

Seriál: Elektrochemie 1 – úvod, reakce a elektrolýza

Milí řešitelé FYKOSu, vítajte u seriálu k 38. ročníku. Jako každý ročník vyjde v každé sérii jeden díl našeho seriálu, který by měl rozšířit nebo doplnit vaše znalosti daného tématu a bude poskytovat základní informace pro řešení poslední (seriálové) úlohy každé série. Nenechte se odradit délkou a obsahem prvního dílu, ostatní totiž budou kratší a s více fyzikálním pozadím. Tématem letošního ročníku byla zvolena *elektrochemie*¹ Možná vám přijde, že by se toto téma hodilo spíše do jiného semináře, ukážeme si ale, že opak je pravdou. V průběhu ročníku se setkáme s mnoha oblastmi fyziky, od termodynamiky přes střídavé obvody až po hydrodynamiku. Třeba jste si představovali seriál na kvantovou gravitaci nebo černé díry, teorii relativity nebo nějaké podobné téma, které si lidé představí pod pojmem fyzika. Ale nakonec, víte, jak to je. Chemie je jen (trošku) složitější fyzika, biologie je jen (trošku) složitější chemie. . .

Ačkoli je toto téma při výuce fyziky na středních školách nebo v základních obecných kurzech fyziky na vysokých školách spíše na okraji výkladu, je znalost elektrochemie pro naši současnou i budoucí společnost extrémně důležitá, protože hraje klíčovou roli v mnoha moderních technologiích a každodenních aplikacích.

Elektrochemické principy a zařízení jsou všudypřítomné. Baterie v našich mobilních telefonech, hodinkách, sluchátkách a dalších elektronických přístrojích jsou založeny na elektrochemických procesech. V průmyslu se elektrochemie využívá pro elektrolytické pokovování, výrobu chemických látek a mnoha dalších aplikací.

Dalším z příkladů využití elektrochemie je její klíčová role v obnovitelné energetice. Elektrochemické procesy jsou základem pro technologie využívající obnovitelné zdroje energie, jako jsou palivové články², solární panely a baterie. Tyto technologie umožňují udržitelnou výrobu a ukládání energie, což je nezbytné pro budoucí energetickou bezpečnost. Vývoj a zlepšování baterií, jako jsou lithium-iontové baterie, je zásadní pro rozvoj elektromobilů, které představují ekologickou alternativu k tradičním automobilům s vnitřním spalováním.

V oblasti životního prostředí a udržitelnosti hraje elektrochemie rovněž nezastupitelnou roli. Kromě již zmíněné udržitelné energetiky jsou elektrochemické procesy využívány například k odstraňování znečišťujících látek z vody, což je klíčové pro zajištění čisté pitné vody a ochranu životního prostředí.

Elektrochemie také výrazně přispívá k pokroku v materiálových vědách. Elektrochemické metody umožňují výrobu a úpravu struktur, které mají unikátní vlastnosti a široké využití v průmyslu a medicíně. Další významnou oblastí je ochrana kovových materiálů před korozí, což má obrovský význam pro stavebnictví, dopravu a energetiku. Tímto způsobem elektrochemie přispívá k prodloužení životnosti materiálů a snížení nákladů na jejich údržbu.

¹ Autor seriálu studuje magisterský program na Katedře fyziky povrchů a plazmatu na MFF UK. Ve své diplomové práci se zabývá právě elektrochemií, konkrétně vývojem elektrolyzérů vody s protonově vodivou membránou.

² Palivový článek slouží na elektrochemickou přeměnu reaktantů, např. vodíku a kyslíku, na produkty, např. vodu, za zisku elektrické energie. Na rozdíl od baterií je do něj palivo dodáváno zvnějšku a produkty jsou odváděny. Může proto fungovat nepřetržitě.

Elektrochemie spojuje poznatky z fyziky, chemie, materiálových věd a inženýrství, což podporuje interdisciplinární přístup k řešení komplexních problémů. Tímto způsobem podporuje elektrochemie inovace a vývoj nových technologií. Není proto divu, že při naší cestě potkáme hned několik držitelů Nobelovy ceny.

Ve zbytku tohoto dílu si představíme důležité pojmy a podíváme se na elektrochemické reakce a elektrolýzu. V příštím díle si popíšeme termodynamiku elektrochemických cel, ve třetím se pak podíváme na jejich dynamiku. Ve druhé půlce ročníku se pak přesuneme ke konkrétnějším jevům doprovázejícím elektrochemii a podíváme se na některé výzkumné metody. Cestu si budeme prokládat důležitými příklady z praxe a jinými zajímavými informacemi.

Expozice pojmů

Abychom se mohli vrhnout do rozplétání tajů našeho tématu, potřebujeme si na začátek vysvětlit či osvěžit několik pojmů, které budeme dále hojně používat. Nějaké výrazy snad budou intuitivní, u jiných může trvat trochu déle, než si zvykneme na jejich přesný význam.

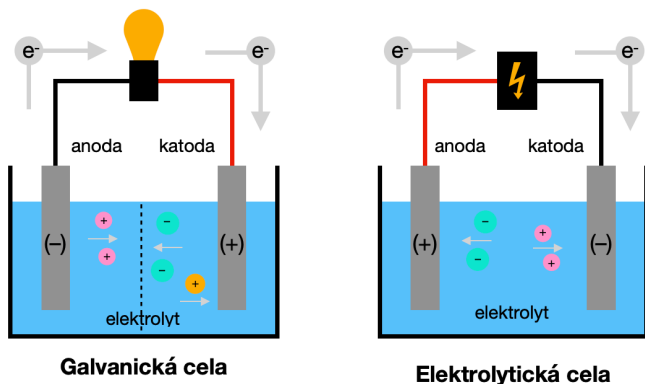
Elektrochemie je odvětví fyzikální chemie, které se zabývá jevy kombinující přenos elektrického náboje a změnu chemického složení. V užším smyslu slova pak pomocí elektrochemie popisujeme procesy, kdy pomocí elektrického proudu nebo napětí dokážeme řídit chemické reakce, nebo naopak z chemických reakcí získáváme elektrickou energii.

Elektrochemická reakce je chemická reakce, která zahrnuje transport elektronů mezi *reaktanty* (jednotlivé částice před reakcí) a *produkty* (to, co nám v reakci vzniká), ne však přímo, jako je tomu obecně u chemických reakcí, ale přes vodivý obvod a přes rozhraní roztoku a elektrod. Právě pomocí vnějšího obvodu můžeme do systému dodávat elektrickou energii, nebo ji naopak čerpat. Stejně jako u všech ostatních chemických reakcí platí i zde *zákon zachování hmoty* – v reakci se nemění počet atomů jednotlivých prvků, pouze chemické vazby mezi nimi.

Jestliže reaktant při elektrochemické reakci získává elektron, říkáme této reakci *redukce* a že daná látka je redukována. Naopak, pokud reaktant elektron ztrácí, říkáme dané reakci *oxidace* a že daná látka je oxidována. Tyto pojmy jsou důležité, je potřeba si je zapamatovat a trochu zažít, což si vyzkoušíte v jedné ze seriálových úloh. Abychom si trochu ušetřili práci, uvedeme si zde mnemotechnickou pomůcku z angličtiny. Slovní spojení *oil rig* označuje ropnou plošinu pro těžbu této suroviny v moři. Zároveň je to ale i zkratka pro věty *Oxidation Is Loss*, tedy *oxidace je ztráta (elektronů)*, zatímco *Reduction Is Gain* znamená *redukce je zisk (elektronů)*³. V dané elektrochemické reakci se vždy musí alespoň jeden reaktant oxidovat a alespoň jeden redukovat, aby byl zachován celkový náboj před a po reakci.

Elektrolyt je látka, která umožňuje přenos náboje pomocí transportu iontů, ale nikoli elektronů. *Ionty* jsou atomy nebo molekuly, které mají elektrický náboj, ať už kladný (chybí jim v jejich elektronových obalech jeden nebo více elektronů), nebo záporný (elektrony přebývají). Ionty reagují na přítomnost elektrického pole a mohou se v elektrolytu pohybovat k *elektrodám*. Elektrody jsou vodivé (zejména kovové) předměty v kontaktu s elektrolytem. Ionty mohou při kontaktu s elektrodami získat nebo ztratit náboj přenosem elektronu přes povrch elektrody. Elektrody jsou vodivě spojeny s vnějším obvodem. Základní představou elektrolytu může být voda, ve které je rozpuštěna kuchyňská sůl (chlorid sodný – NaCl). Rozpuštění zde znamená, že dříve pevné krystalky soli se rozdělí na jednotlivé ionty – Na^+ a Cl^- . Jednotlivé atomy sodíku

³Slovo oxidace pochází od slova oxid, což je sloučenina obsahující kyslík. Tento prvek má vysokou *elektro-negativitu*, tedy velmi silně přitahuje elektrony ostatních atomů v molekule. Tyto atomy ztrácejí elektrony, jsou tedy oxidovány. Pojem oxidace je však obecný, označuje ztrátu elektronu bez ohledu na to, jestli je v dané látce kyslík vůbec přítomný.



Obr. 1: Elektrochemické cely – galvanická a elektrolytická.

a chloru jsou nabitě a reagují tak na elektrické pole. Kladné ionty směřují k záporné elektrodě a naopak. Elektrolyt ovšem nemusí být pouze kapalný, existují i pevné elektrolyty, ve kterých se mohou pohybovat ionty, jak si ukážeme později.

Když tedy ionty s jedním nábojem směřují k jedné elektrodě a ty s opačným nábojem k té druhé, dochází na obou elektrodách ke změně náboje těchto iontů. Elektroda, u které jsou ionty oxidovány (tedy ztrácí elektrony), se nazývá *anoda*.⁴ Naopak elektroda, u níž ionty získávají elektrony (redukují se), se nazývá *katoda*. Elektrony tedy putují vždy z anody na katodu a to již zmiňovaným vnějším obvodem. Opět si uvedeme pomůcku z angličtiny, tentokrát se zvířátky. *Red Cat* znamená *Červená Kočka*, ale také je to zkratka pro slova *reduction* (redukce) a *cathode* (katoda). Naopak *an Ox* je anglický výraz pro vola, zároveň ale také zkratka pro *anode* (anoda) a *oxidation* (oxidace).

Pozor, v elektrochemii je název elektrody určen pouze procesem, který na ní probíhá, nikoliv jejím nábojem! Anoda může být kladná i záporná, katoda má opačný náboj než anoda. Náboj je určený druhem *elektrochemické cely*, což je označení pro uspořádání celého systému – vnějšího obvodu, elektrod a elektrolytu. Stejně tak můžeme používat pojem *elektrochemický článek*, v našem textu se však budeme držet tohoto přejatého označení.

Elektrochemickou celou označíme jako *elektrolytickou*, pokud potřebujeme pro elektrochemickou reakci dodávat elektrickou energii z vnějšího obvodu, například po připojení do zásuvky. V takových celách může probíhat *elektrolýza* (odtud jejich název), kdy pro separaci jednotlivých prvků ze sloučeniny potřebujeme dodávat energii. Měníme tedy elektrickou energii na chemickou. V těchto celách je anoda kladná a katoda záporná.

Naopak v *galvanické* cele probíhají reakce po zapojení do obvodu spontánně, na elektrodách se generuje napětí, pomocí kterého pak můžeme pohánět naše elektronické přístroje. Baterie v zařízeních jsou tedy galvanické cely, protože nám dodávají elektrickou energii. Chemická energie se přeměňuje na elektrickou. Zde je anoda záporná a katoda kladná.

⁴Tato elektroda elektrony získává, takže můžeme říct, že se redukuje, ale nechme si pro další text tyto pojmy pro reaktanty v chemických reakcích.

(Elektro)chemické reakce

Jak jsme uvedli v minulé sekci při představování pojmů, elektrochemické reakce vždy obsahují redukci a oxidaci. Takovým reakcím také můžeme říkat redukčně-oxidační neboli zkráceně *redoxní* reakce. Zpětně lze každou takovou reakci rozdělit na dvě *poloreakce* – samozřejmě na oxidaci a redukci. Při těchto reakcích se mění *oxidační číslo (stav)* jednotlivých atomů v reaktantech a produktech.

S konceptem oxidačního čísla jste se jistě setkali při hodinách chemie, pro jistotu zde provedeme krátké připomenutí. Toto číslo reprezentuje náboj na daném atomu v hypotetické situaci, kdy by byl vázán k ostatním atomům čistě iontovými vazbami.⁵ V mnoha situacích však vazby mezi atomy jsou jiného charakteru a reálná hodnota náboje se liší od hodnoty oxidačního čísla. I přesto je však oxidační číslo velice užitečné a je na něm založeno chemické názvosloví.

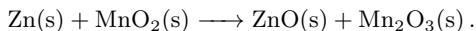
Pro oxidační číslo platí jistá známá pravidla. Pokud je molekula složená ze stejných atomů, je jejich oxidační číslo nulové. Atomy jsou totiž stejné, takže žádný z nich nedokáže přitáhnout elektrony od jiného. Pro záporně nabitý atom (více elektronů) je oxidační číslo záporné, pokud atomu elektrony chybí, pak je oxidační číslo kladné. V neutrální molekule je součet všech oxidačních čísel nulový, v nabitě nenulový. Některé prvky mají svoji typickou hodnotu oxidačního čísla ve sloučeninách. Prvky z prvního sloupce periodické tabulky prvků mívají oxidační číslo +I, prvky ze druhého sloupce +II. Prvky z předposledního sloupce (halogeny) mívají oxidační číslo -I. Kyslík má ve většině případů -II.⁶ Nebudeme zabíhat do detailů, ale tyto hodnoty jsou dané strukturou elektronového obalu jednotlivých prvků, která plyne z kvantové mechaniky. Vidíte, už je zde první propojení s významnými oblastmi fyziky.

Oxidační číslo jednotlivých atomů v látce píšeme v českých textech římskými číslicemi, kterým předchází znaménko. V tom je rozdíl oproti volným iontům, kde jejich náboj píšeme arabskou číslicí a znaménko je až za číslicí.

Balancování chemických rovnic

Při řešení chemických rovnic máme zpravidla na levé straně reaktanty a na pravé produkty, a to ve formě těch daných molekul. Platí ovšem zákon zachování hmoty, takže počet atomů libovolného prvku na levé straně musí být stejný jako počet na pravé straně. Podobně se musí zachovat celkový náboj před reakcí i po reakci. Musíme tedy před každý reaktant dodat *stechiometrický koeficient*,⁷ tedy číslo, které vyjadřuje, kolik molekul dané látky musíme pro reakci dodat. Zpravidla volíme stechiometrické koeficienty pro celou rovnici tak, aby to byla nejnižší celá nesoudělná čísla. Na druhou stranu se ovšem můžeme setkat i se zápisem, kdy jsou tyto koeficienty neceločíselné (např. v reakci vzniku vody $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$).

Jako příklad takové elektrochemické reakce uveďme přeměnu zinku a oxidu manganičitého na oxid zinečnatý a oxid manganitý. Následující zápis je zatím v nebalancované formě, před jednotlivými reaktanty a produkty nejsou správné stechiometrické koeficienty. Máme zde tedy pouze zapsány jednotlivé látky, které se reakce účastní



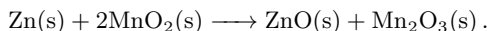
⁵Jeden z typů vazby mezi atomy, například v NaCl. Zjednodušeně, atom chloru získá jeden elektron od atomu sodíku, takže sodík je kladný a chlor záporný a mezi těmito atomy tak vzniká coulombické elektrostatické přitahování, které je drží u sebe.

⁶Podrobněji rozepsaná pravidla najdete např. na Wikipedii na stránce o oxidačním čísle.

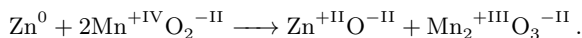
⁷Konkrétně *velký* stechiometrický koeficient. *Malé* jsou ty, které udávají počet atomů jednotlivých prvků uvnitř zápisu látek, např. dvojka v H_2O .

V rovnicích můžeme pro kompletní informaci vyjádřit skupenství daných reaktantů a produktů. Výraz (*s*) je zde pro pevnou látku (z angl. *solid*), (*l*) by bylo pro kapalinu (*liquid*), (*g*) pro plyn (*gas*) a (*aq*) pro částice ve vodném roztoku (*aqueous*). Tato reakce je základem fungování alkalických tužkových baterií, které používáme například v hodinách, budících, ovladačích a dalších zařízeních, přičemž jejich napětí je přibližně 1,5 V⁸. Jako elektrolyt zde slouží rozpuštěný hydroxid draselný ve vodě.

Rovnici musíme vybalancovat, protože např. u manganu vidíme, že na pravé straně je ho dvakrát více než na levé. Oxid manganičitý tak bude muset mít na levé straně stechiometrický koeficient 2. Koeficienty před zinkem a oxidem zinečnatým musí být stejné, zkusíme je nechat jako 1. Pak vidíme, že počet atomů kyslíku je na levé straně 2 · 2 a na pravé 1 + 3, tedy se také rovná. Balancovaná rovnice má tedy tvar



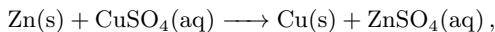
Nyní se vrátíme k oxidačním číslům. Jestliže nám tato reakce funguje v baterkách jako zdroj elektrické energie, musí to být elektrochemická reakce, takže by se měla měnit oxidační čísla. Každému atomu tedy doplníme jeho oxidační stav. Zinek na levé straně není vázaný k žádnému jinému prvku, proto je jeho oxidační číslo nulové. Kyslíku všude přiřadíme oxidační číslo $-II$. Jelikož jsou všechny reaktanty a produkty neutrální, musí být součet oxidačních čísel na všech atomech (počítá se každý atom, ne každý prvek) nulový. V rovnici tedy doplníme oxidační čísla a pro přehlednost vypustíme značení skupenství



Změnila se oxidační čísla atomů při přechodu z reaktantů k produktům? Ano! Zinek přešel z oxidačního stavu 0 do $+II$, zatímco mangan z $+IV$ do $+III$. Oxidační číslo zinku se zvýšilo, získal tedy kladný náboj, což znamená, že ztratil elektrony. A ztráta elektronů, to je oxidace. Zinek tedy byl oxidován. U manganu se naopak oxidační číslo snížilo, takže se zmenšil kladný náboj, takže elektrony mangan získal. To znamená, že se redukoval. Splnili jsme tak podmínku, že v elektrochemické reakci se vždy něco redukuje a něco oxiduje.

Elektrolyt jako prostředí pro pohyb iontů

Ne vždy jsou všechny produkty a reaktanty v pevném skupenství. Velmi důležité jsou například reakce, kdy se jedna elektroda rozpouští do vodného roztoku, zatímco na druhé elektrodě dochází k opačnému procesu. Zde velmi důležitou roli začne hrát elektrolyt. Rovnou si to ukážeme na příkladu reakce



kde se zinková elektroda rozpouští do vodného roztoku síranu zinečnatého ZnSO_4 , zatímco měděná elektroda získává měď z roztoku síranu měďnatého CuSO_4 . Kdybychom dokázali postavit celou z těchto elektrod a elektrolytů, byla by galvanická, dokázala by nám dávat elektrickou energii. Tato reakce je tedy spontánní a při vhodných podmínkách probíhá sama od sebe. Jak ale takovou celou postavit?

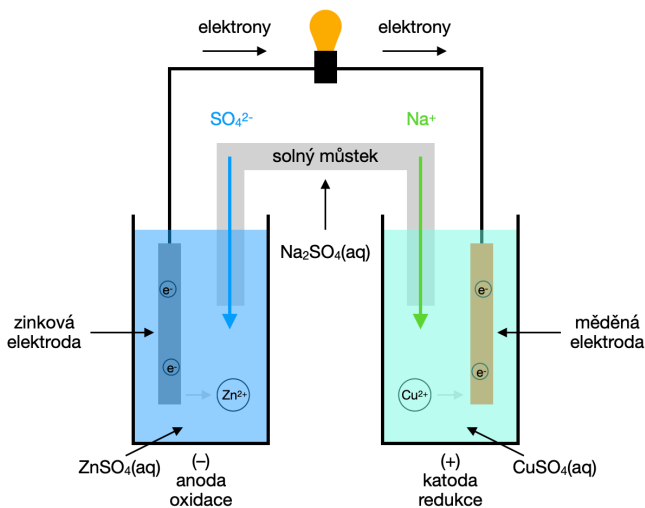
Uvažujme kádinku s vodou, ve které je rozpuštěný síran měďnatý, a je zde ponořena také měděná elektroda. Síran měďnatý se ve vodě rozdělí na ionty Cu^{2+} a $(\text{SO}_4)^{2-}$, vzniká tak elektrolyt, ve kterém se ionty mohou pohybovat. Podobně uvažujme jinou kádinku, ve které je

⁸Nebojte se, o tom, čím je napětí na takové baterii dané, se dozvíte již v dalším díle seriálu.

zinková elektroda ponořená ve vodě, ale je zde pro změnu rozpuštěný síran zinečnatý ZnSO_4 . Pokud by se například zinková elektroda začala rozpouštět, tedy atomy zinku by opouštěly elektrodu a staly se součástí elektrolytu, změnily by svůj oxidační stav. V roztoku totiž mají oxidační stav Zn^{2+} , zatímco v elektrodě je nulový (elektroda je z jednoho druhu prvků, takže všechny atomy mají oxidační číslo nulové, jak jsme uvedli výše).

Kdybychom mohli sledovat jednotlivé atomy, všimli bychom si, že se některé atomy zinku uvolňují z elektrody do roztoku, a naopak některé ionty zinku se usazují na povrchu elektrody. Z makroskopického pohledu se ale nic neděje – počet rozpuštěných a zpátky usazených atomů je stejný. To stejné se děje i na měděné elektrodě.

Obě elektrody spojíme vodivým drátkem. Co se stane? Nyní mohou elektrony putovat z jedné elektrody na druhou. Kdyby se zinková elektroda začala rozpouštět (a to rychleji, než probíhá usazování iontů), atomy zinku by se oxidovaly a ztratily by elektrony. Ty by mohly skrze drátek projít na druhou elektrodu, takže by se kádinka s mědí nabíjela záporně a ta se zinkem kladně. Místo baterie bychom tak postavili spíše kondenzátor. Obvod ale můžeme uzavřít tzv. *solným můstkem*. Obě dvě kádinky spojíme vhodným elektrolytem, v tomto případě např. Na_2SO_4 rozpuštěným ve vodě, aby se mohly pohybovat i ionty mezi kádinkami.

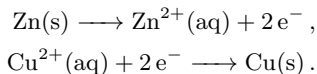


Obr. 2: Schéma Daniellovy cely.

Nyní pozorujeme, že drátkem teče proud. Atomy zinku opouští elektrodu ve formě Zn^{2+} , takže na jeden atom zinku prochází vnějším drátkem dva elektrony. Ty putují na měděnou elektrodu, kde se usazují ionty mědi Cu^{2+} , přičemž každý atom mědi právě dva elektrony k adsorpci na elektrodu potřebuje. V roztoku CuSO_4 tak dochází ke snížení koncentrace mědi a je zde přebytek iontů $(\text{SO}_4)^{2-}$. Nyní vidíme, proč je důležitý vhodný elektrolyt v solném můstku – dodává kladné ionty Na^+ , které kompenzují záporný náboj $(\text{SO}_4)^{2-}$. Do kádinky s roztokem zinku zase ze solného můstku míří ionty $(\text{SO}_4)^{2-}$, které kompenzují náboj iontů Zn^{2+} . V obou

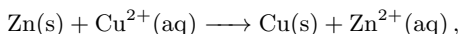
kádinkách se tedy udržuje neutrální náboj. V principu by stačilo obě kádinky oddělit jen nějakým materiálem, který by umožňoval transport $(\text{SO}_4)^{2-}$ od mědi k zinku, ale nikoli vzájemné míchání iontů Zn^{2+} a Cu^{2+} . V takovém případě bychom se mohli obejít i bez solného můstku. Samozřejmě jakmile je u mědi vyčerpána koncentrace Cu^{2+} nebo $(\text{SO}_4)^{2-}$, je rozpuštěna zinková elektroda nebo je vyčerpán solný můstek, reakce nemá dostatek reaktantů, aby probíhala dále, a zastaví se. Také se pořád dějí výše popsané procesy, jako je ulpívání atomů zinku na povrchu zinkové elektrody nebo rozpouštění měděné elektrody, tyto procesy jsou však v porovnání s probíranou reakcí mnohem méně zastoupené.

Takové uspořádání je dobré pro studium *poloreakcí*, tedy samotné oxidace a redukce. Jednotlivým kádinkám se pak říká *polocela* (half-cell). Zde jsou tyto poloreakce



Vidíme, že zinek se oxiduje a měď redukuje a že zinková elektroda je anoda a měděná katoda. Při oxidaci píšeme elektrony do produktů, při redukci je uvádíme jako reaktanty.

Když levé a pravé strany obou reakcí sečteme a z obou stran odečteme 2 elektrony, dostaneme celkovou rovnici popisující reakci ve tvaru

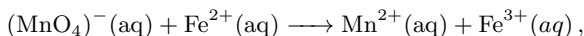


který je rozdílný od původní rovnice, která obsahovala také ionty $(\text{SO}_4)^{2-}$. Ty se však v dané reakci nemění, navíc ionty mědi a zinku v roztoku s nimi nejsou svázané. V principu by tak $(\text{SO}_4)^{2-}$ mohlo být nahrazeno jinou vhodnou látkou. Na tomto příkladu jsme si ale ukázali, jak moc je důležité samotné uspořádání elektrochemické cely. V dalších dílech seriálu si ukážeme, jak spočítat napětí mezi takto uspořádanými elektrodami.

Elektrolyt jako reaktant

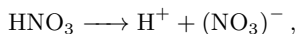
Viděli jsme, že rovnice $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu(s)} + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ je jednoduchá a vystihuje podstatu reakce – nalezneme zde, co se oxiduje a co se redukuje. Na druhou stranu je v ní také mnoho vynecháno – nevíme například, jaké ionty jsou obsažené v elektrolytu.

V tomto případě aspoň máme na obou stranách rovnice správný počet atomů jednotlivých prvků a je zachován elektrický náboj. Co si ale počít s reakcí



kde není zachován náboj a dokonce se na jedné straně vyskytuje kyslík, kdežto na druhé žádný není? Tento zápis opravdu jen vystihuje, které látky se mění na které, ale zatím není jasné v jakém poměru a co dalšího ještě vstupuje do hry.

Vidíme ale, že všechny reaktanty a produkty jsou ve vodném roztoku. Již jsme probírali, co se stane s kuchyňskou solí, když ji dáme do vody – rozpustí se na Na^{+} a Cl^{-} . Podobný příklad byl s CuSO_4 a ZnSO_4 . Co se stane s takovou kyselinou dusičnou? Analogicky k předchozím případům se disociuje na ionty



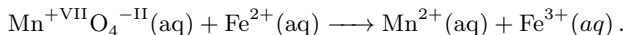
takže ve vodě jsou pak přítomny ionty $(\text{NO}_3)^{-}$ a H^{+} . U nich může dojít k navázání na molekulu vody a vzniku hydronia $\text{H}^{+} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{H}_3\text{O})^{+}$.

Analogicky, rozpustíme-li ve vodě hydroxid sodný, dostáváme

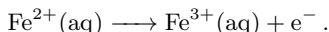


Právě ionty H^+ a $(\text{OH})^-$ budou pro naše rovnice důležité. Roztok, ve kterém je více H^+ než $(\text{OH})^-$, označujeme jako kyselý, v opačném případě jako zásaditý. Pro popis prostředí v závislosti na koncentraci těchto iontů byla zavedena stupnice pH, o které bude ještě řeč v dalších dílech. Samozřejmě, tyto ionty mezi sebou mohou interagovat a vytvořit molekulu vody $\text{H}^+ + (\text{OH})^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Vraťme se k analyzované elektrochemické reakci. Určíme oxidační čísla všech našich atomů

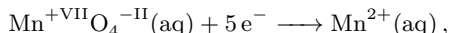


Oxidační číslo se mění u atomů železa a manganu. Poloreakce pro železo je



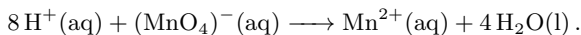
Železo elektron ztratilo a jedná se tedy o oxidaci. Takto je tato poloreakce již balancovaná jak z hlediska náboje, tak i počtu atomů jednotlivých prvků.

Mangan se tedy redukuje v nebalancované reakci



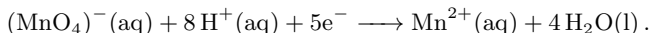
kde jsme si spočítali oxidační číslo manganu. Jeho počáteční oxidační stav je $\text{Mn}^{+\text{VII}}$, protože celý náboj iontu je -1 . Došlo tedy ke snížení oxidačního čísla z $+VII$ na $+II$, tedy k zisku elektronů a redukci.

Jak jsme si již všimli, na levé straně rovnice je kyslík, na druhé už není. Toto je potřeba opravit. Uvažujme nyní, že jsme v kyselém prostředí, kde je vysoká koncentrace H^+ (v zásaditém roztoku by toto probíhalo jinak). Kyslík z iontu $(\text{MnO}_4)^-$ by se mohl s kationty H^+ sloučit a vytvořit vodu, která by se stala součástí roztoku. Na jeden iont $(\text{MnO}_4)^-$, tedy na čtyři atomy kyslíku, by se tak v roztoku muselo najít 8H^+ , což v kyselém prostředí není problém. Dostáváme tak

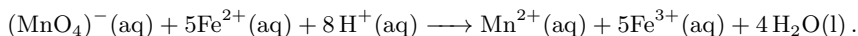


Všechny ionty jsou rozpuštěné ve vodě, proto za nimi píšeme (aq). Vzniklé molekuly vody jsou ale stejné jako všechny okolo a jsou tak v kapalném stavu, takže za vodou již píšeme (l). V této rovnici už jsou balancované počty jednotlivých prvků, nikoli ale náboj. U železa jsme určili, že se jedná o oxidaci, mangan se tedy musí redukovat.

Nyní je náboj na pravé straně rovnice $+II$, na levé je to $8 \cdot (+1) + (-1) = +7$. Musíme proto na levou stranu přidat pět elektronů, abychom náboj kompenzovali. Celková rovnice poloreakce (redukce) je proto



Nyní se již blížíme ke konci. Celková balancovaná reakce je dána součtem reaktantů obou poloreakcí a jejich produktů. Abychom ale znovu zachovali celkový náboj, je potřeba jednotlivé poloreakce vynásobit patřičným koeficientem. Na redukci je potřeba pět elektronů, v jedné oxidaci železa ale vzniká pouze jeden elektron. Na jednu redukci tak musí dojít k pěti oxidacím a celková reakce je proto



Jak tedy balancovat elektrochemické reakce?

1. Napíšeme si oxidační čísla nad každý prvek.
2. Určíme, které částice se redukují a které oxidují.
3. Napíšeme nebalancované poloreakce se správným počtem elektronů.
4. Pokud je v poloreakcích zachován zákon zachování hmoty, můžeme přejít ke kroku 8.
5. Pokud jsme v kyselém prostředí, můžeme jako reaktanty přidávat H^+ . V zásaditém prostředí naopak $(OH)^-$. V obou případech se snažíme o vznik H_2O .
6. Někdy mohou produkty jedné poloreakce sloužit jako reaktanty v té druhé, je potřeba zvážit, jestli to tak při řešení dané reakce není.
7. Kroky 5 a 6 řešíme tak dlouho, dokud není splněn krok 4.
8. Obě poloreakce vynásobíme tak, aby počet elektronů v obou byl stejný, tedy aby na anodě vznikalo stejně elektronů, jako se spotřebovává na katodě.
9. Sečteme obě poloreakce. Pokud jsou na obou stranách stejné látky, vzájemně je odečteme.

Elektrolýza

Jednou z nejdůležitějších aplikací celé elektrochemie je proces nazvaný *elektrolýza*, při kterém pomocí elektrického napětí a proudu řídíme reakce, jež by jinak samovolně neprobíhaly. V užším smyslu je to pak proces, při němž rozkládáme sloučeniny a dostáváme jejich části, například jednotlivé prvky, které tyto látky obsahují. Jak již bylo zmíněno, touto metodou bylo objeveno několik prvků periodické tabulky, přičemž se pomocí elektrolýzy získávají tyto látky dodnes. Průmyslově se takto separují jak prvky jako např. hliník, sodík, vápník, vodík, chlor, draslík, hořčík, tak i složitější molekuly. Velké továrny produkující materiál z elektrolýzy obvykle vyžadují enormní množství dodávané energie, proto je úkolem dnešní elektrochemie zefektivnit celý výrobní proces, ačkoliv jsou některé postupy výroby známy již dlouhé desítky let.

Zde se nebudeme zabývat konkrétními procesy, které probíhají při separaci atomů na mikroskopické úrovni, ale uvedeme si vztahy pro výpočet makroskopického množství látky, která při dané elektrochemické reakci vznikne. Kvantitativní zákony elektrolýzy položil již roku 1834 Michael Faraday, s naší dnešní znalostí molekul, atomů a struktury látky obecně si jeho tehdejší výklad přeformulujeme do jediné intuitivní rovnice.

Uvažujme obvod s elektrolytem, ve kterém probíhá elektrochemická reakce. Ve vnějším obvodu máme stejnosměrný zdroj proudu, takže i elektrolytem protéká proud I . Tento proud není elektronový, jako je tomu v kovových vodičích, je způsoben pohybem iontů směrem k elektrodám. Jakmile se kation v elektrolytu (např. Ag^+) dostane ke katodě, získává elektron, anion u anody naopak elektron ztrácí. Nyní záleží na konkrétním prvku, co nastane. Atomy kovů mohou po své redukci zůstat na povrchu elektrody a postupně daný prvek narůstá vrstva po vrstvě. Po dosažení požadovaného narostlého objemu pak čistou látku stačí z elektrody odstranit. Jiné prvky, jako např. vodík nebo kyslík, zase formují dvouatomové molekuly plynu a ve formě bublinek opouští elektrolyt. U každé elektrody ale vzniká jiný plyn, který můžeme zachytávat a poté využít pro požadované účely. Některé ionty mohou na svojí neutralizaci potřebovat i více než jeden elektron (např. Cu^{2+}). V každém případě je ale zjevné, že množství *vyloučěného* (zachyceného, separovaného) materiálu je *přímo úměrné protékajícímu proudu a času*. Čím

větší je proud, tím více iontů se dostane k elektrodě a neutralizuje se. Čím déle tento proces probíhá, tím více materiálu se vyloučí.

Dostali jsme tedy první důležitou úměrnost $m \propto It$, kde m je hmotnost vyloučeného materiálu a t je čas, po který elektrolýza běží při konstantním proudu I . Jaká je ale konstanta úměrnosti? Každý atom nebo molekula, kterou elektrolýzou získáme, má svoji hmotnost. Protože udávat hmotnosti takto malých částic v kilogramech je nepraktické, můžeme ji popsat pomocí *molární hmotnosti* M . Z definice je to hmotnost jednoho *molu* částic, ať už molekul, nebo atomů. Hodnota 1 mol je jednotkou *látkového množství* n ,⁹ které udává počet částic, přičemž z definice 1 mol $\doteq 6,022 \cdot 10^{23}$ částic. Hodnota $6,022 \cdot 10^{23}$ se pak nazývá Avogadrova konstanta N_A . Pro představu, molární hmotnost kyslíku O_2 je $M_{O_2} = 32,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, tedy počet $6,022 \cdot 10^{23}$ molekul kyslíku má hmotnost pouhých 32 gramů.

My ale z měření proudu a ze znalosti dané reakce přesně víme, jaké látkové množství nám vzniklo. Obvodem za čas t při proudu I prošel náboj $Q = It$. Tento náboj je přenášen elektrony, přičemž každý elektron nese svůj elementární náboj $e \doteq 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$. Počet prošlých elektronů je tak roven Q/e , po přepočtu na látkové množství pak $n_e = Q/(N_A e)$. Pokud je vzniklý materiál tvořen atomy, jejichž náboj byl v iontovém stavu jen ± 1 (např. Ag^+), pak je počet prošlých elektronů roven počtu vyloučených atomů dané látky. V případě iontů o vyšším náboji nebo víceatomových molekul je pak látkové množství vyloučené látky n rovno n_e/z , kde z je počet elektronů, které jsou potřebné na vznik jedné molekuly vyloučené látky. Například pro molekulu vodíku H_2 je $z = 2$, protože byly potřeba 2 elektrony, každý pro jeden iont H^+ .

Nyní již zbývá vynásobit látkové množství a molární hmotnost, abychom dostali celkovou hmotnost separované látky. Pro jednoduchost zápisu se na počet objevitele těchto zákonitostí zavádí *Faradayova konstanta* $F = N_A e \doteq 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \doteq 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$. Finální vztah je pak

$$m = nM = \frac{n_e}{z} M = \frac{Q}{N_A e} \frac{M}{z} = \frac{MI t}{N_A e z} = \frac{MI t}{zF}.$$

Uvedený vztah platí pro konstantní stejnosměrný proud I po celý čas t . V dalších dílech seriálu si ale ukážeme, že této situace občas není snadné dosáhnout. Kupříkladu je zřejmé, že když budou v elektrolytu docházet reaktanty tak proud bude klesat, protože nebude dostatek nosičů náboje - iontů. Hodnota proudu I navíc závisí na přiloženém napětí a ploše elektrod. Pro tuto chvíli nám však budou představené informace stačit, aby nám také něco zbylo do dalších dílů seriálu.

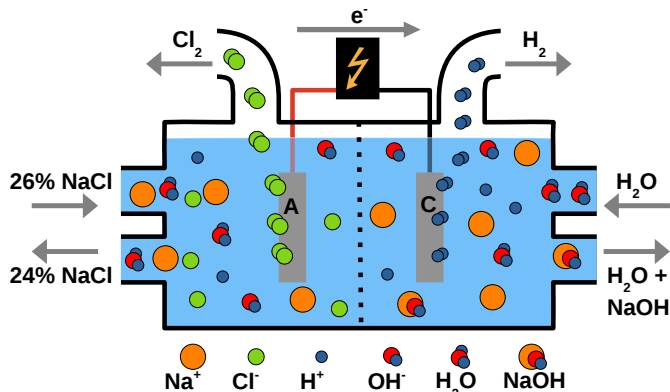
Něco navíc – historie elektrochemie

Poslední odstavce těsně před závěrem každého dílu našeho seriálu budeme věnovat nějakému zajímavému tématu, které má nějakou souvislost s tím, o čem jsme v daném textu mluvili. Jelikož jsme si teprve osvětlovali pojmy a zavedli základní názvosloví, hodí se zde říci něco málo o historii tohoto oboru.

Základy elektrochemie byly položeny koncem 18. století v Itálii. Luigi Galvani ve svém slavném experimentu objevil, že pohyb svalů žabích nohou souvisí s připojením vodivých předmětů. Galvani usoudil, že objevil nový typ elektřiny, který způsobuje reakci svalové hmoty. Alessandro Volta byl k této myšlence skeptický a zjistil, že pohyb byl způsoben přiložením napětí,

⁹Látkové množství je základní jednotka SI a podrobně se jí věnoval 4. díl seriálu 37. ročníku https://fykos.cz/_media/rocnik37/ulohy/pdf/serial37_4.pdf.

¹⁰Překresleno podle [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chloralkali_membrane_\(multilang\).svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chloralkali_membrane_(multilang).svg).



Obr. 3: Schéma elektrolýzy vodného roztoku soli. Na anodě (na obrázku vlevo) se vylučuje plynný chlor, na katodě plynný vodík. Formuje se NaOH a je potřeba doplňovat jak roztok, tak vodu. Elektrody jsou oddělené stěnou, která propouští jen některé ionty.¹⁰

kteří vzniká mezi dvěma rozdílnými kovy. Celý experiment ho však přivedl ke zkoušení různých kombinací kovů. Pomocí do série zapojených zinkových a měděných elektrod v kádinkách s roztokem se mu v roce 1799 podařilo vyrobit *Voltův sloup* – první baterii, která umožňovala generovat elektrický proud pro jiné fyzikální experimenty. Bez tohoto objevu by nedošlo v 19. století k takovému rozmachu zkoumání elektromagnetismu, jakého byla naše společnost svědkem.

Již v roce 1800 William Nicholson a Johann Wilhelm Ritter dokázali pomocí elektrického proudu disociovat vodu na vodík a kyslík a objevili tak princip elektrolýzy. Ritter následně stál u základů elektrického pokovování. Sir Humphry Davy dokázal pomocí elektrolýzy jako první izolovat prvky draslík, sodík, vápník, hořčík a další z jejich chemických sloučenin. Jeden z jeho studentů Michael Faraday zformuloval zákony elektrolýzy ve tvaru, ve kterém platí dodnes, a položil tak základy kvantitativní analýzy dějů v elektrochemii.

Postupně byly také vylepšovány galvanické cely generující elektrickou energii. Daniellova cela (podle Johna Fredericka Daniella) využívající potenciál mezi mědí a zinkem se stala důležitou součástí vývoje telegrafních systémů. Platinu a zinek zase využívala cela, kterou sestavil William Robert Grove. Ten také dokázal sestavit první palivový článek, který uměl generovat elektřinu pomocí vodíku a kyslíku. Gaston Planté naopak vytvořil první olověný akumulátor, jehož modifikovaná verze se používá až dodnes.

Elektrochemie se rozvíjí už déle než dvě století a podat vyčerpávající vyprávění o všech převratných objevech je nad rámec délky tohoto textu. Jmenujme ale ještě pro začátek tři nositele Nobelovy ceny¹¹. Wilhelm Ostwald získal toto ocenění v roce 1909 za výzkum v oblasti katalýzy, chemické rovnováhy a reakční rychlosti¹², Arne Tiselius v roce 1948 za výzkum elektroforézy a adsorpční analýzy a konečně český fyzikální chemik Jaroslav Heyrovský v roce 1959 za polarografii. O něm samozřejmě ještě bude v jednom ze seriálových dílů řeč.

¹¹Všichni tři ji dostali za chemii.

¹²O těchto tématech se zmíníme v dalších dílech seriálu.

Několik slov závěrem

Máme za sebou první z šesti dílů letošního seriálu. Pokud nejste kovaní v chemii, můžete si trochu oddechnout, chemických rovnic v dalších dílech ubyde a více se přesuneme do světa fyziky a matematických rovnic, které budou dané děje co nejdůležitěji popisovat. Nyní jste již seznámeni s motivací a krátce s historií a znáte nejdůležitější pojmy, bez kterých bychom nemohli pokračovat. Snad také již trochu rozumíte elektrochemickým rovnicím a jejich jednoduchosti, ale přitom složitosti. Ukázali jsme si také první známou aplikaci, a to elektrolýzu.

V následujícím dílu například zjistíme, jaké napětí nám dají chemické reakce v našich bateriích, nebo naopak proč při elektrolýze musíme přikládat napětí, zatímco samovolně se žádné molekuly nerozkládají.

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením propagace a mediální komunikace MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků. Realizace projektu byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported.
Pro zobrazení kopie této licence navštivte <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.