nám nedaří rozsvítit LED diodu, zkontrolujeme její polaritu. Proud prochází diodou pouze v propustném směru, při přepólování tedy žádný proud v obvodu nenaměříme, neboť je dioda zapojena ve směru závěrném. Záporný pól (katodu) poznáme podle uříznuté patky diody, kladný pól (anodu) podle delší nožičky přívodního drátu.

1.1.2 Obecný galvanický článek

V předešlém úkolu jsme se naučili sestavit jednoduchý galvanický článek ze zinkové a měděné elektrody. V tomto experimentu použijeme elektrody z jiných kovů, ponořených do roztoků svých solí. Budeme pozorovat rozdílné elektromotorické napětí.

Pomůcky: Měděná elektroda, stříbrná elektroda, zinková elektroda, železná elektroda, hliníková elektroda, kádinky, solný můstek, skleněné tyčinky, lžička na chemikálie, vodiče s krokosvorkami, voltmetr, smirkový papír.

❗ *Poznámka:*

Jako měděnou elektrodu můžeme použít obyčejný měděný drát průřezu alespoň 1 mm.

Zinkovou elektrodu získáme rozebráním ploché 4,5V baterie. Zinkovou nádobku ponecháme vcelku, nebo ji rozstříháme na pásky.

Jako železná elektroda dobře poslouží železný hřebík délky 8–10 cm, který má průřez asi 4 mm. V dnešní době se však hřebíky vyrábějí ze slitin, aby se zabránilo rychlé korozi, proto si u prodejce ověříme předem, jestli je hřebík ze surového železa.

Hliníkovou elektrodu vyrobíme z alobalu, nebo použijeme hliníkový drát, používaný dříve k rozvodům elektrické sítě.

Všechny elektrody je vhodné před ponořením do elektrolytu řádně očistit a obrousit smirkovým papírem, abychom se zbavili povrchové vrstvičky oxidu.

Pokud nemáme k dispozici solný můstek s fritami, použijeme gumovou hadici, jejíž konce ucpeme polštářkem z buničiny. Podrobný popis přípravy tohoto solného můstku je uveden u experimentu 1.1.1.

Chemikálie: Pentahydrát síranu měďnatého ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), chlorid, dusičnan nebo síran stříbrný (AgCl , AgNO_3 , Ag_2SO_4), heptahydrát síranu zinečnatého ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), heptahydrát síranu železnatého ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), dusičnan nebo síran hlinitý ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), dusičnan draselný (KNO_3), chlorid draselný (KCl), destilovaná voda.

❶ *Poznámka:*

K přípravě elektrolytů můžeme použít i jiné soli příslušných kovů rozpustné ve vodě, výše je uveden výčet nejběžnějších z nich.

Síran měďnatý známe pod názvem „modrá skalice“, síran zinečnatý jako „bílá skalice“ a síran železnatý jako „zelená skalice“. Všechny tři sírany krystalují v hydratované formě.

Z chloridu a dusičnanu draselného připravíme nasycené roztoky, které použijeme jako elektrolyty do solného můstku.

Časová náročnost: 15 minut

Postup: Do kádinek nalijeme asi 50 ml destilované vody, lžičkou vsypeme cca 0,5–1 g solí a skleněnou tyčinkou mícháme do rozpuštění. Do roztoků poté vložíme příslušné elektrody, kádinky spojíme solným můstkem naplněným nasyceným roztokem KCl nebo KNO_3 a voltmetrem změříme elektromotorické napětí článku. Naměřená napětí si zapisujeme do tabulky a poté je srovnáme s teoretickými hodnotami podle Beketovovy řady elektrodových potenciálů kovů. Vhodné kombinace elektrod a jejich teoretické elektromotorické napětí U_e shrnuje tabulka 2.

Tab. 2: Kombinace elektrod a jejich teoretická elektromotorická napětí U_e sestavených galvanických článků (vypočítáno z MFCHT [10]).

Katoda	Anoda	$\frac{U_e}{V}$
Ag^+/Ag	Cu^{2+}/Cu	0,457 7
	Fe^{2+}/Fe	1,246 6
	Zn^{2+}/Zn	1,561 4
	Al^{3+}/Al	2,461 6
Cu^{2+}/Cu	Fe^{2+}/Fe	0,788 9
	Zn^{2+}/Zn	1,103 7
	Al^{3+}/Al	2,003 9
Fe^{2+}/Fe	Zn^{2+}/Zn	0,314 8
	Al^{3+}/Al	1,215 0
Zn^{2+}/Zn	Al^{3+}/Al	0,900 2

❶ *Poznámka:*

Roztoky elektrolytů připravujeme pouze odhadem, nemusíme dbát na zcela přesné koncentrace. Aktivita iontů v roztoku výsledné elektromotorické napětí článků příliš neovlivní.

Sůl do elektrolytu solného můstku volíme podle toho, zda některý z kovových kationtů nereaguje s aniontem elektrolytu v můstku. Např. při použití stříbrné elektrody a roztoku AgNO_3 by docházelo ke vzniku nerozpustné sraženiny AgCl , pokud by elektrolytem solného můstku byl nasycený roztok KCl .

Diskuse: Při měření elektromotorického napětí článků z různých elektrod jsme zjistili, že každý článek poskytuje odlišný potenciálový rozdíl. Elektromotorické napětí článku se stříbrnou a měděnou elektrodou se shoduje s teoretickou hodnotou, neboť oba prvky jsou ušlechtilé (viz obr. 6). Při měření s hliníkovou elektrodou napětí článku vůbec neodpovídá teoretické hodnotě, ve všech případech je rapidně nižší. Tato skutečnost je způsobena vysokou reaktivitou čistého hliníku, jenž se na vzduchu ihned potahuje vrstvičkou oxidu, která brání přechodu iontů do roztoku. Pokud hliníkovou elektrodu obrousíme smirkovým papírem, rychle vložíme do roztoku elektrolytu a měříme napětí, vidíme, že z poměrně vysoké hodnoty velmi rychle klesá, teoretické hodnoty však nikdy nedosáhne. Elektromotorické napětí článku se stříbrnou a zinkovou elektrodou se může lišit asi o 0,1 V od teoretické hodnoty (viz obr. 7).

☞ *Možné nezdary:*

Pokud se nám elektromotorické napětí článku zdá příliš nízké, zkusíme pečlivěji očistit elektrody a jejich povrch obrousit smirkovým papírem. Čím méně ušlechtilý kov ve článku použijeme, tím výraznější bude odchylka od teoretické hodnoty napětí.



Obr. 6: Galvanický článek složený ze stříbrné a měděné elektrody.



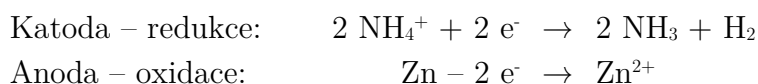
Obr. 7: Galvanický článek složený ze stříbrné a zinkové elektrody.

1.1.3 Leclancheův článek

Leclancheův článek řadíme mezi suché galvanické články, neboť jeho elektrolyt je značně zahuštěn. Kladnou elektrodou je uhlíková tyčinka, na které je nalisovaná vrstvička depolarizátoru složená z jemně mletého burelu (MnO_2). Zápornou elektrodu tvoří čistý zinek. Elektrolytem je zahuštěný roztok salmiaku (NH_4Cl). Takto sestavený článek vynalezl G. LECLANCHÉ roku 1866 (viz obr. 8).

Leclancheův článek je v dnešní podobě lehce inovován. Anodu tvoří válcovitá nádobka ze zinku, která je současně i obalem celého článku. Elektrolytem je pasta vzniklá smícháním práškového burelu s přísádkem práškového uhlíku (pro lepší vodivost) a nasyceného roztoku NH_4Cl . Tento článek poskytuje napětí 1,5 V. Tři články se obvykle spojují za sebou do série – známe je jako zinko-uhlíkovou plochou baterii o napětí 4,5 V.

Při odebrání proudu se na kladné elektrodě redukují amonné ionty na amoniak za vzniku vodíku. Ten se burelem oxiduje na vodu a vzniká Mn_2O_3 . Na záporné elektrodě zinek odevzdává elektrony a oxiduje se na zinečnaté ionty, které reagují s amoniakem vzniklým na katodě za vzniku komplexní málo rozpustné soli $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$.



Sumárně můžeme zapsat článkovou reakci následovně:



Z rovnice je zřejmé, že postupným vybíjením článku se elektrolyt zředuje vzniklou vodou. Proto může dojít k tomu, že po určité době článek tzv. „vyteče“.

V tomto úkolu se seznámíme se složením klasického Leclancheova článku v dnešní podobě, sestavíme jej a změříme jeho elektromotorické napětí.

Pomůcky: Uhlíková a zinková elektroda, třecí miska s tloučkem, vata, lžička na chemikálie, vodiče s krokosvorkami, voltmetr.

❶ *Poznámka:*

Uhlíkovou i zinkovou elektrodu získáme snadno tak, že rozebereme plochou 4,5V baterii, která obsahuje hned tři Leclancheovy články. Při rozebírání článku postupujeme čistotně, protože prášek z elektrolytu je černý a snadno zašpiní jakýkoliv materiál. Všimáme si přitom složení článku, neboť při skládání budeme postupovat obdobným způsobem. Zinkovou nádobku zevnitř dobře očistíme, uhlíkovou tyčinku můžeme omýt vodou, ale dáваме pozor, abychom ji nezlomili. K pokusu budeme potřebovat pouze zinkovou nádobku a uhlíkovou elektrodu, ostatní zbytky baterie můžeme vyhodit.

Chemikálie: Chlorid amonný (NH_4Cl), burel (MnO_2), destilovaná voda.

Časová náročnost: 20 minut

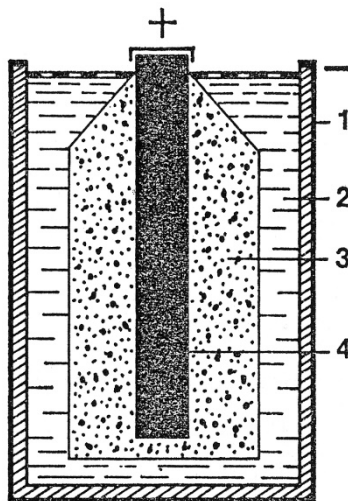
Postup: Do třecí misky nasypeme stejné množství chloridu amonného a burelu a rozetřeme v jemnou práškovou směs, kterou vsypeme do zinkové nádoby. Do středu následně zapíchneme uhlíkovou tyčinku a prášek jemně navlhčíme destilovanou vodou. Naplněný článek můžeme uzavřít vatou, abychom se při další manipulaci neušpinili od elektrolytu. K elektrodám připojíme vodiče a voltmetrem změříme elektromotorické napětí.

❶ *Poznámka:*

Elektrolyt lze připravit také ve formě pasty tak, že do malé kádinky nalijeme cca 5 ml destilované vody (podle velikosti zinkové nádoby) a za stálého míchání přisypáváme NH_4Cl až do doby, kdy se přestane rozpouštět. Do nasyceného roztoku pak po malých dávkách přidáváme burel a intenzivně mícháme až do vytvoření homogenní pasty. Do očištěné zinkové nádoby vložíme na dno vrstvu filtračního papíru, který předem smočíme v roztoku salmiaku, a obložíme jím i stěny nádoby. Tato vrstva zamezí přímému kontaktu mezi zinkovou a uhlíkovou elektrodou. Na dno nanese menší vrstvu elektrolytické pasty, uhlíkovou elektrodu umístíme do středu nádoby a obsypeme ji dalším podílem pasty. Vrstvu elektrolytu skleněnou tyčinkou dobře udusáme, aby uhlíková elektroda v nádobce držela, a pokračujeme v plnění nádoby elektrolytem. Dbáme přitom na to, aby byl filtrační papír u stěny nádoby nasáknutý elektrolytem a uvnitř článku nezůstávaly mezery mezi pastou. Hustota elektrolytické pasty by měla být taková, aby nevytékala po udusání samovolně ven ze článku. Pokud však článek

po experimentu rozebereme, nemusíme se hustotou elektrolytu příliš zabývat. S pastovým elektrolytem se však velmi špatně manipuluje, proto doporučuji použít výše uvedený postup.

Diskuse: Na sestaveném Leclancheově článku naměříme elektromotorické napětí 1,5 V. Přesvědčili jsme se, že konstrukce článku není vůbec složitá, a proto se jej hojně využívá jako nejlevnějšího přenosného zdroje elektrické energie.



Obr. 8: Schéma Leclancheova článku: 1 – zinková nádobka, 2 – buničina nasáklá NH_4Cl , 3 – MnO_2 , 4 – uhlíková tyčinka (převzato z [17]).

☞ *Možné nezdary:*

Pokud nám článek dává menší napětí, postupovali jsme pravděpodobně při sestavování málo pečlivě. Elektrolyt je nutné udusávat, aby byly obě elektrody v dobrém kontaktu. Práškovou směs zkusíme více navlhčit vodou.

Jestliže jsme článek plnili pastou, musí filtrační papír dobře doléhat na zinkovou nádobku a být co nejvíce nasáknutý elektrolytem. Při plnění článku postupujeme opatrně, abychom filtrační papír nekrčili a nepotrhali.

1.1.4 Grenetův článek

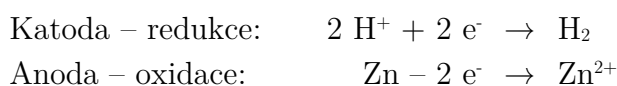
Roku 1842 byl německým fyzikem J. CH. POGGENDORFFEM vynalezen nový typ článku. Ten však nese jméno po E. GRENETOVI, který jej vylepšil natolik, že se roku 1859 dočkal patentu. Článek se skládal původně ze skleněné baňky tvaru koule s válcovitým hrdlem, do kterého se zasouvalo mosazné víko obsahující zinkovou elektrodu, umístěnou mezi párovými uhlíkovými elektrodami (viz obr. 9). Elektrolytem byla směs zředěné kyseliny sírové s dichromanem draselným, který funguje jako depolarizátor. Správný poměr hmotnostních dílů vody,

kyseliny a dichromanu je 10 : 3 : 1. Grenetův článek byl ve své době hojně rozšířený a často se sériově spojoval do baterií. Jeho napětí bylo asi 1,9–2,2 V [3].

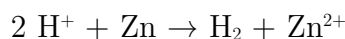


Obr. 9: Původní historický Grenetův článek (převzato z [2]).

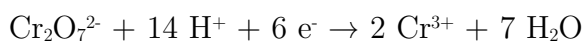
Pokud z Grenetova článku odebíráme proud, zinková elektroda se rozpouští v roztoku kyseliny sírové, zinek přechází do roztoku ve formě iontů Zn^{2+} a v elektrodě se hromadí elektrony. Zinková elektroda se stává záporným pólem článku, slouží jako anoda. Naopak uhlíková elektroda se stává kladným pólem článku, představuje katodu, protože se na ni redukují H^+ ionty z kyseliny sírové na plynný vodík. Jednotlivé poločlánkové reakce jsou následující:



Souhrnnou článkovou reakci potom můžeme zapsat v tomto tvaru:



Pokud by elektrolyt článku obsahoval pouze kyselinu sírovou, docházelo by po určité době vlivem vznikajícího vodíku k depolarizaci uhlíkové elektrody a článek by ztrácel účinnost. Z tohoto důvodu se do elektrolytu přidává dichroman draselný ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), který reaguje s H^+ ionty podle rovnice:



Celková článková reakce poté vypadá následovně:



V tomto experimentu si poskládáme Grenetův článek, změříme jeho elektromotorické napětí a proud procházející obvodem demonstrujeme na vhodné pomůcce.

Pomůcky: Zinková a uhlíková elektroda, pryžová zátka s otvorem, kádinka, lékovka nebo zkumavka, skleněná tyčinka, pipeta, lžička na chemikálie, držák, multimetr, vodiče s krokosvorkami, budík nebo LED.

❗ *Poznámka:*

Zinkovou a uhlíkovou elektrodu získáme nejsnáze rozebráním ploché 4,5V baterie. Na elektrodách můžeme ponechat připájené kontakty, aby se nám lépe připojovala svorka vodičů k multimetru a spotřebiči. Zinková nádobka nám poslouží jako elektroda vcelku, není potřeba ji stříhat. Uhlíkovou elektrodu umístíme doprostřed provrtané pryžové zátky, abychom ji mohli pohodlně nasadit na nádobku jako víčko článku. Elektrolyt tak nevyteče při náhodném převrnutí ven.

Při sestavování článku je vhodné zinkovou nádobku upevnit do držáku, abychom ji na stole nepřevrhli při plnění elektrolytem. Pokud používáme plíškovou zinkovou elektrodu, můžeme článek sestavit přímo do lékovky či zkumavky.

Chemikálie: Kyselina sírová (H_2SO_4), dichroman draselný ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), destilovaná voda.

❗ *Poznámka:*

Koncentrovaná kyselina sírová se obvykle prodává 96%. Je to žíravá látka, proto při manipulaci s kyselinou používáme ochranné pomůcky. Nikdy nepipetujeme ústy! Pokud experiment provádíme na nižších stupních škol, pracujeme se silně zředěným roztokem.

Dichroman draselný je vysoce toxická oranžová krystalická látka. Při manipulaci s ním proto postupujeme obzvlášť opatrně. Je vhodné připravit si předem roztok o požadované koncentraci.

Časová náročnost: 15 minut

Postup: Do menší kádinky nalijeme 10 ml destilované vody a rozpustíme v ní 1 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Do vzniklého oranžového roztoku pomalu napipetujeme 1,6 ml konc. H_2SO_4 a dobře zamícháme. Zinkovou nádobku nebo plíšek umístíme do lékovky a připájený kontakt ohneme přes okraj lékovky ven. Lékovku uchytneme do držáku a napipetujeme do nádobky asi 5 ml elektrolytu (podle velikosti nádobky). Pak na lékovku nasadíme pryžovou zátku s uhlíkovou elektrodou a ke kontaktům elektrod připevníme vodiče. Multime-

trem změříme elektromotorické napětí článku, poté pomocí vodičů připojíme budík, LED nebo jiný spotřebič a demonstrujeme procházející proud.

❗ *Poznámka:*

K přípravě elektrolytu můžeme použít i zředěné roztoky. Kyselinu sírovou je vhodné používat ředěnou v poměru 1 : 3, dichroman draselný si připravíme v koncentraci 3,5 mol/l. Abychom zachovali poměr látek v elektrolytu, napipetujeme do 12 ml zředěné kyseliny (1 : 3) 1 ml $K_2Cr_2O_7$ o koncentraci 3,5 mol/l.

Pokud experiment provádíme na nižších stupních škol, použijeme z bezpečnostních důvodů elektrolyt obsahující 4 % kyseliny sírové a 3 % dichromanu draselného.

Diskuse: Voltmetrem naměříme elektromotorické napětí článku 2 V (viz obr. 10). Po připojení vodičů k budíku pozorujeme pohyb vteřinové ručičky. Pokud spojíme dva Grenetovy články do série, rozsvítí se i LED dioda.



Obr. 10: Demonstrace procházejícího proudu na budíku s využitím Grenetova článku jako zdroje napětí (vpravo oranžový roztok $K_2Cr_2O_7$).

☞ *Možní nezdary:*

Pokud je elektromotorické napětí článku příliš nízké, postupovali jsme pravděpodobně „od oka“ a poměr látek v elektrolytu není správný. Pokud pracujeme s hodně zředěnou kyselinou, zkusíme použít koncentrovanější. Článek má nejlepší účinnost s kyselinou ředěnou v poměru 1 : 3. Dbáme také na dostatečné množství $K_2Cr_2O_7$, aby se uhlíková elektroda nemohla depolarizovat.

1.1.5 „Ovocný“ článek

K realizaci jednoduchého galvanického článku si mnohdy vystačíme s pomůckami, které najdeme v každé domácnosti. Velmi efektivní článek sestavíme s využitím ovoce a dvou elektrod z rozdílných kovů. Z praktických důvodů se nejvíce hodí měděná a zinková elektroda jako u Daniellova článku. Vodiče, používané k rozvodům elektrické sítě, jsou dnes měděné, pozinkovaný drát se dá pořídit za pár korun v běžné drogerii. V principu se jedná o Daniellův článek s rozdílným elektrolytem, který tvoří šťáva použitého ovoce obsahujícího kyseliny.

Pomůcky: Ovoce, zinkové a měděné elektrody, vodiče s krokosvorkami, multimetr, LED, kleště, nůž.

① *Poznámka:*

Elektrolytem může být prakticky jakékoliv šťavnaté ovoce, do kterého zapíchneme dvě kovové elektrody. Nejvíce se hodí citron, pomeranč, ale pokus funguje i na jablko či hrušce.

Kladnou elektrodou zhotovíme z obyčejného měděného drátu o průřezu alespoň 1 mm.

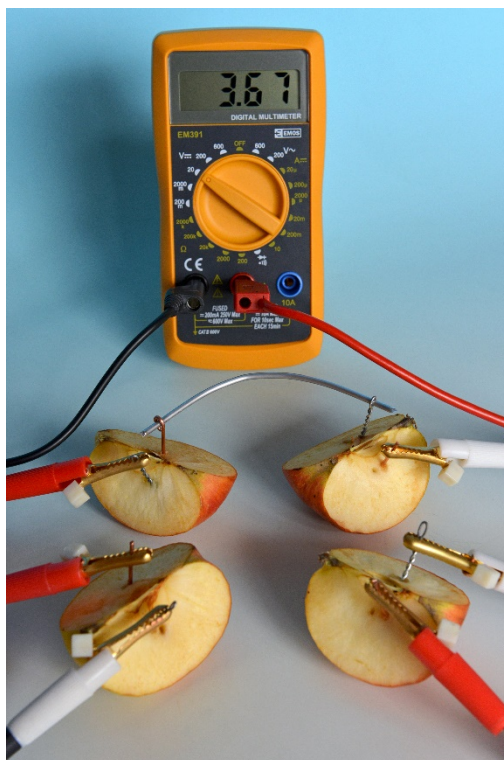
Zinkovou elektrodu získáme např. rozebráním ploché 4,5V baterie. Můžeme však použít i tenký pozinkovaný drát, který stočíme, aby měl větší průřez.

Chemikálie: V tomto pokusu nejsou potřeba.

Časová náročnost: 5 minut

Postup: K přípravě baterie, kterou rozsvítíme malou LED diodu, budeme potřebovat 4 měděné a 4 zinkové elektrody. Kleštěmi nastříháme měděný a pozinkovaný drát na kousky dlouhé asi 4 cm. Jablko nebo citron rozřežeme na čtvrtiny a do každé zapíchneme obě elektrody asi 1–2 cm od sebe. Pomocí vodičů sériově pospojujeme jednotlivé články (z měděné elektrody na zinkovou) a koncové póly vzniklé baterie spojíme s LED diodou a multimetrem. Proměříme elektromotorické napětí baterie i proud protékající obvodem po zapojení LED diody.

Diskuse: Voltmetrem naměříme elektromotorické napětí baterie asi 4 V, napětí však rychle klesá (viz obr 11). Při připojení LED dojde k úbytku napětí a rozsvícení diody.



Obr. 11: Měření elektromotorického napětí „ovocné“ baterie z jablka.

☞ *Možné nezdary:*

Elektromotorické napětí článku postupně klesá, protože šťáva z ovoce vysychá. Pokud použijeme jablko, je pokles napětí rychlejší a jablko hnědne, proto je vhodnější použít šťavnatější ovoce jako je např. citron. Pokud elektrody z jablka vytáhneme a zapíchneme na jiné místo, jeden článek nám dá opět napětí okolo 1 V, ale bude rychle klesat.

1.2 Sekundární galvanické články

Mezi sekundární galvanické články řadíme tzv. akumulátory. Jsou to tvrdé zdroje proudu, které lze po vybití znovu nabít. Mají velmi malý vnitřní odpor, a proto z nich můžeme odebírat proud značné intenzity, aniž by pokleslo jejich svorkové napětí. Při spojení svorek nakrátko může vzrůst intenzita proudu natolik, že vyvinutým teplem může vzniknout požár, nebo se akumulátor znehodnotí. Jejich použití je velice rozšířené (automobily, elektronika), avšak pořizovací cena je v porovnání s klasickými primárními články mnohonásobně vyšší.

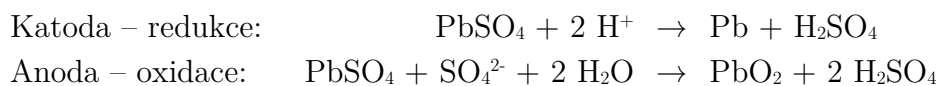
1.2.1 Olověný akumulátor

Olověný akumulátor vynalezl francouzský fyzik G. PLANTÉ v roce 1859. Jeho původní vynález sestával ze dvou kaučukem izolovaných spirálně stočených olověných plechů, které byly ponořeny do zředěné kyseliny sírové. Později Planté

zpozoroval, že pokud rozbrázdí povrch desek rýhami, kapacita akumulátoru se zvýší [16]. Od té doby prošel akumulátor četnými úpravami, aby se docílilo co největšího povrchu elektrod při zachování co nejmenší váhy a velikosti. Pravděpodobně nejpoužívanějším akumulátorem je dnes 12V autobaterie, sestávající ze šesti článků, každý o napětí asi 2,1 V. Elektrolytem je cca 36% kyselina sírová.

Olověný akumulátor řadíme mezi akumulátory kyselé, neboť jeho elektrolytem je zředěná H_2SO_4 . Akumulátor má obě elektrody olověné, které se nabíjením polarizují. Katodu tvoří čisté olovo šedé barvy, anodou je hnědočervený oxid olovičitý PbO_2 , který se při nabíjení (formování akumulátoru) vytvoří na povrchu druhé elektrody. Ve vybitém stavu jsou obě olověné desky pokryté bílým síranem olovnatým (PbSO_4).

Ponořením dvou olověných elektrod do roztoku kyseliny se na jejich povrchu ihned vytvoří vrstvička síranu olovnatého. Připojíme-li elektrody ke zdroji stejnosměrného napětí, začne probíhat elektrolyza a akumulátor se tzv. formuje:

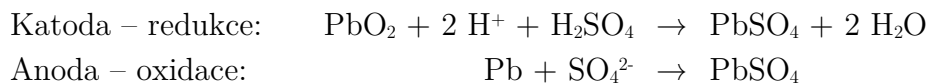


Pokud nabíjíme autobaterii, připojujeme kladný pól akumulátoru ke kladnému pólu zdroje stejnosměrného napětí a záporný pól akumulátoru k zápornému pólu zdroje. Při nabíjení se na elektrodách vyvíjí bublinky plynu (na katodě H_2 , na anodě O_2), proto před nabíjením odšroubujeme uzávěry jednotlivých článků. Souhrnná rovnice nabíjení má následující tvar:



Z reakce je patrné, že při nabíjení stoupá koncentrace kyseliny sírové v elektrolytu. Napětí nabíjecího zdroje má být vždy větší než svorkové napětí nabíjeného akumulátoru. To zjistíme tak, že počet článků akumulátoru násobíme hodnotou napětí jednoho článku. Konec nabíjení se projeví stoupanutím svorkového napětí až 2,7 V [17].

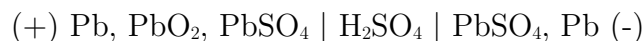
Při vybíjení probíhají na elektrodách opačné procesy – systém se chová jako galvanický článek. Po připojení akumulátoru ke spotřebiči dochází k chemickým změnám, které lze popsat následujícími reakcemi:



Souhrnná reakce vybíjení má pak tvar:



Olověný akumulátor můžeme schematicky zapsat v tomto tvaru:



Je zřejmé, že při vybíjení koncentrace H_2SO_4 v elektrolytu klesá a olověné desky se pokrývají vrstvičkou PbSO_4 . Akumulátor proto nesmíme nikdy úplně vybit – pokud by napětí jednoho článku kleslo pod 1,8 V, došlo by ke znehodnocení akumulátoru sulfatací elektrod.

Důležitým parametrem akumulátoru je jeho kapacita. Vyjadřujeme ji v ampérhodinách (Ah) a udává, po jako dobu můžeme z akumulátoru odebírat proud určité intenzity. Například kapacita 30 Ah značí, že z akumulátoru můžeme odebírat proud 3 A po dobu 10 hodin do jeho vybití. Při odebírání menšího proudu trvá vybíjení úměrně delší dobu. Olověný akumulátor ztrácí svou kapacitu i tehdy, pokud z něj v nabitém stavu proud neodebíráme. Příčinou jsou sekundární reakce jemně rozptýleného olova s kyselinou sírovou na záporném pólu a oxidu olovičitého s olovem a kyselinou sírovou na kladném pólu [17].

Vlivem tepla se voda přítomná v elektrolytu postupně odpařuje, je proto nutné ji jednou za čas doplnit. Akumulátor doplňujeme vždy jen destilovanou vodou po vyznačenou rysku.

V tomto experimentu se naučíme poskládat jednoduchý akumulátor ze dvou olověných elektrod, ponořených do roztoku zředěné kyseliny sírové. Poté ověříme procházející proud rozsvícením žárovky nebo LED diody.

a) Sestavení a nabíjení akumulátoru

V této části pokusu sestavíme akumulátor a necháme jej nabíjet zdrojem jednosměrného napětí.

Pomůcky: Dvě olověné elektrody, 250ml kádinka, silnější izolovaný vodič, zdroj jednosměrného napětí 30 V, vodiče s krokosvorkami.

❗ *Poznámka:*

Jako olověné elektrody můžeme použít kusy starých vodovodních olověných trubek. Doporučená délka je 10 cm, ale mohou být i kratší.

Chemikálie: Kyselina sírová (H_2SO_4), destilovaná voda.

❗ *Poznámka:*

Z koncentrované 96% H_2SO_4 připravíme zředěný roztok. Běžné akumulátory obsahují 36 % kyseliny, pokud však pokus předvádíme na nižším stupni škol, použijeme z bezpečnostních důvodů 5% roztok. Kyselina sírová je žíravá, pracujeme proto s ochrannými pomůckami. K přípravě 150 ml 5% roztoku kyseliny (hustota 1,032 g/ml) napipetujeme do 145,5 ml destilované vody 4,5 ml koncentrované H_2SO_4 .

Časová náročnost: 25 minut

Postup: Dvě olověné elektrody pomocí izolovaného drátu připevníme k sobě tak, aby mezi nimi zůstala mezera, ale držely při sobě. Pokud nemáme k elektrodám připájeny vodiče, použijeme krokosvorky, které uchytíme na vrcholy elektrod jako na obrázku 12. Poté elektrody vložíme do 250ml kádinky s elektrolytem zředěné 30% kyseliny sírové do takové výšky, aby svorky zůstaly nad hladinou. Přívodní vodiče zapojíme do zdroje stejnosměrného napětí přibližně 5 V a necháme probíhat elektrolýzu 20–25 minut. Během této doby pozorujeme změny na elektrodách.

❗ *Poznámka:*

Elektrolyt zředěné 30% H_2SO_4 (hustota 1,22 g/ml) připravíme tak, že do 119 ml destilované vody napipetujeme 31 ml koncentrované kyseliny (hustota 96% kyseliny je 1,84 g/ml).

Diskuse: Během formování akumulátoru pozorujeme, že elektroda připojená ke kladnému pólu zdroje se zbarvuje vlivem vznikajícího PbO_2 dohněda, elektroda zapojená k zápornému pólu zdroje své zbarvení nemění. Obě elektrody během elektrolýzy silně plynoují, což lze vidět na obr. 12.



Obr. 12: Nabíjení olověného akumulátoru.

b) *Demonstrace napětí nabitého akumulátoru*

Nabitý akumulátor připojíme ke spotřebiči a demonstrujeme procházející proud vhodnou pomůckou.

Pomůcky: Nabitý akumulátor (připravili jsme v předchozí části), multimetr, vodiče, LED, žárovka, větráček.

❶ *Poznámka:*

K demonstračním účelům se hodí LED diody na nízké napětí i malé žárovky do kapesních svítilen. Akumulátor je tvrdým zdrojem proudu, takže na rozdíl od galvanického článku rozsvítí bez problému i žárovku. V prodejnách elektromateriálu seženeme žárovky na napětí od 2,2 V/0,18 A. Místo žárovky můžeme použít i obyčejný budík nebo větráček na nízké napětí.

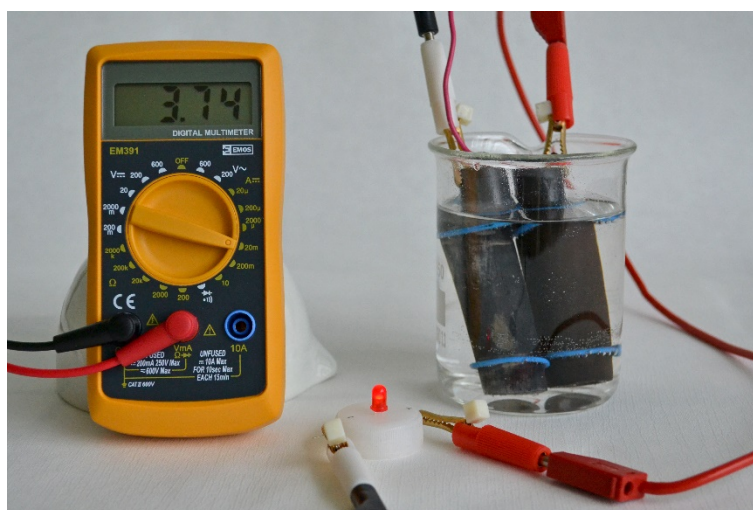
Časová náročnost: 5 minut

Postup: Nabitý akumulátor odpojíme od zdroje stejnosměrného napětí a pomocí vodičů jej připojíme k multimetru. Změříme svorkové napětí akumulátoru naprázdno a poté jej připojíme ke spotřebiči. Sledujeme úbytek napětí a proměříme i protékající proud.

❷ *Poznámka:*

K akumulátoru můžeme připojit žárovku a necháme ji svítit tak dlouho, dokud se akumulátor nevybijí. Tento pokus je vhodné zařadit na nižší typy škol, kde děti mohou soutěžit o to, čí akumulátor má větší kapacitu a vydrží napájet žárovku déle.

Diskuse: Voltmetrem naměříme elektromotorické napětí akumulátoru asi 2,1 V. Po připojení LED diody sledujeme, že svítí intenzivněji než u primárního galvanického článku, což je dáno tím, že z akumulátoru můžeme odebírat daleko větší proudy. Ampérmetrem zjistíme, že červenou diodou na 1,9 V protéká proud asi 3,7 mA (viz obr. 13).



Obr. 13: Rozsvícení LED pomocí akumulátoru, měření protékajícího proudu.

☞ *Možné nezdary:*

Pokud se nám nedaří rozsvítit LED diodu, zkontrolujeme její polaritu. Proud prochází diodou pouze v propustném směru.

Jestliže má akumulátor nízké svorkové napětí, je pravděpodobně nedostatečně nabitý, nebo již došlo k sulfataci elektrod.

2. Elektrolýza

2.1 Elektrolýza vody

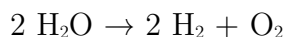
Elektrolýza vody je základním experimentem demonstrujícím elektrolýzu. O tom svědčí fakt, že s rozkladem okyselené vody se setkáme už v předválečných učebnicích, obsahujících popisy experimentů pro výuku fyziky [16]. Je tedy zřejmé, že řada pokusů se v nezměněné podobě předvádí už stovku let.

Pokud do kádinky s destilovanou vodou ponoříme elektrody, na které vložíme stejnosměrné napětí, zjistíme, že obvodem žádný proud neprochází. Vedení proudu destilovanou vodou ani její rozklad elektrickým proudem není možný, protože takto upravená voda obsahuje minimum částic schopných přenášet elektrický náboj. Destilovaná voda je tedy velmi slabým elektrolytem, její molekuly disociují na ionty H^+ a OH^- jen v minimální míře. Jakmile do destilované vody přikápneme pár kapek kyseliny či zásady nebo vsypeme malé množství soli, voda se rázem stává dobrým vodičem proudu, neboť přidaná látka disociuje na velký počet iontů a ty elektrický náboj rychle přenášejí. Proto se rozklad vody provádí nejčastěji s přídavkem kyseliny sírové, která v roztoku disociuje na ionty H^+ a SO_4^{2-} .

Při vložení stejnosměrného napětí na elektrody vodíkové kationty putují k záporné elektrodě (katoda), kde přijmou elektron a mění se na atomární vodík. Ten se ihned slučuje na molekulu vodíku H_2 . Síranové anionty putují ke kladné elektrodě (anoda), kde odevzdávají dva elektrony za vzniku nestabilní elektricky neutrální molekuly SO_4 , která ihned reaguje s molekulou vody za vzniku nové kyseliny sírové a kyslíku.



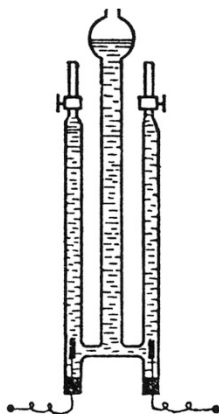
Plyny vznikající na elektrodách poznáme podle unikajících bublinek. Souhrnnou rovnici elektrolýzy vody můžeme psát v následujícím tvaru:



Z rovnice je patrné, že množství vznikajícího vodíku je dvakrát větší než množství kyslíku. Je také zřejmé, že množství kyseliny sírové se elektrolýzou nemění,

nastává pouze rozklad a úbytek vody, což se projeví zvyšující se koncentrací H_2SO_4 v elektrolytu.

Elektrolýza vody se provádí ve speciálním skleněném přístroji k tomu určeném – tzv. Hofmannův přístroj (obr. 14). Ten sestává ze třech vzájemně propojených trubic: dvě postranní jsou ocejchovány stupnicí a slouží k jímání a odměřování objemu vznikajících plynů, prostřední trubice je nahoře opatřena baňkou a jejím úkolem je vyrovnávání tlaků. Slouží rovněž k nalévání elektrolytu. Horní konce postranních trubic jsou opatřeny zábrusovými kohouty pro pohodlné od-pouštění plynů, na dolních koncích najdeme zatavené platinové elektrody. Můžeme se však setkat i s přístrojem, který má dolní konce trubic opatřeny otvory pro zasunutí elektrod v podobě zátek. V tom případě při nalévání elektrolytu dáváme pozor, aby zátky dobře těsnily.



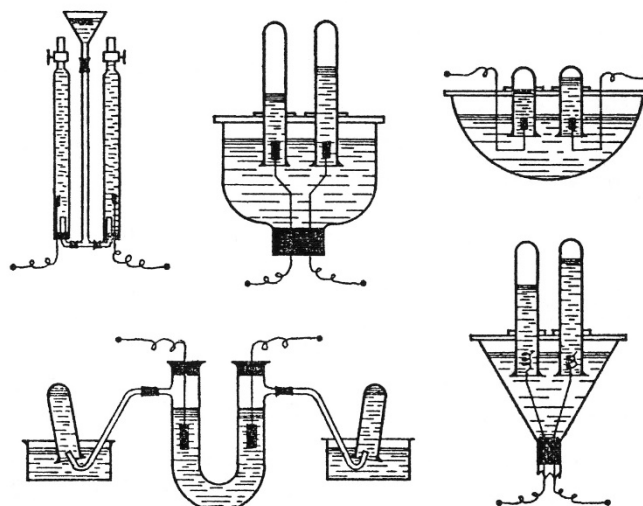
Obr. 14: Schéma Hofmannova přístroje (převzato z [17]).

V tomto experimentu provedeme elektrolýzu vody okyselené H_2SO_4 v Hofmannově přístroji. Přesvědčíme se, že poměr vzniklého vodíku a kyslíku je 2 : 1 a oba plyny prokážeme specifickou reakcí.

Pomůcky: Hofmannův přístroj, platinové elektrody, zdroj stejnosměrného napětí 30 V, stojan, držáky, vodiče s krokosvorkami, 500ml kádinka, skleněná tyčinka, odměrný válec, zkumavka, špejle, zápalky, multimetr.

❶ *Poznámka:*

Pokud nemáme k dispozici Hofmannův přístroj, lze pokus provést v provizorně zhotovených přístrojích podle obrázku 15. Nejjednodušším způsobem je použití dvou širších zkumavek, které naplníme elektrolytem, hrdlo ucpeme, obrátíme je dnem vzhůru a ponoříme do misky s elektrolytem na připravené elektrody ohnuté vzhůru tak, aby vznikající plyn stoupal ke dnu zkumavky.



Obr. 15: Provizorní přístroje na elektrolýzu (převzato z [17]).

Jestliže provádíme elektrolýzu v Hofmannově přístroji s variantou bez zatavených platinových elektrod a originální elektrody k dispozici nemáme, můžeme v krajním případě použít elektrody uhlíkové. Ty získáme tak, že rozebereme plochou 4,5V baterii a uhlíkové tyčinky vložíme do vyvrtaného otvoru pryžové zátky. Na katodě se bude bez problému vylučovat vodík, ale anoda se bude pomalu rozpouštět. To sice ničemu nevádí, zašpiníme však vnitřek Hofmannova přístroje, který se nedá snadno vyčistit. Rozpouštějící se uhlíková elektroda znečistí elektrolyt práškovým uhlíkem do černa.

Pokud místo platinových elektrod použijeme elektrody měděné, budou na katodě opět vznikat bublinky vodíku, anoda se ovšem bude rozpouštět a okolí elektrody se zbarví vznikajícím modrým síranem měďnatým.

Nejvhodnější náhradou platinových elektrod jsou elektrody stříbrné. Stříbro není tak drahý kov jako platina, takže si elektrody můžeme snadno zhotovit sami za výrazně menší finanční obnos.

Chemikálie: Kyselina sírová (H_2SO_4), destilovaná voda.

❗ *Poznámka:*

Jako elektrolyt můžeme použít roztok kyseliny o libovolné koncentraci, bez problému postačí i 5% roztok. Kyselina sírová je žravina, pracujeme proto s ochrannými pomůckami.

Časová náročnost: 15 minut

Postup: Do 500ml kádinky nalijeme 329 ml destilované vody a pomalu za stálého míchání přiléváme 21 ml koncentrované kyseliny sírové. Hofmannův přístroj pevně uchytíme pomocí držáků ke stojanu a povolíme zábrusové kohouty postranních ramen. Do baňky

poté opatrně lijeme elektrolyt, až hladina v obou ramenech vystoupí těsně ke kohoutům. Kohouty uzavřeme a platinové elektrody připojíme pomocí vodičů ke zdroji stejnosměrného napětí. Po zapnutí zdroje nastavíme takové napětí, až se na elektrodách začnou vylučovat bublinky plynů. Pokud napětí zvýšíme, elektrolyza bude probíhat rychleji, dáváme však pozor, aby se Hofmannův přístroj příliš nezahříval. Jakmile máme v postranních trubicích dostatečné množství vodíku a kyslíku, elektrolyzu přerušíme a přistoupíme k ověření vzniklých plynů. Z katodového prostoru odpustíme pomocí kohoutu vodík do zkumavky obrácené dnem vzhůru (vodík je lehčí než vzduch) a hrdlo zkumavky přiložíme k hořící zápalce. Uslyšíme charakteristické „štěknutí“. Kyslík jímáme do zkumavky z anodového prostoru pomocí gumové hadičky nasazené na kohoutu, kterou zasuneme ke dnu zkumavky (kyslík je těžší než vzduch). Hořící špejli uhasíme a rozžhavený konec zasuneme do zkumavky. Špejle by se měla v přítomnosti kyslíku vznítit.

❗ *Poznámka:*

Jako elektrolyt použijeme v tomto pokusu 350 ml 10% roztoku H_2SO_4 o hustotě 1,066 g/ml, který připravíme výše popsaným způsobem. Při přípravě roztoku vždy lijeme kyselinu do vody, nikde ne naopak! Došlo by k náhlému vystříknutí kyseliny a nechtěnému poleptání. Při mísení kyseliny s vodou se kádinka zahřívá vznikajícím teplem.

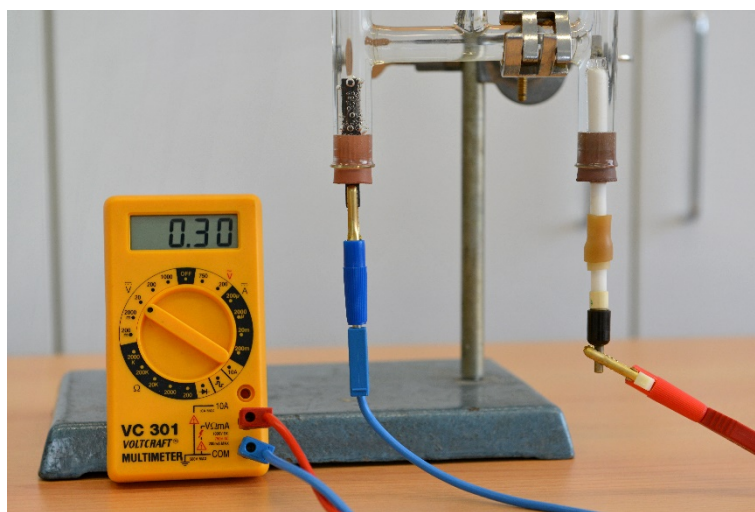
Pod Hofmannův přístroj umístíme z bezpečnostních důvodů menší fotografickou vanu, abychom zamezili případnému rozlití elektrolytu.

Po provedení pokusu plyny z postranních trubic odpustíme a elektrolyt nemusíme vylévat, použijeme ho pro další demonstrace. Hrdlo baňky při skládování ucpeme zátkou.

Diskuse: Při probíhající elektrolyze sledujeme, že poměr vznikajícího vodíku a kyslíku je skutečně 2 : 1, o čemž se můžeme přesvědčit na ocejchované stupnici trubic (viz obr. 16). Vodík vydává při zapálení charakteristický zvuk, kyslík vznítí doutnající špejli. Pokud po skončení elektrolyzy zůstanou na elektrodách bublinky vyloučených plynů, připojíme k elektrodám voltmetr a změříme elektromotorické napětí. Zjistíme, že systém se chová jako galvanický článek, neboť jsou ve vzájemném kontaktu tři fáze – plyn, kapalina a kov. Dochází tak k pohybu nabitých částic fázovým rozhraním až do ustavení dynamické rovnováhy (viz obr 17).



Obr. 16: Probíhající elektrolýza vody v Hofmannově přístroji (vlevo katoda, vpravo anoda).



Obr. 17: Měření elektromotorického napětí na Hofmannově přístroji po ukončení elektrolýzy (vlevo anoda, vpravo katoda).

☞ *Možné nezdary:*

Pokud po zapojení stejnosměrného napětí nevznikají na elektrodách bublinky plynu, zvýšíme napětí zdroje. Je také možné, že používáme málo koncentrovaný elektrolyt.

lžička na chemikálie, filtrační papír, vodiče s krokosvorkami, zdroj stejnosměrného napětí 30 V, stojan, držáky.

❗ *Poznámka:*

K pokusu jsou nejvhodnější uhlíkové elektrody délky alespoň 6–8 cm. Pokud použijeme elektrody měděné, chlór na anodě bude reagovat s elektrodou a nebude se vylučovat v plynné podobě. Elektroda se tak bude rozpouštět a vznikající sůl zabarví okolní elektrolyt.

Uhlíkové elektrody umístíme do vyvrtaného otvoru v pryžové zátce. Zátka nám poslouží jako uzávěry U-trubice. Postranními kohouty budou vzniklé plyny unikat z U-trubice ven.

Chemikálie: Chlorid sodný (NaCl), fenolftalein, jodid draselný (KI), škrobový maz, destilovaná voda.

❗ *Poznámka:*

Místo chloridu sodného můžeme použít i další alkalické chloridy (KCl). Pokud bychom prováděli elektrolýzu jiného alkalického halogenidu (KBr), vznikal by na anodě příslušný halogen (bróm).

Jodid draselný a škrobový maz budeme potřebovat k přípravě jodidoškrobového papírku. Škrobový maz připravíme povařením asi jedné lžičky škrobu v 500 ml destilované vody na vodní lázni.

Časová náročnost: 20 minut

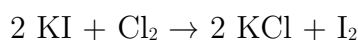
Postup: Do kádinky nalijeme asi 100 ml destilované vody a přidáme necelou lžičku NaCl. Skleněnou tyčinkou mícháme do rozpuštění soli. U-trubicu upevníme pomocí držáků ke stojanu a naplníme ji připraveným elektrolytem kousek pod boční vývody se zábrusovými kohouty, které jsme předem uzavřeli. Do katodového ramene trubice kápneme asi 2 kapky fenolftaleinu a obě ramena uzavřeme zátkami s uhlíkovými elektrodami. Elektrody by měly být ponořeny alespoň 1 cm v elektrolytu. Pomocí vodičů připojíme elektrody ke zdroji stejnosměrného napětí. Na boční vývod katodového prostoru s kohoutem nasadíme asi 20 cm dlouhou gumovou hadici ohnutou směrem vzhůru, do níž přeteče přebytečný elektrolyt při hromadění chlóru v prostoru anody. Katodový kohout otevřeme, zapneme zdroj napětí asi 5 V a necháme probíhat elektrolýzu. Po cca 5 minutách elektrolýzu přerušíme a do anodového bočního vývodu zasuneme stočený filtrační papír, který jsme předem smočili ve směsi roztoku KI a škrobového mazu (jodidoškrobový papírek). Otevřeme kohout a sledujeme, jak unika-

jící chlór vytěsňuje jód z jodidu. Elementární jód se prokáže reakcí se škrobovým mazem zmodráním filtračního papíru.

❗ *Poznámka:*

K pokusu je vhodné použít co nejdelší uhlíkové elektrody, aby vzniklého chlóru bylo dostatek. Pokud máme dlouhou elektrodu pouze jednu, zapojíme ji jako anodu, aby klesající hladina elektrolytu v anodovém prostoru byla co nejdéle v kontaktu s elektrodou. Přebytkový elektrolyt vytéká do gumové hadice u katodového prostoru. Stejným způsobem uniká vznikající vodík. Chlór je po určité době patrný nažloutlým zbarvením prostoru anody.

Poněvadž je chlór reaktivnějším prvkem, vytěsňuje z KI elementární jód podle rovnice:



Vzniklý jód zreaguje s přítomným škrobovým mazem, což je na první pohled patrné zmodráním filtračního papíru. Tímhle postupem elegantně vzniklý chlór prokážeme.

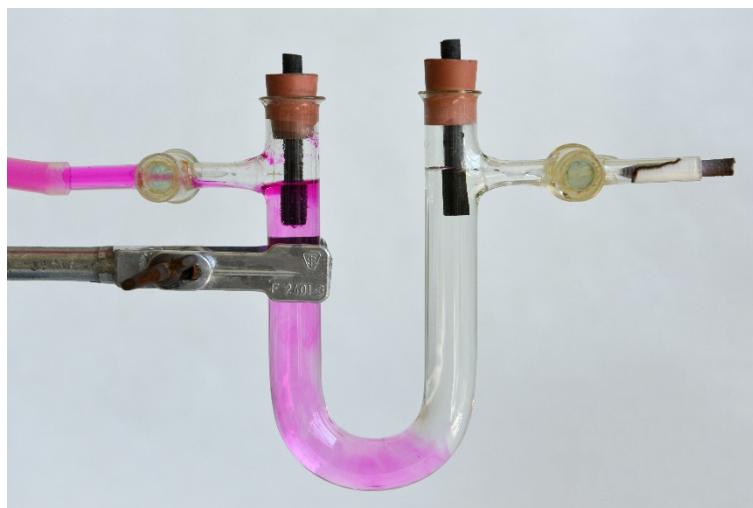
Chlór je žlutozelený toxický plyn, proto při práci postupujeme obezřetně a nevyvíjíme ho příliš velké množství. V žádném případě nevdechujeme jeho páry a pokud možno pracujeme v dobře větrané místnosti nebo digestoři.

Diskuse: Po připojení vnějšího stejnosměrného napětí vznikají v katodovém prostoru bublinky vodíku, které unikají otevřeným bočním kohoutem ven. Hromadící se hydroxid draselný reaguje s fenolfaleinem za vývoje intenzivně fialového zbarvení, což značí přítomnost OH^- iontů. Chlór v anodovém prostoru snižuje hladinu elektrolytu až do doby, kdy elektrolyt klesne pod elektrodu a obvodem přestane protékat proud. Po otevření kohoutu pozorujeme reakci chlóru s jodidoškrobovým papírkem, který zmodrá (viz obr. 18)

☞ *Možné nezdary:*

Pokud reakce vzniklých produktů nejsou průkazné, použijeme koncentrovanější elektrolyt, nebo necháme elektrolyzu probíhat déle.

Jestliže vzniklý chlór nechce reagovat s jodidoškrobovým papírkem, můžeme k bočnímu vývodu připojit gumovou hadičku a chlór zavést do kádinky se směsí roztoku KI a škrobového mazu. Měli bychom sledovat zmodránění roztoku.



Obr. 18: Důkaz vzniklých produktů po proběhnutí elektrolýzy NaCl (vlevo fialové zbarvení fenolftaleinu, vpravo zbarvený jodidoškrobový papírek).

b) Domácí provedení

V této části experimentu je popsán jednoduchý návod, jak si udělat elektrolýzu doma bez speciálních pomůcek a chemikálií. Nebudeme však pozorovat žádnou výraznou změnu zbarvení.

Pomůcky: Miska na elektrolyt, elektrody, 4,5V nebo 9V baterie, vodiče, lžička.

❗ *Poznámka:*

Elektrody si můžeme zhotovit např. z měděného drátu průřezu alespoň 1 mm, nebo rozebereme starou plochou 4,5V baterii a použijeme uhlíkové tyčinky. Je také možné použít jakýkoliv kovový vodič či drát.

Pokud budeme elektrolýzu provádět s 9V baterií, budou lépe patrné bublinky unikajících plynů.

Chemikálie: Kuchyňská sůl, voda.

Postup: Do misky nalijeme vodu a rozpustíme v ní lžičku soli. Elektrolyt mícháme, až se sůl rozpustí. Poté do roztoku vložíme dvě elektrody, které spojíme pomocí vodičů s baterií. Pozorujeme průběh elektrolýzy.

Diskuse: Na záporné katodě se začne po určité době vylučovat plynný vodík. Podle materiálu anody se tato buď rozpouští, což pozorujeme zákalem roztoku v blízkosti elektrody, anebo zčerná. V případě uhlíkové tyčinky vznikají na anodě bublinky chlóru.

❶ *Poznámka:*

Je vhodné použít U-trubici s bočními zábrusovými kohouty, které otevřeme, aby jimi mohly unikat plyny vznikající na elektrodách.

Uhlíkové elektrody získáme rozebráním ploché 4,5V baterie. Vložíme je do otvorů v pryžových zátkách, které poslouží jako uzávěry U-trubice.

K tomuto pokusu není vhodné používat elektrody z jiného materiálu, protože anoda by se začala rozpouštět a reagovat s elektrolytem za vzniku příslušného síranu.

Chemikálie: Síran sodný (Na_2SO_4), lakmus, destilovaná voda.

❷ *Poznámka:*

Síran sodný je bílá krystalická látka, kterou známe také pod triviálním názvem „Glauberova sůl“, což je dekahydrát síranu sodného $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Pokud nemáme k dispozici lakmus ve formě roztoku, rozpustíme několik granulek modrého lakmusu v malém množství destilované vody, při rozpouštění si pomůžeme skleněnou tyčinkou. Usazeninu je vhodné přefiltrovat. Roztok lakmusu má tmavě modrou barvu.

Časová náročnost: 10 minut

Postup: Do kádinky nalijeme asi 100 ml destilované vody a přidáme lžičku Na_2SO_4 . Po rozpuštění do elektrolytu přidáme trochu lakmusu a roztok nalijeme do U-trubice připevněné ke stojanu pomocí svorek tak vysoko, aby nevytékal bočními zábrusovými vývody ven. Obě ramena uzavřeme zátkami s uhlíkovými elektrodami, pomocí vodičů připojíme elektrody ke zdroji stejnosměrného napětí, otevřeme boční kohouty a necháme probíhat elektrolýzu při napětí asi 10 V. Po pěti minutách elektrolýzu přerušíme, elektrody vytáhneme, uzavřeme boční kohouty a do obou ramen nalijeme roztok lakmusu. Pozorujeme změnu zbarvení.

❸ *Poznámka:*

Lakmus do elektrolytu přidáváme z toho důvodu, že změna zbarvení je pozorovatelná již během elektrolýzy, není však moc dobře patrná. Proto po skončení elektrolýzy do obou ramen lakmus přidáme a změnu zbarvení ihned pozorujeme.

Diskuse: Při elektrolýze roztoku síranu sodného sledujeme, že na katodě se vyvíjí bublinky vodíku a na anodě bublinky kyslíku. Katodový prostor se po přidavku lakmusu zbarví do červena přítomnou kyselinou sírovou, roztok v anodovém prostoru se zbarví po přidavku lakmusu do modra vlivem přítomného hydroxidu sodného (viz obr. 19).



Obr. 19: Elektrolýza roztoku Na_2SO_4 s důkazem vzniklé kyseliny (červená – vlevo) a zásady (modrá – vpravo).

☞ *Možné nezdary:*

Pokud nepozorujeme po přidavku lakmusu žádnou změnu zbarvení, zkusíme elektrolýzu provést s koncentrovanějším roztokem, popř. roztok elektrolyzujeme delší dobu.

Jestliže jsme přidali lakmus do elektrolytu před elektrolýzou, nemusí být změna zbarvení dobře patrná. Přídavkem lakmusu se elektrolyt barví do modra a jeho červené zbarvení tak není příliš výrazné. Proto lakmusu přidáme větší množství do obou ramen U-trubice až po proběhnutí elektrolýzy.

2.4 Elektrolýza roztoků KI a CuSO_4

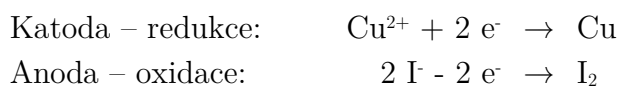
Dosud jsme prováděli elektrolýzu tak, že obě elektrody byly ponořeny do téhož roztoku. Jinou variantou je provedení elektrolýzy s elektrodami ponořenými do dvou různých roztoků vzájemně propojených solným můstkem stejně jako u galvanických článků⁵. V tom případě elektrolyzujeme dva na sobě nezávislé systémy – roztok elektrolytu u katody a roztok u anody. Solný můstek představuje pouze vodivé propojení těchto poločlánků. V každé kádince tedy můžeme mít odlišný elektrolyt a tím pádem je možné současně provádět dva rozdílné experimenty, např. stanovení vyloučených látek na katodě a v elektrolytu anody.

V tomto náročnějším experimentu provedeme analytické stanovení látek vyloučených elektrolýzou. Jako katodu použijeme platinovou sítku, na které se bude vylučovat měď z roztoku CuSO_4 . Množství vyloučené mědi stanovíme gravimetricky. Anodou bude platinová spirálová elektroda, na které se bude vylučovat jód z roztoku KI . Elektrolyt bude během elektrolýzy měnit zbarvení vy-

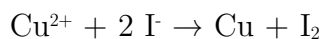
⁵ Viz experimenty č. 1.1.1 a 1.1.2.

loučeným jódem, zpočátku žlutý roztok přejde do tmavě oranžové barvy. Množství vyloučeného jódu stanovíme titrací thiosíranem sodným. Vyloučená množství látek lze ověřit početně i podle Faradayových zákonů.

Po vložení stejnosměrného elektrického napětí na elektrody dojde k tomu, že kladně nabitě ionty Cu^{2+} v roztoku CuSO_4 budou putovat k záporné katodě, kde přijmou dva elektrony, a vyloučí se na ní ve formě měděného povlaku. Ve druhé kádince, propojené s první solným můstkem, se ionty I^- v roztoku KI dají do pohybu směrem ke kladné anodě, kde odevzdají elektron, a vyloučí se v podobě elementárního jódu. Jód se bude rozpouštět v elektrolytu a zabarví jej.

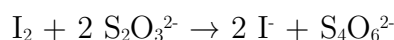


Souhrnná rovnice prováděné elektrolýzy má následující tvar:



Elektrogravimetrické stanovení mědi je založeno na principu vážení. Měď se kvantitativně vylučuje z roztoku obsahujícího mědnaté ionty na elektrodě za konstantního napětí v kyselém prostředí, její hmotnost zjistíme z rozdílu hmotností katody po a před elektrolýzou. Platinovou sítku proto nejprve důsledně očistíme a vysušíme v sušárně do konstantní hmotnosti. Pak elektrodu zvažíme a zapíšeme si hmotnost m_0 . Po provedení elektrolýzy platinovou sítku s vyloučenou mědí opatrně opláchneme a opět vysušíme v sušárně. Na analytických vahách určíme hmotnost sítky m_1 . Množství vyloučené mědi z roztoku je potom dáno rozdílem jednotlivých hmotností, tedy $m_{\text{Cu}} = m_1 - m_0$.

Vyloučený jód stanovíme titrací, což je analytická metoda založená na principu odměřování přesného objemu titračního činidla o definované koncentraci, které kvantitativně reaguje se stanovovanou látkou. Titračním činidlem bude v našem případě roztok thiosíranu sodného⁶ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), který se jódem oxiduje na tetrathionan podle následující rovnice:



Specifickým indikátorem jodometrických titrací je škrobový maz, který se v přítomnosti jódu zbarvuje do modra. Při titraci pomalu přidáváme roztok činidla k modře zbarvenému roztoku jódu, dokud se roztok právě neodbarví. Tehdy nastane tzv. bod ekvivalence. Z objemu a přesné látkové koncentrace spotřebovaného roztoku thiosíranu vypočítáme jeho látkové množství, které, jak plyne z chemické rovnice, je dvojnásobkem látkového množství jódu. Odtud určíme množství jódu získaného elektrolýzou.

⁶ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ není základní látka (nelze připravit roztok o přesné koncentraci), proto se ke standardizaci roztoku thiosíranu používá dichroman draselný ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Pro účely našeho experimentu si však vystačíme s přibližnou koncentrací připraveného roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

a) *Elektrolýza roztoků*

V této části připravíme roztoky KI a CuSO_4 o koncentraci 0,1 mol/l a necháme probíhat elektrolýzu tak dlouho, dokud se nevyloučí dostatečné množství stanovovaných látek⁷.

Pomůcky: Dvě vyšší 250ml kádinky, dvě 100ml kádinky, spirálová platinová elektroda, sítková platinová elektroda, držáky elektrod, solný můstek, dvě elektromagnetické míchačky s míchadélkem, pipety, skleněné tyčinky, lžička na chemikálie, vodiče, zdroj stejnosměrného napětí 30 V, stojan, držáky, hodinová sklíčka, kleště, sušárna, exsikátor, analytické váhy.

❶ *Poznámka:*

Jako solný můstek lze použít gumovou nebo silikonovou hadici patřičné délky o vnitřním průměru alespoň 0,6 cm. Konce hadice ucpeme polštářkem z buničiny. Podrobný popis přípravy tohoto solného můstku je uveden u experimentu 1.1.1.

Chemikálie: Pentahydrát síranu měďnatého ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), jodid draselný (KI), chlorid draselný (KCl), kyselina dusičná zředěná 1 : 1 (HNO_3), kyselina sírová o koncentraci 2 mol/l (H_2SO_4), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), destilovaná voda.

Časová náročnost: 1 hodina 30 minut

Postup: Nejprve ve zředěné kyselině dusičné očistíme sítkovou platinovou elektrodu. Po vytažení ji dobře opláchneme destilovanou vodou a ponoříme na chvíli do kádinky s ethanolem. Elektrodu vytáhneme, necháme okapat a položenou na hodinovém sklíčku vložíme do sušárny vyhřáté na 100 °C. Během sušení si připravíme roztoky elektrolytů. Na analytických vahách odvážíme 3,32 g KI a 4,99 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, přesnou hmotnost si poznamenejme. Obě látky kvantitativně převedeme do vyšších kádinek s 200,0 ml destilované vody. Roztoky umístíme na elektromagnetické míchačky a míchání necháme zapnuté i během elektrolýzy, dbáme však na to, aby míchadélko nenaráželo do elektrod (snížíme otáčky). Sítkovou elektrodu vytáhneme ze sušárny a dáme zchladnout na několik minut do exsikátoru. Elektrodu zváženou na analytických vahách s přesností na desetinu mg poté upevníme do držá-

⁷ Alespoň 50 mg Cu pro vážení na čtyřmístných analytických vahách.

ku a vložíme do kádinky s roztokem CuSO_4 , do něhož přidáme 5 ml H_2SO_4 o koncentraci 2 mol/l. Spirálovou elektrodu také upevníme do držáku a vložíme do kádinky s roztokem KI. Obě kádinky propojíme solným můstkem s nasyceným roztokem KCl, který jsme si připravili předem do 100ml kádinky. Obě elektrody spojíme pomocí vodičů se zdrojem stejnosměrného napětí a nastavíme co nejvyšší možný proud (optimálně 0,5 A). Elektrolýzu necháme probíhat alespoň 1 hodinu a během této doby pozorujeme barevné změny na elektrodách.

i *Poznámka:*

Kyselinu sírovou přidáváme do roztoku CuSO_4 z důvodu zvýšení vodivosti. Pokud je elektrolytický proud příliš nízký, přidáme kyseliny více, v krajním případě můžeme použít dva solné můstky.

Roztok KI o koncentraci 0,1 mol/l připravujeme tak, že do kádinky napietujeme přesně 200,0 ml destilované vody, abychom množství vyloučeného jodu mohli stanovit titrací.

Roztok CuSO_4 o koncentraci 0,1 mol/l není nutné připravovat přesně na 200,0 ml, neboť množství mědi určujeme gravimetricky, přesný objem tedy není potřeba.

b) *Určení množství vyloučené mědi*

Po proběhnutí elektrolýzy poměděnou sítkovou elektrodu zvážíme a zjistíme přírůstek hmotnosti, který je roven množství mědi vyloučené z roztoku během elektrolýzy.

Pomůcky: Hodinové sklíčko, vyšší 100ml kádinka, sušárna, kleště, exsikátor, analytické váhy.

Chemikálie: Zředěná kyselina dusičná 1 : 1 (HNO_3), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), destilovaná voda.

Časová náročnost: 10 minut

Postup: Po proběhnutí elektrolýzy nejprve vyjmeme elektrodu z kádinky, odpojíme přívodní vodič, elektrodu opláchneme destilovanou vodou a na chvíli ponoříme do kádinky s ethanolem. Po okapání ji vložíme na hodinové sklíčko a přeneseme do sušárny. Po pěti minutách elektrodu vytáhneme, necháme vychladnout v exsikátoru a zvážíme na analytických vahách s přesností na desetinu mg. Měděný povlak po skončení experimentu odstraníme z elektrody

ponořením do roztoku kyseliny dusičné. Poté elektrodu řádně omyjeme destilovanou vodou.

Vyhodnocení:

Následujícím způsobem vypočítáme množství mědi vyloučené z roztoku za dobu t probíhající elektrolýzy:

Hmotnost sítky před elektrolýzou:	m_0
Hmotnost sítky po elektrolýze:	m_1
Množství vyloučené mědi:	$m_{\text{Cu}} = m_1 - m_0$

Pokud bychom nechali probíhat elektrolýzu několik hodin, vyloučila by se veškerá měď z roztoku na elektrodě a původně modře zabarvený elektrolyt by byl bezbarvý. Poněvadž doba elektrolýzy t byla kratší, vyloučil se z roztoku jen určitý podíl mědi. Původní celkové množství mědi v elektrolytu je dáno rovnicí

$$m_{\text{Cu,celk.}} = \frac{m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}} \cdot M_{\text{Cu}}$$

kde $m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$ je přesná hmotnost síranu měďnatého navážená na analytických vahách při přípravě roztoku. Molární hmotnost mědi je $M_{\text{Cu}} = 63,55$ g/mol a molární hmotnost síranu měďnatého $M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 249,69$ g/mol. Poměr množství vyloučené mědi m_{Cu} a původního celkového množství mědi v elektrolytu $m_{\text{Cu,celk.}}$ udává výtěžek elektrolýzy x za čas t :

$$x = \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{Cu,celk.}}} \cdot 100 (\%)$$

c) Příprava odměrného roztoku thiosíranu

V této části připravíme odměrný roztok thiosíranu sodného o přesné koncentraci, kterým budeme titrovat vyloučený jód.

Pomůcky: 100ml odměrná baňka se zátkou, nálevka, váženka, analytické váhy, lžička na chemikálie.

Chemikálie: Pentahydrát thiosíranu sodného ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), uhličitan sodný (Na_2CO_3), destilovaná voda.

❶ *Poznámka:*

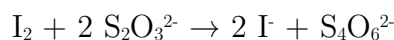
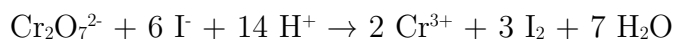
Thiosíran sodný se prodává v hydratované podobě jako pentahydrát. Protože se však ve vodném roztoku snadno rozkládá i při nepatrném okyselení, přidává se do roztoku malé množství uhličitanu sodného.

Časová náročnost: 15 minut

Postup: Na analytických vahách navážíme přesně 1,214 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a převedeme přes nálevku kvantitativně do 100ml odměrné baňky. Dále odvážíme asi 0,1 g Na_2CO_3 a přidáme jej do baňky. Roztok doplníme po rysku destilovanou vodou a zamícháme. Takto připravený roztok má koncentraci 0,05 mol/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

❶ *Poznámka:*

Standardizaci roztoku thiosíranu sodného provádíme tak, že vypočítané množství $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ na teoretickou spotřebu 15 ml thiosíranu navážíme přesně na analytických vahách, převedeme do titrační baňky a rozpustíme v přiměřeném množství destilované vody. Následně se přidá 2,5 ml H_2SO_4 o koncentraci 2 mol/l z odměrného válce a přibližně 0,5 g pevného KI. Po chvíli žlutohnědou směs titrujeme odměrným roztokem thiosíranu do slabě nažloutlého odstínu. Poté přidáme pár kapek škrobového mazu, čímž roztok zmodrá, a dotitrujeme jej do modrozeleného odstínu vzniklé chromité soli. Titraci provedeme třikrát a z naměřených spotřeb vypočítáme přesnou koncentraci odměrného roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Rovnice potřebné k výpočtu mají následující tvar (jedná se o nepřímou titraci):



d) *Určení množství vyloučeného jódu*

V této části připraveným roztokem thiosíranu o známé koncentraci ztitrujeme přesné množství odebraného elektrolytu obsahujícího jód.

Pomůcky: Byreta, stojan, držák, 3 titrační baňky, pipeta, odměrný váleček.

Chemikálie: Připravený roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ o koncentraci 0,05 mol/l, elektrolyt s vyloučeným jódem, škrobový maz, zředěná kyselina chlorovodíková 1 : 4 (HCl), destilovaná voda.

❶ *Poznámka:*

Místo kyseliny chlorovodíkové lze k okyselení použít i zředěnou kyselinu sírovou (H_2SO_4) v poměru 1 : 5.

Škrobový maz připravíme tak, že 1 g škrobu rozmícháme v 10 ml destilované vody a suspenzi vlijeme do 90 ml vroucí destilované vody.

Časová náročnost: 20 minut

Postup: Do titrační baňky odpipetujeme přesně 10,00 ml elektrolytu obsahujícího jód a zředíme asi 10 ml destilované vody. Pak do baňky přidáme 2 ml HCl (1 : 4) a titrujeme odměrným roztokem thiosíranu do světle žlutého zbarvení. Následně do baňky přikápneme několik kapek škrobového mazu a modrý roztok za intenzivního míchání opatrně dotitrujeme do odbarvení. Titraci provedeme třikrát, naměřené údaje zapisujeme do tabulky (tab. 3) a ze znalosti průměrné spotřeby titračního činidla a jeho koncentrace vypočítáme koncentraci jódu.

❶ *Poznámka:*

Škrobový maz se v přítomnosti jódu barví do modra. Jakmile veškerý jód zredukujeme thiosíranem na jodid, modré zbarvení roztoku vymizí.

Kyselinu chlorovodíkovou přidáváme do titrační baňky z toho důvodu, že reakce ve slabě kyselém prostředí probíhá přesněji.

Tab. 3: Návrh tabulky pro údaje na výpočet koncentrace I_2 v elektrolytu.

$S_2O_3^{2-}$					I_2	
$\frac{c}{\text{mol/l}}$	$\frac{V_1}{\text{ml}}$	$\frac{V_2}{\text{ml}}$	$\frac{V_3}{\text{ml}}$	$\frac{V_p}{\text{ml}}$	$\frac{V}{\text{ml}}$	$\frac{c}{\text{mol/l}}$
0,05					10,00	

Vyhodnocení:

Následujícím způsobem vypočítáme množství vyloučeného jódu z roztoku KI za dobu t probíhající elektrolýzy: průměrná spotřeba thiosíranu V_p je dána součtem jednotlivých spotřeb děleným třemi:

$$V_p = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

Přesná koncentrace roztoku thiosíranu je 0,05 mol/l.

Z celkového objemu 200,0 ml elektrolytu jsme odebrali ke každé titraci 10,00 ml roztoku jódu. Můžeme tedy vypočítat jeho koncentraci podle rovnice:



$$\frac{Vc}{1}(I_2) = \frac{V_p c}{2}(S_2O_3^{2-})$$

$$c_{I_2} = \frac{V_p c}{2}(S_2O_3^{2-}) \cdot \frac{1}{V}(I_2) = \frac{V_p \cdot 0,05 \text{ mol/l}}{2}(S_2O_3^{2-}) \cdot \frac{1}{10,00 \text{ ml}}(I_2)$$

Nyní ze známé koncentrace jódu c_{I_2} v objemu $V = 200,0$ ml elektrolytu můžeme vypočítat jeho množství m_{I_2} podle rovnice:

$$V c_{I_2} = \frac{m_{I_2}}{M_{I_2}}$$

kde $M_{I_2} = 253,81$ g/mol je molární hmotnost jódu, tedy:

$$m_{I_2} = c_{I_2} \cdot 0,2 \text{ l} \cdot 253,81 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Celkové množství jódu odpovídající množství jodidu draselného před elektrolýzou určíme podobně jako v případě mědi podle vzorce

$$m_{I_2, \text{celk.}} = \frac{m_{KI}}{2 \cdot M_{KI}} \cdot M_{I_2}$$

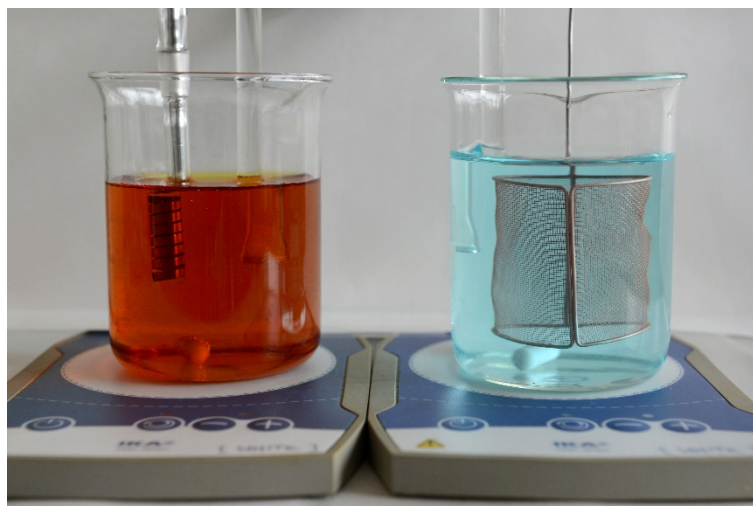
kde m_{KI} je přesná hmotnost jodidu draselného navážená na analytických vahách při přípravě roztoku, $M_{KI} = 166,002$ g/mol je jeho molární hmotnost a $M_{I_2} = 253,81$ g/mol je molární hmotnost jódu.

Poměr množství vyloučeného jódu m_{I_2} a původního celkového množství jódu v elektrolytu $m_{I_2, \text{celk.}}$ udává výtěžek elektrolýzy y za čas t :

$$y = \frac{m_{I_2}}{m_{I_2, \text{celk.}}} \cdot 100 (\%)$$

Je zřejmé, že výtěžek elektrolýzy x , vypočtený z množství vyloučené mědi, by se měl shodovat s výtěžkem y , vypočteným z množství vyloučeného jódu.

Diskuse: V první fázi experimentu jsme sledovali změny probíhající na elektrodách vlivem procházejícího stejnosměrného proudu. Z roztoku KI se vyloučil jód a elektrolyt se zbarvil do žlutohnědé barvy jako na obrázku 20, platinová síťka se pomědila (viz obr. 21) a modrý nádech roztoku téměř vymizel. Následně jsme pomocí elektrogravimetrie a titrační metody zjistili, kolik mědi a jódu se nám za čas elektrolýzy vyloučilo. Pomocí výpočtů jsme si ověřili, že výtěžek elektrolýzy je v obou případech totožný.



Obr. 20: Elektrolýza roztoků KI (vlevo) a CuSO_4 (vpravo), kádinky jsou propojeny skleněným solným můstkem.



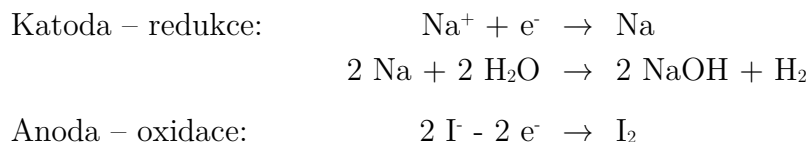
Obr. 21: Poměděná sítková platinová elektroda.

2.5 Elektrolýza roztoků NaCl a KI

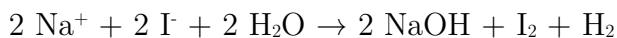
Stejně jako v předešlém experimentu budeme provádět elektrolýzu dvou rozdílných elektrolytů v samostatných kádinkách propojených solným můstkem. Nyní však nebudeme stanovovat produkty elektrolýzy, ale zaměříme se na názornost a rychlost provedení pokusu, kterým lze jednoduše demonstrovat chemické změny probíhající na elektrodách vlivem protékajícího stejnosměrného proudu.

Použijeme přitom stejné chemikálie jako u předchozích pokusů, které poskytovaly barevnou změnu již po několika sekundách spojeného obvodu: roztok NaCl v katodovém prostoru a roztok KI v prostoru anodovém. Jako elektrody nám poslouží dvě uhlíkové tyčinky, pokus je však zdokumentován s využitím spirálových platinových elektrod.

Po vložení stejnosměrného napětí na elektrody se dají do pohybu ionty Na^+ směrem k záporné katodě, kde přijmou jeden elektron. Protože pracujeme ve vodném prostředí, nebude se na elektrodě vylučovat kovový sodík, ale bude ihned reagovat za vzniku NaOH a na katodě uvidíme unikající bublinky vodíku. Hydroxidové anionty OH^- zapříčiní barevnou změnu indikátoru fenolftaleinu, který byl v původně neutrálním roztoku bezbarvý, ale v zásaditém prostředí se zbarvuje sytě fialově. Ke kladné anodě ve druhé kádince, spojené s první solným můstkem, budou putovat ionty I^- , odevzdají elektron a vyloučí se v podobě elementárního jódu I_2 . Vylučování jódu bude patrné žloutnutím elektrolytu, jehož barva později přejde v oranžovou. Na elektrodách budou probíhat následující reakce:



Souhrnná rovnice elektrolýzy bude vypadat následovně:



V tomto experimentu se přesvědčíme, že jednoduchou a barevnou elektrolýzu lze demonstrovat během pěti minut bez náročnějších pomůcek.

Pomůcky: Dvě uhlíkové elektrody, tři kádinky, solný můstek, skleněné tyčinky, lžička na chemikálie, vodiče s krokosvorkami, zdroj stejnosměrného napětí 30 V nebo baterie.

❶ *Poznámky:*

Jako elektrody můžeme použít uhlíkové tyčinky, pokus však bude fungovat i s měděnými elektrodami, které zhotovíme z obyčejného měděného drátu průřezu alespoň 1 mm. Samozřejmě je možné pokus provést i s využitím platinových elektrod.

Pokud nemáme k dispozici skleněný můstek s fritami, použijeme obyčejnou gumovou hadici, jejíž konce ucpeme polštářkem z buničiny. Vhodný vnitřní průměr hadice je alespoň 0,6 cm, podrobnější popis přípravy tohoto můstku je popsán u experimentu 1.1.1.

Místo stejnosměrného zdroje napětí lze použít i plochou 4,5V baterii, nebo lépe 9V baterii.

Chemikálie: Chlorid sodný (NaCl), jodid draselný (KI), fenolftalein, destilovaná voda.

Časová náročnost: 10 minut

Postup: Do dvou 250ml kádinek nalijeme asi 200 ml destilované vody, do jedné kádinky přisypeme půl lžičky NaCl a přikápneme asi 3 kapky fenolftaleinu, do druhé kádinky nasypeme půl lžičky KI. Skleněnou tyčinkou roztoky mícháme do rozpuštění látek. Do třetí kádinky připravíme nasycený roztok NaCl tak, že do menšího množství vody (podle objemu solného můstku) přisypáváme za stálého míchání sůl tak dlouho, až se přestane v roztoku rozpouštět. Tímto elektrolytem naplníme solný můstek. Do kádinek ponoříme elektrody a kádinky propojíme solným můstkem. Pomocí vodičů spojíme elektrody se zdrojem stejnosměrného napětí a pozorujeme barevné změny na elektrodách.

❗ *Poznámka:*

Na přesnou koncentraci roztoků v tomto pokusu není třeba brát ohled. Roztoky můžeme umístit na elektromagnetické míchačky, elektrolyt se tak bude zabarvovat rovnoměrně v celém objemu. Pokud roztoky nebudeme míchat, vzniknou kolem elektrod efektní barevné „mraky“ jako na obr. 22 vpravo.

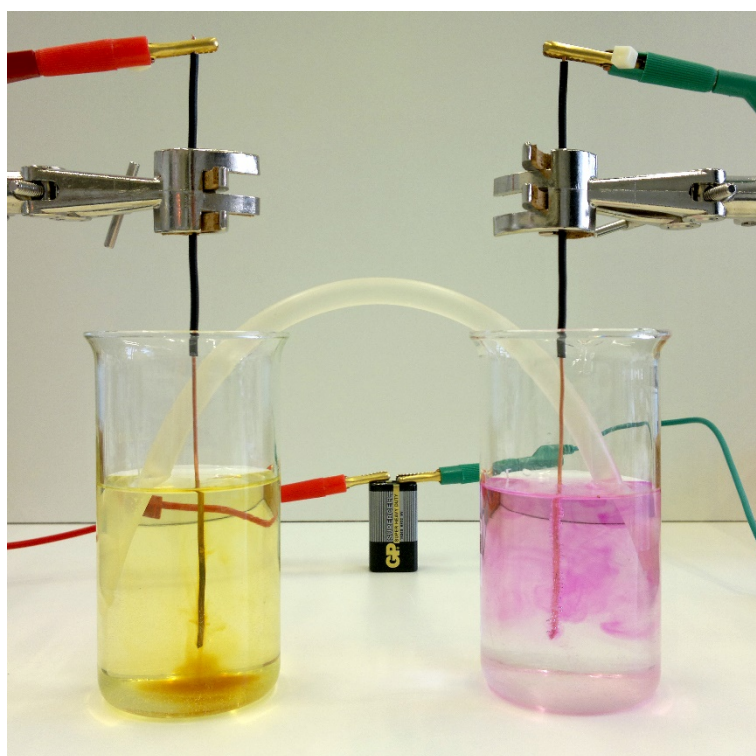
Diskuse: Po spojení obvodu pozorujeme, že okolí katody se zbarvuje fialově reakcí fenolftaleinu se vznikajícím hydroxidem sodným a na elektrodě se vylučují bublinky vodíku. Anodový roztok se barví do žluta vznikajícím jódem. Barevné změny probíhají velmi rychle, během jedné minuty jsou elektrolyty v kádinkách sytě zabarveny. Pokud použijeme jako zdroj napětí baterii, barevné změny probíhají o něco pomaleji (viz obr. 23).

☞ *Možné nezdary:*

Pokud po spojení obvodu nepozorujeme žádné barevné změny, překontrolujeme multimetrem, jestli obvodem prochází proud. Můžeme také použít koncentrovanější roztoky elektrolytů. Důležitou úlohu hraje funkční solný můstek, jehož průlinčité konce musí být průchodné. Nad fritami skleněného solného můstku se mohou vylučovat krystalky z nasyceného roztoku, takto znehodnoceným můstkem bude proud procházet velmi obtížně.



Obr. 22: Elektrolýza NaCl a KI s využitím platinových elektrod (vlevo míchající se roztok KI, vpravo roztok NaCl s barevným „mrakem“).



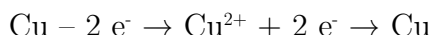
Obr. 23: Elektrolýza NaCl a KI s využitím jednoduchých pomůcek (elektrody z Cu drátu, 9V baterie).

2.6 Elektrolytické barvení kovů – galvanické pokovování

Na principu elektrolýzy je založen i následující efektní experiment. Jak jsme již zjistili z předcházejících pokusů, může se na elektrodě vylučovat čistý kov, například měděný povlak (viz experiment 2.4). Této skutečnosti využijeme

k jednoduchému obarvení libovolného kovového předmětu. Budeme k tomu potřebovat pouze měděné elektrody a hydroxid sodný (NaOH). Vhodným předmětem k pokovování je obyčejný klíč, který je předem nutné pečlivě odmastit.

Pokud do roztoku hydroxidu sodného ponoříme dvě elektrody, na které přivedeme stejnosměrný proud, začne se měděná anoda rozpouštět, její kladně nabitě ionty budou putovat k záporné katodě, kde přijmou elektrony, a vyloučí se na ní v podobě velmi tenkého měděného povlaku. Anoda tedy bude během elektrolýzy ubývat. Tento děj můžeme vyjádřit následující rovnicí:



V tomto experimentu si ukážeme postup jednoduchého pomědování klíčů. Tenká barevná vrstva se na klíči udrží podle toho, jak dobře klíč odmastíme a jak šetrně s ním budeme po pomědění zacházet.

Pomůcky: 250ml kádinka, dvě 100ml kádinky, špejle, měděné elektrody, vodiče, zdroj stejnosměrného napětí nebo baterie, lžička na chemikálie, skleněná tyčinka, klíč, houbička.

❶ *Poznámka:*

Jako měděnou elektrodu použijeme měděný drát, doporučený průřez je alespoň 1 mm. Elektrolýzou se však drát bude pomalu rozpouštět, je proto vhodnější drát většího průřezu.

Zdrojem napětí může být i plochá 4,5V baterie.

Chemikálie: Hydroxid sodný (NaOH), pentahydrát síranu měďnatého ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), glukosa, ethanol, destilovaná voda, Jar nebo jiný mycí prostředek.

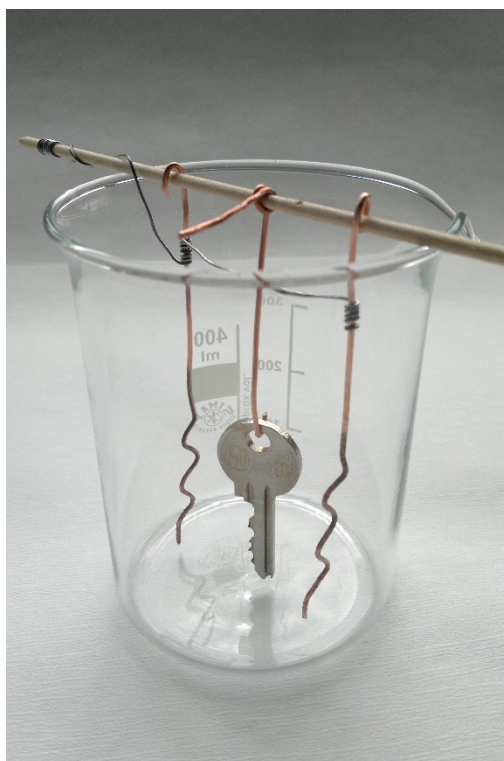
❶ *Poznámka:*

Síran měďnatý přidáváme do roztoku pro vytvoření přebytku Cu^{2+} iontů, které se budou redukcí vylučovat na katodě.

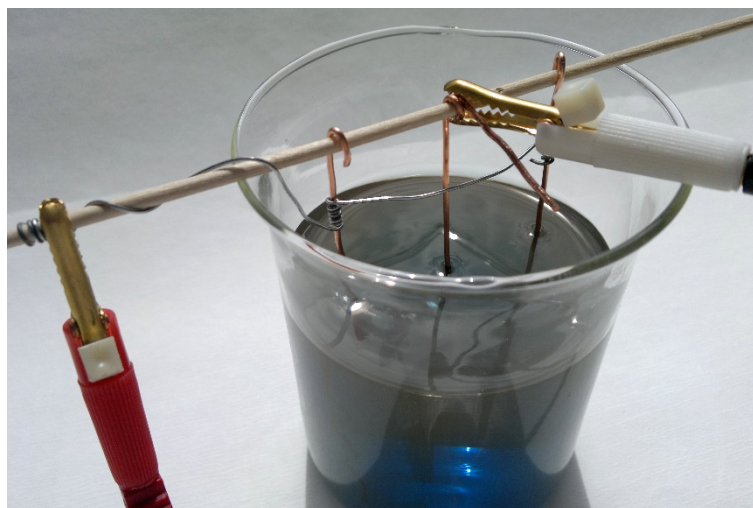
Časová náročnost: 15 minut

Postup: Obarvovaný předmět (klíč) nejprve důkladně pomocí houbičky a Jaru odmastíme, poté opláchneme destilovanou vodou a ethanolem. Do 100ml kádinky nalejeme takové množství destilované vody, aby se v ní klíč celý ponořil, přidáme asi půl lžičky hydroxidu sodného a mícháme do rozpuštění. V této odmašťovací lázni klíč necháme alespoň 10 minut ponořený. Mezitím do 250ml kádinky nalejeme 100 ml destilované vody, přisypeme půl lžičky NaOH a mícháme do rozpuštění. Ve druhé 100ml kádince si připravíme roztok síranu měďnatého s glukosou tak, že do 50 ml de-

stilované vody nasypeme čtvrt lžičky $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a půl lžičky glukosy. Po rozpuštění pomalu vlijeme roztok modré skalice za stálého míchání do roztoku hydroxidu – vznikne tmavě modrá poměďovací lázeň. Do lázně ponoříme dvě měděné elektrody stočené do spirály, které zavěsíme na špejli, a mezi ně umístíme klíč tak, aby se nedotýkal elektrod, dna ani stěn kádinky. Závěsné zařízení s párovými elektrodami si připravíme předem např. podle obrázku 24. Následně poměďovaný předmět spojíme pomocí vodičů se záporným pólem stejnosměrného zdroje napětí a měděné elektrody připojíme na pól kladný (viz obr 25). Podle hustoty protékajícího proudu se asi po pěti minutách na klíči vytvoří oranžovorůžová vrstvička mědi. Jakmile budeme s výsledkem spokojeni, klíč z lázně vytáhneme, omyjeme vodou a vyleštíme hadříkem.



Obr. 24: Závěsné zařízení s elektrodami zhotovené z měděného drátu (postranní elektrody jsou propojeny drátem a kontakt je vyveden na konec špejle pro snadné připojení vodiče).



Obr. 25: Připojení vodičů k elektrodám, které jsou ponořeny do modré poměďovací lázně.

i *Poznámka:*

Párové měděné elektrody používáme z toho důvodu, abychom klíč pomědili rovnoměrně z obou stran.

Poměďování bude fungovat i v případě, že elektrolytem bude samotný roztok hydroxidu draselného. Síran sodný s glukosou přidáváme do roztoku pro lepší výsledek pokovování.

Pokud používáme jako zdroj napětí baterii, poměďování bude trvat déle.

Diskuse: Pomocí jednoduchého postupu jsme se naučili obarvit kovový předmět. Zapojením na záporný pól stejnosměrného proudu se na něm vyloučila oranžovorůžová vrstvička mědi. Během elektrolyzy se na anodě vylučovaly bublinky kyslíku a anoda se rozpouštěla, což se projevilo ztenčením a zesvětlením elektrod. Poměděné klíče jsou na obrázku 26.

☞ Možné nezdary:

Pokud se na předmětu nevyklučuje barevná vrstvička, může být povrch předmětu špatně odmaštěný. Očistíme proto předmět důkladněji a poté jej necháme ponořený v koncentrovanější lázni hydroxidu alespoň 15 minut.

Jestliže je měděná vrstva příliš tmavá a matná, nechali jsme předmět pokovovat dlouhou dobu (viz postranní klíče na obrázku 26). Je také možné, že hustota proudu je vysoká. Nastavíme proto menší proud a dobu poměďování úměrně zkrátíme.



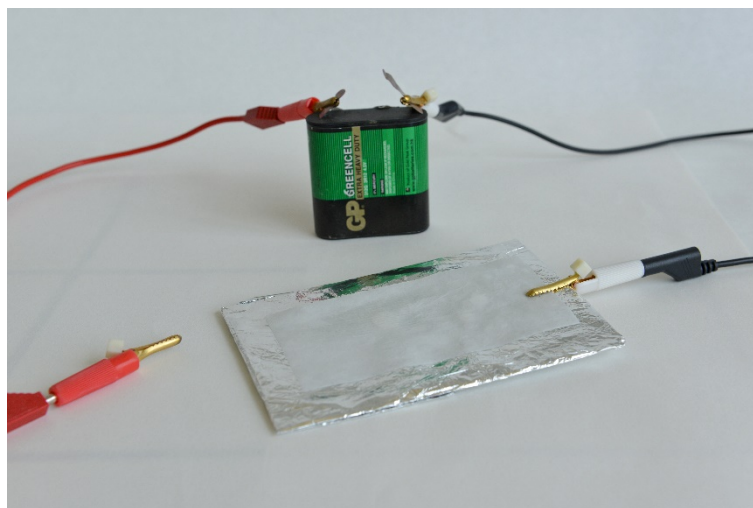
Obr. 26: Výsledek pomědování (původní klíč uprostřed).

3. Elektrografie

Elektrografie je speciální analytická metoda založená na principu elektrolyzy. O objev a rozvoj elektrografické analýzy se zasloužil A. GLAZUNOV, který ji navrhnul jako rychlou metodu reprodukce nanostruktury kovů, kvalitativního důkazu kovů ve slitinách či rychlého odlišení pochromovaného a poniklovaného materiálu. O další rozpracování této metody se zasloužil také český chemik R. JIRKOVSKÝ, který se jako první zabýval elektrografickým rozborem nerostů [17].

Elektrografie je v podstatě elektrolyza – jako katoda se používá nejčastěji hliníková destička, na kterou položíme filtrační papír navlhčený roztokem elektrolytu (KNO_3 , K_2SO_4). Anodou je analyzovaný vzorek (kov, slitina, minerál). Po zapojení stejnosměrného napětí nastává anodické rozpouštění vzorku, kationty přecházejí do roztoku na filtračním papíru a reagují s určitým analytickým činidlem charakteristickou barevnou změnou. Po přerušení proudu pak pozorujeme na filtračním papíru barevnou skvrnu, která dokazuje přítomnost určitého kationtu ve vzorku.

Elektrografie je rychlá a jednoduchá metoda analýzy – komplexní kvalitativní analýza jednoduchých elektricky vodivých vzorků trvá jen několik sekund, složitější pak pár minut. Na analýzu stačí nepatrné množství vzorku, odpadá jeho složitá příprava, neboť zdlouhavé práškování a rozpouštění není potřeba. Elektrografie se v praxi používá nejčastěji na důkaz přítomnosti nejznámějších kovů (Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Sn, Pb, Al, Sb, Cr), při rozboru elektricky vodivých nerostů, slitin, starých mincí či rozličných kovových uměleckých předmětů apod. Provádí se na tzv. elektrografu (viz obr. 27).



Obr. 27: Elektrograf (černý záporný pól baterie je spojený s vodivou destičkou, do červéné svorky vkládáme analyzovaný vzorek).

Tab. 4: Průběh kvalitativních reakcí nejčastějších kovových iontů (převzato z [14]).

Dokazovaný iont	Činidlo	Produkt reakce	Prostředí
Fe^{3+}	5% $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ Berlínská modř	-
Cu^{2+}	5% $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Hatchettova hněd	-
Ag^+	5% K_2CrO_4	Ag_2CrO_4 Červenohnědá	-
Pb^{2+}	10% KI	PbI_2 Žlutá	-
Cr^{6+}	5% H_2O_2	Modrofialový peroxokomplex $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$, který se rozkládá na zelenou chromitou sůl	Slabě kyselé, přidat kapku 0,1M-HCl a pak H_2O_2
Ni^{2+}	1% dimethylglyoxim v ethanolu	Růžovočervený komplex bis(dimethylglyoximáto)nikelnatý	Slabě alkalické, přidat kapku 2,5% NH_4OH
Al^{3+}	1% alizarin v ethanolu	Červený dimethylglyoxim nikelnatý	Alkalické, přidat kapku 2,5% NH_4OH

Tabulka 4 shrnuje specifická činidla používaná k důkazu příslušných iontů s barvou vzniklého produktu. Jako elektrolyt se ve všech případech používá 5% roztok KNO_3 .

V tomto experimentu se seznámíme s principem elektrografie a vyzkoušíme si několik barevných reakcí různých kovů.

Pomůcky: Plastová destička formátu A6, hliníková fólie (alobal), filtrační papír, nůžky, Pasteurovy pipety, stanovované vzorky kovů, plochá 4,5V baterie, vodiče s krokosvorkami.

Chemikálie: Roztoky činidel (podle tab. 4), 5% dusičnan draselný (KNO_3), 2,5% amoniak (NH_4OH), kyselina chlorovodíková o koncentraci 0,1 mol/l (HCl), destilovaná voda.

❗ *Poznámka:*

Roztoky činidel pro specifické reakce kationtů si připravíme předem. Většinou se jedná o 5% roztoky látek toxických, žíravých nebo jinak nebezpečných, proto s nimi pracujeme opatrně a používáme ochranné pomůcky.

Časová náročnost: 5 minut/1 analýza

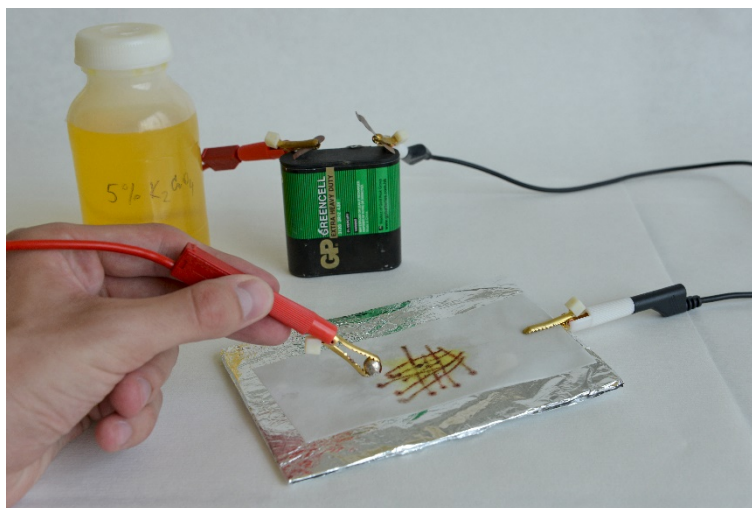
Postup: Plastovou destičku formátu A6 obalíme hliníkovou folií a vytvoříme tak vodivou podložku, na kterou položíme obdélník filtračního papíru navlhčený 5% roztokem KNO_3 . Destičku připojíme pomocí vodiče a krokosvorky k zápornému pólu baterie, anodou je přímo analyzovaný kovový vzorek položený na filtračním papíře s elektrolytem, který taktéž uchytíme do krokosvorky. Na papír kápneme pomocí Pasteurovy pipety příslušné činidlo, přiložíme kovovou anodu a několik sekund vyčkáme, až dojde k rozpouštění a zreagování potřebného množství vzorku s činidlem za vzniku barevné skvrny.

❗ *Poznámka:*

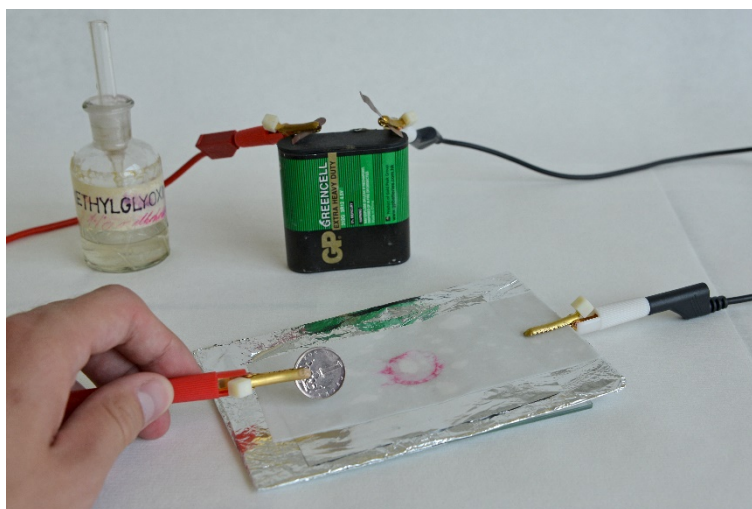
Nanesení specifického činidla můžeme provést buď před přiložením anody na filtrační papír, nebo jím lze přímo nahradit elektrolyt. Můžeme také provést anodické rozpouštění vzorku bez přítomnosti činidla, které přikápneme až po určité době expozice analyzovaného vzorku.

Další variantou provedení tohoto pokusu je „psaní pomocí barevných kovů“, kterou zrealizujeme tak, že celý filtrační papír pokryjeme rovnoměrně specifickým činidlem a vzorkem píšeme po papíru jako tužkou. Rozpouštějící se vzorek za sebou zanechává barevnou stopu.

Diskuse: Pomocí specifických reakcí činidel jsme prokázali přítomnost určitých kovů ve vzorku anodickým rozpouštěním na vodivé podložce (viz obr 28 a 29). Přesvědčili jsme se, že je tato analýza snadná a velmi rychlá. Nejvíce času zabere příprava samotných specifických činidel potřebných k analýze.



Obr. 28: Důkaz stříbrných iontů reakcí s chromanem draselným (K_2CrO_4), vzniká hnědá skvrna.



Obr. 29: Důkaz nikelnatých iontů reakcí s dimethylglyoximem v amoniakálním prostředí, vzniká růžová skvrna.

☞ *Možné nezdary:*

Pokud nevidíme po několika sekundách barevnou skvrnu na filtračním papíře, překontrolujeme vodivé spojení celého obvodu. Může se stát, že krokosvorka nebude dobře doléhat na podložku, nebo je papír málo navlhčen elektrolytem. Zkontrolujeme také správnost použitého činidla, které specificky reaguje pouze s jedním daným iontem.

bor rozřežeme v rovině elektrod. V okolí anody se utvořila modrá skvrna od vyloučeného jódu, který zbarvil škrob. Na katodě vznikl KOH, jehož přítomnost prokážeme kapkou fenolftaleinu.

Diskuse: Tímto jednoduchým pokusem jsme se přesvědčili, že ionty se pohybují v elektrolytu podle svého náboje k příslušným elektrodám. Okolí katody se po kapce fenolftaleinu zbarvilo fialově, okolí anody bylo modré hned po rozřezání brambory, což lze vidět na obr. 30.



Obr. 30: Barevné důkazy iontů na bramboře (světle modře I_2 , fialově OH^-).

☞ *Možné nezdary:*

Pokud po rozkrojení brambory nepozorujeme modré zbarvení v okolí anody, ukončili jsme elektrolýzu příliš brzo. Při dalším pokusu proto vyčkáme déle, popř. nastavíme vyšší napětí a použijeme koncentrovanější roztok KI.

4.2 Pohyblivost $KMnO_4$ na křídě

Dalším experimentem, pomocí něhož lze jednoduše prokázat pohyb iontů v elektrickém poli, je demonstrace na školní křídě. Tu předem necháme nasáknout elektrolytem, jehož barevný kationt nebo aniont se dá po vložení stejnosměrného eklektického pole do pohybu a za určitou dobu se nahromadí pod jednou z elektrod.

V tomto experimentu se přesvědčíme o pohyblivosti fialového manganistanového aniontu MnO_4^- na kousku křídě.

Pomůcky: Křída, uhlíkové elektrody, kádinka, kleště, filtrační papír, vodiče s krokosvorkami, zdroj stejnosměrného napětí 30 V.

❶ *Poznámka:*

Uhlíkové elektrody získáme z ploché 4,5V baterie. Tyčinky z uhlíku vložíme do krokosvorek a přiložíme na povrch křídly.

Chemikálie: Manganistan draselný (KMnO_4), destilovaná voda.

❶ *Poznámka:*

K pokusu si připravíme roztok manganistanu draselného o minimální koncentraci 0,1 mol/l tak, že v 50 ml destilované vody rozpustíme 0,8 g KMnO_4 . Čím koncentrovanější roztok použijeme, tím lépe bude barevný výsledek patrný.

Pokus můžeme předvést také s roztoky oranžového dichromanu draselného ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) nebo modrého síranu měďnatého (CuSO_4) o vyšších koncentracích.

Časová náročnost: 15 minut

Postup: Do kádinky nalijeme tolik připraveného roztoku KMnO_4 (konc. 0,1 mol/l), abychom ponořili celý kousek křídly pod hladinu. Křídly necháme v roztoku alespoň 10 minut, aby dostatečně nasákla barevným roztokem, poté ji vytáhneme a položíme na filtrační papír. Okapanou křídly přesuneme na nevodivou podložku a přiložíme na ni uhlíkové elektrody spojené se zdrojem napětí alespoň 15 V. Elektrody přikládáme na jednu stranu křídly asi 2 cm od sebe. Účinkem elektrického proudu nastane pohyb fialových aniontů MnO_4^- směrem k anodě, což se projeví charakteristickým zbarvením křídly pod elektrodou. Naopak pod katodou se křídly odbarvuje, pozorujeme tak dvě odlišné skvrny.

❶ *Poznámka*

Elektrody můžeme přiložit také ke koncům křídly, pohyb aniontu však bude daleko pomalejší.

Diskuse: Tímto jednoduchým pokusem jsme se přesvědčili, že po vložení stejnosměrného napětí se manganistanové anionty nahromadily pod anodou a vytvořily tmavě fialovou skvrnu. Prostor katody se úplně odbarvil, což můžeme vidět na obr. 31.

☞ *Možné nezdary:*

Pokud se barevné skvrny na křídě nevytvářejí, zkusíme na zdroji nastavit co největší možné napětí. Je také možné, že je křídly nedostatečně nasáklá elektrolytem.



Obr. 31: Důkaz pohyblivosti manganistanových aniontů.

4.3 Pohyblivost iontů na filtračním papíře

Elektroforéza se využívá jako oddělovací metoda založená na odlišné pohyblivosti různých iontů a molekul v roztoku mezi elektrodami s příslušným napětím. V laboratorní praxi se dříve často uplatňovala elektroforéza na papíře. Na startovací čáru se nanesly zkoumané vzorky a elektrickým proudem došlo k jejich rozdělení podle příslušné elektroforetické pohyblivosti.

V tomto experimentu si vyzkoušíme elektroforézu na papíře. Nebudeme oddělovat látky s odlišnou pohyblivostí, ale zaměříme se na názornost a přesvědčíme se o pohyblivosti barevného iontu, jehož pohyb je pozorovatelný bez nutnosti detekce dalšími činidly. Použijeme proto fialový manganistan draselný.

Pomůcky: Dvě nízké nádoby, plíškové elektrody, skleněná destička, kádinky, skleněné tyčinky, filtrační papír, nůžky, bavlněný provázek, vodiče s krokosvorkami, zdroj stejnosměrného napětí 30 V.

❶ *Poznámka:*

Místo nízké nádoby můžeme použít např. dvě třecí misky. Vysoké kádinky se k tomuto pokusu nehodí.

Jako elektrody se osvědčily pásky hliníkové fólie, které jsou ohebné a dobře tvarovatelné.

Chemikálie: Dusičnan draselný (KNO_3), manganistan draselný (KMnO_4), destilovaná voda.

❶ *Poznámka:*

Z dusičnanu draselného připravíme nasycený roztok, který použijeme jako elektrolyt do zásobovacích nádobek a k ovlhčení filtračního papíru.

Postup: Do dvou nižších nádobek vložíme plíškové elektrody a jejich kontakt vyvedeme ven přes okraje nádobky, kde je spojíme krokosvorkou pomocí vodiče se zdrojem stejnosměrného napětí. Nádobky propojíme skleněnou destičkou, která mezi nimi vytvoří můstek jako na obr. 32. Na můstek následně položíme pásek filtračního papíru tak, aby jeho konce přecházely do nádobek, které naplníme nasyceným roztokem elektrolytu. Stejným roztokem navlhčíme i můstek a dbáme na to, aby byl filtrační papír napnutý, rovnoměrně navlhčený a netvořily se pod ním bubliny vzduchu. Po zapnutí zdroje napětí položíme přes filtrační papír knot (bavlněný provázek) smočený v roztoku KMnO_4 . Postupující fialový aniont MnO_4^- sledujeme v podobě čáry, která se pohybuje směrem k anodě. Abychom zabránili vypařování elektrolytu, je vhodné můstek přikrýt druhou skleněnou destičkou. Za několik minut se čára od svého startu posune na papíře do určité vzdálenosti.

❗ *Poznámky:*

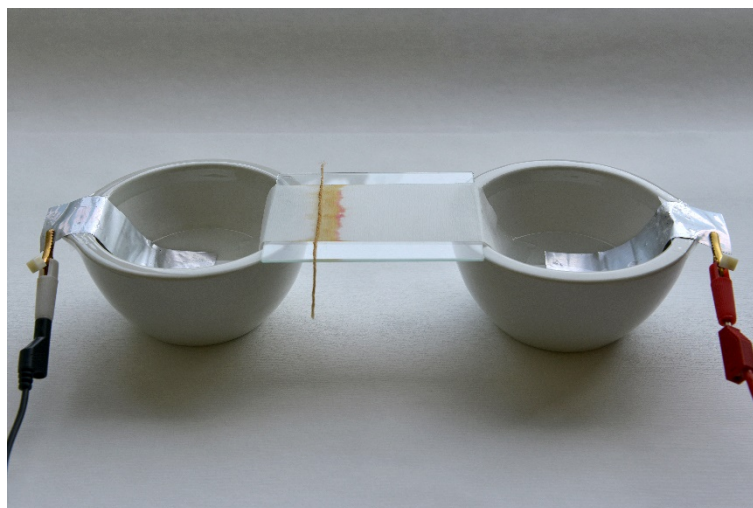
Napětí zdroje volíme takové, aby se filtrační papír nadměrně nezahříval procházejícím proudem. Nemělo by být však příliš nízké, aby elektroforéza netrvala dlouho a aby nenastala difuze, která by průběh pokusu rušila. Při realizaci pokusu jsem zjistil, že obvodem protéká velmi malý proud, nastavil jsem proto napětí na 30 V a i tak elektroforéza probíhala poměrně pomalu.

Diskuse: Během 30 minut elektroforézy se čára manganistanu posune do vzdálenosti cca 1,5 cm od startu. Z obrázku 32 je patrné, že barevná plocha se pohybuje pouze jedním směrem k anodě. Malé zabarvení na opačnou stranu provázku je způsobeno difuzí manganistanu filtračním papírem.

☞ *Možné nezdary:*

Pokud povrch filtračního papíru rychle vysychá, použijeme ještě jednu skleněnou destičku a filtrační papír přikryjeme. Papír musí být stále dobře navlhčený, aby neklesala jeho vodivost.

Jestliže je elektroforéza velmi pomalá, nastavíme co nejvyšší napětí a překontrolujeme velikost protékajícího proudu. Je možné, že roztok elektrolytu je málo vodivý, proto používáme vždy roztok nasycený. Je potřeba si uvědomit, že papírová elektroforéza trvá delší dobu, posun barevného čela je proto viditelný až po několika minutách.

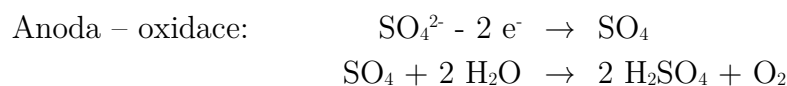
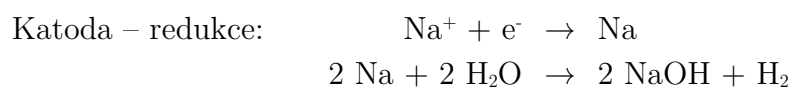


Obr. 32: Uspořádání papírové elektroforézy a důkaz pohyblivosti MnO_4^- (anoda vpravo).

4.4 Pohyblivost OH^- iontů při elektrolýze roztoku Na_2SO_4

Pohyblivost iontů můžeme demonstrovat také v U-trubici. U tohoto experimentu v podstatě provedeme elektrolýzu vodného roztoku Na_2SO_4 stejným postupem jako u pokusu 2.3, ale nyní budeme sledovat elektroforetickou pohyblivost sekundárně vzniklého hydroxidového aniontu na katodě.

Při vložení stejnosměrného napětí na elektrody ponořené do roztoku síranu sodného dojde k pohybu kationtů směrem ke katodě a aniontů směrem k anodě. Na katodě se bude vylučovat plynný vodík a jako sekundární produkt vzniká hydroxid sodný. Na anodě se vylučují bublinky kyslíku a v roztoku vzniká kyselina sírová.



Souhrnná reakce elektrolýzy je následující:



Pokud do elektrolytu přidáme před elektrolýzou pár kapek fenolftaleinu, bude vznikající hydroxid sodný na katodě jasně patrný svým intenzivně fialovým zabarvením. Sekundárně vzniklé OH^- ionty se dají do pohybu vlivem stejnosměrného napětí směrem k anodě, což budeme pozorovat posunujícím se čelem barevné plochy. Jakmile se hydroxid dostane za polovinu U-trubice, začne se mísit se sekundárně vzniklou kyselinou sírovou a dojde k neutralizaci – barevné čelo

se zastaví a dál se nepohybuje. Můžeme pozorovat odbarvující se plochu elektrolytického rozhraní. Pokud elektrody přepólujeme, pohyb barevné plochy bude opačný.

V tomto experimentu provedeme elektrolýzu Na_2SO_4 a sekundárně vzniklý hydroxidový aniont obarvíme pomocí fenolftaleinu. Budeme tak moci sledovat jeho pohyb ke kladnému pólu zdroje napětí.

Pomůcky: U-trubice s postranními zábrusovými vývody, uhlíkové elektrody, pryžové zátky s otvorem, kádinka, skleněná tyčinka, stojan, držák, vodiče s krokosvorkami, zdroj stejnosměrného napětí 30 V.

❶ *Poznámka:*

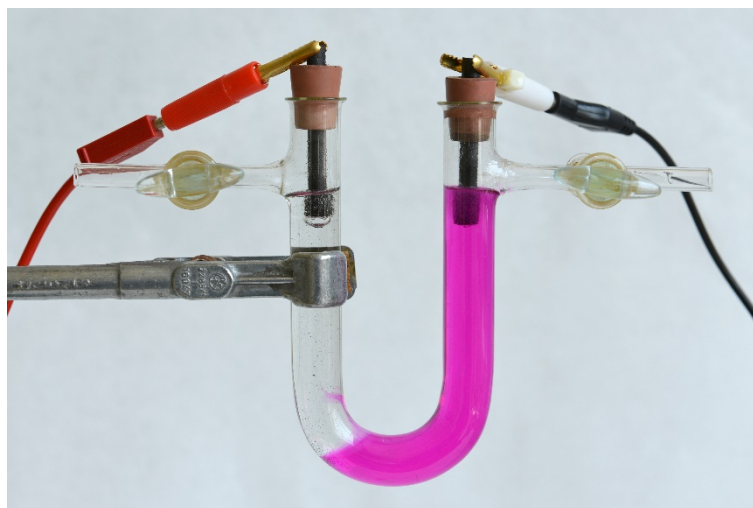
Uhlíkové elektrody získáme rozebráním ploché 4,5V baterie. Elektrody umístíme do otvorů pryžových zátek, které budou sloužit jako uzávěry U-trubice. Vzniklé plyny budou unikat otevřenými postranními vývody ven.

Chemikálie: Síran sodný (Na_2SO_4), fenolftalein, destilovaná voda.

Časová náročnost: 20 minut

Postup: Do kádinky nalijeme 50 ml destilované vody a přidáme asi půl lžičky síranu sodného. Roztok mícháme do rozpuštění látek, přidáme 3–4 kapky fenolftaleinu a pak jej přelijeme do U-trubice upevněné ke stojanu tak vysoko, aby hladina sahala pod boční vývody. Ramena trubice uzavřeme zátkami tak, aby elektrody byly ponořeny alespoň 1 cm v elektrolytu, a otevřeme kohouty postranních vývodů. Na elektrody přivedeme pomocí vodičů stejnosměrné napětí 20 V a sledujeme, jak v okolí katody indikátor barví vznikající OH^- ionty. Během elektrolýzy se barevná plocha posouvá směrem k anodě.

Diskuse: Pomocí elektrolýzy jsme v U-trubici připravili hydroxidové anionty, které zabarvily fenolftalein do fialové barvy. Tato barevná plocha se dala do pohybu směrem k anodě a za polovinou U-trubice se zastavila, což lze vidět na obr. 33. Po přepólování byl pohyb barevné plochy opačný. Na elektrodách vznikaly bublinky kyslíku a vodíku.



Obr. 33: Pohyb fenolftaleinem obarveného hydroxidového aniontu směrem k anodě (zprava doleva).

☞ *Možné nezdary:*

Pokud se barevné rozhraní pohybuje U-trubicí příliš pomalu, zvýšíme napětí zdroje. Mělo by být patrné, že se barevná skvrna neposouvá vlivem difuze.

Slovo závěrem

Tato bakalářská práce představuje ucelený text, který se věnuje vybrané problematice z elektrochemie. Mou snahou bylo inovovat a detailněji popsat několik experimentů, které budou přímo použitelné ve výuce nebo praktickém cvičení z chemie či fyziky. Těmto pokusům předchází část teoretická, jež má za úkol objasnit fyzikální jevy a chemické pochody.

Byl bych rád, kdyby se práce stala užitečným materiálem, nebo alespoň inspirací pro praktickou výuku. Natočená videa demonstrují průběh nebo výsledek experimentů, lze je tedy využít přímo ve výuce, jakožto zpestření výkladu. Náзорných příkladů není nikdy dost, proto si myslím, že minimální alternativou provedeného pokusu je alespoň jeho zhlédnutí v elektronické podobě. K tomuto účelu slouží i portál *pokusy.upol.cz*, který obsahuje celou řadu experimentů z fyziky. V dnešní době má tato elektronická forma vzdělávání značný potenciál a přínos hlavně kvůli její snadné dostupnosti, kdy nám stačí pouze přístup k internetu a chuť naučit se něco nového.

Použitá literatura

- [1] ČÍHALÍK, J.: *Potenciometrie*. 1. vyd. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1961.
- [2] Department of the History of Science, Harvard University: *Grenet battery cell* [online]. 2013 [cit. 2013-07-14]. Dostupné na: http://dssmhi1.fas.harvard.edu/eMuseumMedia/eMuseumreviews/C001165_pro.jpg.
- [3] DiLUCIANO, M.: *Grenet cell* [online]. 2012 [cit. 2013-07-14]. Dostupné na: <http://grenetcell.com/Home.html>.
- [4] DVOŘÁK, J., KORYTA, J., BOHÁČKOVÁ, V.: *Elektrochemie*. 1. vyd. Praha: Academia, 1966. ISBN 21-150-66.
- [5] FISCHER, O. a kol.: *Fyzikální chemie II*. 1. vyd. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1984.
- [6] Gentauro: Vertical Electrophoresis: OmniPAGE Vertical Electrophoresis [online]. Last mod. 2009-07-15 [cit. 2013-07-19]. Dostupné na: <http://www.gentauro.com/omnipage.htm>.
- [7] KALOUS, V.: *Základy fyzikálně chemických metod*. 2. přeprac. a dopl. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1975. ISBN 04-603-75.
- [8] Laboratory for Energy and Microsystems Innovation: *Electrokinetics: Schematic of the electrical double layer* [online]. 2009 [cit. 2013-07-16]. Dostupné na: http://web.mit.edu/lemi/rsc_electrokinetics.html.
- [9] LEPIL, O., ŠEDIVÝ, P.: *Fyzika pro gymnázia: Elektřina a magnetismus*. Dotisk 6. vyd. Praha: Prometheus, 2010. ISBN 978-80-7196-385-1.
- [10] MAREČEK, A., HONZA, J.: *Chemie pro čtyřletá gymnázia: 2. díl*. 3. přeprac. vyd. Olomouc: Nakladatelství Olomouc, s. r. o., 2005. ISBN 80-7182-141-1.
- [11] MICHALEC, Č. a kol.: *Elektroforesa na papíře a v jiných nosičích*. 1. vyd. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1959.
- [12] MIKULČÁK, J. a kol.: *Matematické, fyzikální a chemické tabulky pro střední školy*. Dotisk 3. vyd. Praha: Prometheus, 2006. ISBN 80-85849-84-4.
- [13] MOLLIN, J.: *Fyzikální chemie II*. 1. vyd. Olomouc: Rektorát Univerzity Palackého, 1981.

- [14] MÜLLER, L., SKOPALOVÁ, J., SOUČKOVÁ, J.: *Chemické workshopy: Metodické materiály*. 1. vyd. Šumperk: Trifox, s. r. o., 2008. ISBN 978-80-904309-0-7.
- [15] NEVĚČNÁ, T. a kol.: *Cvičení z fyzikální chemie I*. 1. vyd. Olomouc: Vydavatelství Univerzity Palackého, 1996. ISBN 80-7067-645-0.
- [16] PASTEJŘÍK, J.: *Přírodovědecká experimentální technika: Díl II. Fyzikální experimentální technika s metodickými poznámkami*. 1. vyd. Praha: Nová škola, 1935.
- [17] SMÍK, L., ILKOVIČ, I., MERVA, L.: *Školské pokusy z elektrochemie*. 1. vyd. Bratislava: Slovenské pedagogické nakladateľstvo, 1974. ISBN 67-237-74.
- [18] SVOBODA, E. a kol.: *Přehled středoškolské fyziky*. Dotisk 6. vyd. Praha: Prometheus, 2005. ISBN 80-7196-116-7.
- [19] ZÁHEJSKÝ, J.: *Elektřina a magnetismus*. 1. vyd. Olomouc: Vydavatelství Univerzity Palackého, 2002. ISBN 80-244-0482-6.

Přílohy

1. Seznam natočených pokusů na DVD

- Daniellova baterie
- Grenetův článek
- Olověný akumulátor
- Elektrolýza vody
- Elektrolýza roztoku NaCl
- Elektrolýza roztoku Na₂SO₄
- Elektrolýza roztoků KI a CuSO₄
- Elektrolýza roztoků NaCl a KI
- Elektrografie:
 - Důkaz stříbra
 - Důkaz hliníku
 - Důkaz mědi
 - Důkaz niklu
 - Důkaz olova
- Pohyblivost KI na bramboře
- Pohyblivost KMnO₄ na křídě
- Pohyblivost KMnO₄ na filtračním papíře
- Pohyblivost OH⁻ iontů při elektrolýze roztoku Na₂SO₄