

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_2}$$

Ak článok dodával spotrebiču prúd J pri napätí e po čas t , vykonal prácu $Q_1 - Q_2 = eJt$. Teda

$$Q_2 = \frac{T_2}{T_1 - T_2} eJt$$

V prípade, že rozdiel teplôt T_1 a T_2 je malý, podiel $e/(T_1 - T_2)$ môžeme nahradiť tzv. *diferenciálnou termosilou* $e' = de/dT$. Tým pre Peltierove teplo dostávame

$$Q = e'TJt = \pi Jt$$

keď sme indexy „2“ vo vzťahu už vynechali. Veličina $\pi = e'T$ menuje sa *Peltierov koeficient*.

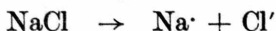
3.3. Vedenie elektrického prúdu v roztokoch. Väčšina čistých kvapalín vedie elektrický prúd veľmi zle. Napríklad dokonale čistá voda, petrolej alebo bezvodá kyselina sírová sú veľmi zlými vodičmi elektriny. Avšak roztoky solí, kyselín a zásad vo vode a v niektorých iných kvapalinách (napríklad v kvapalnom amoniaku) sú dobrými vodičmi elektrického prúdu. Stačí rozpustiť vo vode len veľmi málo kuchynskej soli (NaCl), alebo dať do nej niekoľko kvapiek kyseliny sírovej (H_2SO_4), aby vznikol vodný roztok s pomerne dobrou elektrickou vodivosťou.

Chemické zlúčeniny, ktorých roztoky sú elektricky vodivé, nazývajú sa *elektrolytmi*. Roztoky elektrolytov sa okrem svojej elektrickej vodivosti vyznačujú aj tým, že vykazujú väčší ozmotický tlak, väčšie zníženie napätia nasýtených pár rozpúšťadla, väčšie zvýšenie bodu varu a väčšie zníženie bodu mrazu, než to vyplýva podľa ich koncentrácie zo vzorcov, ktoré sme odvodili v termodynamike pre roztoky *neelektrolytov*, t. j. pre roztoky elektricky nevodivé. Toto správanie sa roztokov elektrolytov vysvetlil švédsky fyzikálny chemik Svante Arrhenius (1859—1927) predpokladom, že molekuly elektrolytov sú v ich elektricky vodivých roztokoch úplne alebo aspoň čiastočne rozštiepené (*disociované*) na útvary menšie, nesúce opačné elektrické náboje, na tzv. *ióny*, čím sa celkový počet „molekulárnych“ útvarov samostatne prítomných v objemovej jednotke roztoku zväčšuje.

Ióny s kladným elektrickým nábojom sa nazývajú *katióny*, ióny so záporným elektrickým nábojom *anióny*. Vo veľmi zriedených roztokoch sú molekuly každého elektrolytu úplne disociované, v koncentrovanejších roztokoch molekuly tzv. *slabých elektrolytov* sú disociované len čiastočne. *Stupeň elektrolytickej disociácie* α sa definuje ako podiel počtu molekúl rozložených a všetkých vo zvolenom objeme roztoku prítomných. Ako to z *Faradayových zákonov*

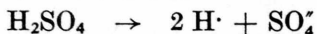
o elektrolýze (pozri čl. 3.4) ako aj zo zloženia atómov vyplýva, náboj každého iónu sa rovná celistvému násobku elementárneho elektrického náboja, t. j. abs. hodnoty náboja jedného elektrónu. Tento náboj je teda ve , kde e je abs. hodnota elektrónu a v celé číslo, nazývané mocenstvom iónu.

Molekuly chloridu sodného disociujú podľa rovnice



podľa ktorej pri elektrolytickej disociácii molekúl NaCl vznikajú katióny sodné, nesúce po jednom elementárnom náboji kladnej elektriny, a anióny chloridové, nesúce rovnako veľký záporný náboj.

Molekuly kyseliny sírovej disociujú vo vodnom roztoku podľa rovnice



čím vznikajú katióny vodíkové a dvakrát taký veľký, avšak záporný elektrický náboj nesúce anióny síranové.

Ióny, ktoré vznikajú elektrolytickou disociáciou molekúl elektrolytu, sú v jeho roztoku voľne pohyblivé. Keď do takéhoto roztoku vložíme dve elektródy a pripojíme ich k svorkám zdroja prúdu (ku kladnému pólu zdroja prúdu pripojená elektróda sa nazýva *anóda* a elektróda pripojená k zápornému pólu *katóda*), v roztoku vznikne elektrické pole, v ktorom intenzita poľa E smeruje od anódy ku katóde. Pôsobením tohto poľa dostanú sa ióny prítomné v roztoku najprv do zrýchleného pohybu; katióny, nesúce kladný elektrický náboj, začnú sa pohybovať smerom ku katóde a anióny, nesúce záporný náboj, smerom k anóde. Ale pretože na pohybujúce sa ióny účinkuje v roztoku pomerne značné vnútorné trenie, nastane veľmi rýchle ustálený pohybový stav, pri ktorom elektrická sila účinkujúca na ióny, určená súčinom náboja iónu ve a intenzity elektrického poľa E vytvoreného v roztoku, rovná sa práve vnútornému treniu, takže priemerná rýchlosť iónov sa ďalej už nezväčšuje. Za tohto stavu je splnená rovnica

$$veE = 6\pi\eta rv$$

v ktorej η je koeficient viskozity roztoku, r účinný polomer iónu a v jeho rýchlosť. Keďže, podľa tohto vzťahu, rýchlosť iónov v je úmerná intenzite poľa E , znamená to, že pre vedenie elektrického prúdu v roztokoch elektrolytov platí tiež Ohmov zákon.

Odvodíme vzorec vyjadrujúci mernú vodivosť roztokov elektrolytov. Keď koncentrácia katiónov v roztoku elektrolytu je c_+ (počet gramiónov v objemovej jednotke), koncentrácia aniónov c_- , priemerná rýchlosť katiónov v smere v roztoku vytvoreného elektrického poľa v_+ a rýchlosť aniónov pri ich pohybe v opačnom smere v_- , hustota prúdu v roztoku je

$$i = (v_+c_+v_+ + v_-c_-v_-)eN$$

kde e značí abs. hodnotu náboja elektrónu a N Avogadrovo číslo.

Podľa Ohmovho zákona je $i = \kappa E$. Z porovnania obidvoch týchto vyjadrení hustoty prúdu vyplýva vzťah

$$\kappa = \frac{1}{E} (v_+ c_+ v_+ + v_- c_- v_-) F$$

keď sme súčasne súčin eN , tzv. *Faradayov náboj*, ktorý značí elektrický náboj jedného gramiónu jednomocného (t. j. jeden elementárny náboj nesúceho) iónu, označili písmenom F , takže $F = eN$.

Pretože rýchlosti iónov v_+ a v_- sú úmerné intenzite poľa E , podiely $u_+ = \frac{v_+}{E}$ a $u_- = \frac{v_-}{E}$ značia rýchlosti iónov v poli s jednotkovou intenzitou, t. j. s jednotkovým spádom potenciálu. Nazývajú sa *pohyblivosťami iónov*. Pomocou pohyblivostí iónov môžeme vyššie získaný vzorec pre mernú vodivosť roztoku elektrolytu napísať v zjednodušenom tvare

$$\kappa = (u_+ c_+ v_+ + u_- c_- v_-) F \quad (1)$$

Koncentrácia iónu vynásobená jeho mocenstvom je však jeho tzv. *skutočná ekvivalentová koncentrácia*, ktorá v dôsledku elektrickej neutrality roztoku je pri obidvoch iónoch toho istého elektrolytu rovnaká, $c_+ v_+ = c_- v_- = c_e^*$. Preto je tiež

$$\kappa = c_e^* F (u_+ + u_-)$$

Podiel $\lambda = \frac{\kappa}{c_e}$, merná vodivosť roztoku κ rozdelená jeho analytickou ekvivalentovou koncentráciou c_e , volá sa *ekvivalentová vodivosť roztoku*.

$$\lambda = \frac{\kappa}{c_e} = \frac{c_e^*}{c_e} F (u_+ + u_-) = \alpha F (u_+ + u_-) \quad (2)$$

lebo podiel c_e^*/c_e sa rovná stupňu elektrolytickej disociácie roztoku α .

V nekonečne zriedenom roztoku je $\alpha = 1$, takže

$$\lambda_\infty = F(u_+ + u_-) = F u_+ + F u_- = \lambda_+ + \lambda_- \quad (3)$$

Slovami: Ekvivalentová vodivosť roztoku pri nekonečnom zriedení sa rovná súčtu ekvivalentových vodivostí jeho iónov, ktoré sa rovnajú súčinom pohyblivostí iónov a Faradayovho náboja, $\lambda_+ = F u_+$, $\lambda_- = F u_-$.

Zo vzorcov (2) a (3) dostávame:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \quad (4)$$

Takto určený stupeň elektrolytickej disociácie je však len zdanlivý, lebo ióny, pretože nesú opačné elektrické náboje, pri svojom pohybe za vedenia prúdu sa navzájom zdržujú, tým viac, čím je roztok koncentrovanejší. To má za

následok, že pohyblivosti iónov sú závislé od koncentrácie roztoku, takže pohyblivosti vystupujúce vo vzorcoch (2) a (3) nie sú totožné veličiny.

Pomerne ľahko merateľné pohyblivosti u iónov, vystupujúce vo vzťahu

$$v_e = uE \quad (a)$$

v ktorom v_e značí ich ustálenú rýchlosť v elektrickom poli intenzity E , jednoducho súvisia s ich difúznymi konštantami D . Tieto vystupujú v 1. Fickovom zákone difúzie

$$h = -D \frac{dc}{dx} \quad (b)$$

Odvodili sme ho v čl. 10.10 prvého dielu tejto učebnice.

Ak v_d značí rýchlosť iónu pri jeho difúzii, hustota difúzneho toku $h = v_d c$. Koncentrácia iónov c súvisí s ich ozmotickým tlakom π podľa vzorca $\pi = cRT$,

takže $\frac{dc}{dx} = \frac{1}{RT} \frac{d\pi}{dx}$. Preto

$$v_d = \frac{h}{c} = -\frac{1}{c} D \frac{dc}{dx} = -\frac{1}{cRT} D \frac{d\pi}{dx} \quad (c)$$

Na ión, ktorý sa pohybuje ustálene vplyvom elektrického poľa, účinkuje sila

$$f_e = veE \quad (d)$$

kde v je mocenstvo iónu a e elementárny elektrický náboj. Aby sme našli vhodné vyjadrenie sily pôsobiacej na ión pri ich čistej difúzii, majme na mysli rúrku s jednotkovým prierezom, v ktorej koncentrácia iónov sa pozdĺž jej osi mení. Vplyvom ozmotického tlaku na všetky ióny, ktoré sa nachádzajú medzi dvoma priečnymi rezmi vo vzájomnej vzdialenosti dx , pôsobí v smere osi X celková sila $-d\pi$, teda na jeden ión sila

$$f_d = \frac{-d\pi}{cN dx} \quad (e)$$

Z priamej úmernosti rýchlostí a príslušných síl $v_d : v_e = f_d : f_e$ vyplýva

$$-\frac{1}{cRT} D \frac{d\pi}{dx} : uE = -\frac{1}{c} \frac{d\pi}{N dx} : veE$$

teda

$$D = \frac{RT}{vF} u = \frac{kT}{ve} u \quad (5)$$

Keď sa ióny pri svojom pohybe za účinku elektrického poľa dostanú až k elektródam, odovzdajú im svoje náboje a potom sa alebo vylúčia, alebo podliehajú ešte ďalším chemickým reakciám. Na rozdiel od tzv. vodičov 1. triedy (kovy a uhlík), v ktorých vedenie elektrického prúdu uskutočňujú len elek-

tróny, v roztokoch elektrolytov, ktoré sú vodičmi 2. triedy, dochádza teda pri vedení elektrického prúdu k chemickým premenám. Keď pri nich z látok zložitejších vznikajú látky jednoduchšie, hovoríme, že nastáva rozklad pôsobením elektrického prúdu, tzv. *elektrolýza*.

3.4. Faradayove zákony o elektrolýze. Pre elektrochemické premeny na elektródach pri vedení prúdu v roztokoch elektrolytov platia dva zákony Faradayove, ktorý ich objavil r. 1836 experimentálne¹⁾. Prvý Faradayov zákon hovorí:

Hmotnosť m látky pri elektrolýze roztoku na elektróde vylúčenej alebo ináč chemicky pozmenenej je úmerná súčinu intenzity prúdu I a času jeho trvania t , čiže elektrickému množstvu $Q = \int I dt$ prešlému cez roztok. Keď prúd I sa s časom nemení, je

$$m = kIt \quad (1)$$

Konštanta k sa volá *elektrochemický ekvivalent*.

Množstvá rôznych látok vylúčených na elektródach tým istým prúdom alebo chemicky tam ináč pozmenených sú chemicky ekvivalentné. Pritom za chemicky ekvivalentné považujeme tie množstvá látok, ktoré sa môžu chemicky vzájomne zastupovať, alebo chemicky zlučovať. Napríklad s 1,008 g H, ktorý vo všetkých svojich zlúčeninách je jednomocným prvkom, je chemicky ekvivalentné množstvo chemicky jednomocného striebra hmotnosti 107,88 g alebo $\frac{1}{2} \cdot 63,57$ g medi v jej zlúčeninách, v ktorých je prvkom dvojmocným, a pod.

Podľa analógie s grammolekulou gramekvivalentom sa nazýva v chémii toľko gramov prvku, koľko jednotiek obsahuje jeho atómová váha α , rozdelená jeho mocenstvom ν (pri iónoch je to gramión rozdelený jeho mocenstvom). Keď napríklad atómová váha nejakého ν -mocného prvku je α , jeho gramekvivalent je $e = \frac{\alpha}{\nu} \text{ g} = \frac{A}{\nu}$, kde A je hmotnosť gramatómu.

Druhý Faradayov zákon hovorí:

Na vylúčenie (na chemické pozmenenie) gramekvivalentu ktorejkoľvek látky e potrebné rovnaké elektrické množstvo, jeden Faradayov náboj, pre ktorý sa experimentálne našla hodnota $F = 96\,494 \text{ C}$.

Spojením obidvoch Faradayových zákonov dochádzame k záveru, že kon-

¹⁾ Michael Faraday (1791—1867), anglický fyzik a chemik. Objavil najmä zákony elektrolýzy a elektromagnetickej indukcie. Zaviedol do fyziky pojem elektrického a magnetického poľa ako fyzikálnych realít. Avšak až J. C. Maxwell našiel pre tieto Faradayove predstavy primerané matematické vyjadrenie.