

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 $\frac{1}{2}$. 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.

štantným prúdom I za čas t sa vylúči $n = \frac{It}{\nu F}$ gramiónov ν -mocných iónov.

Keď príslušná iónová váha (pri jednoatómových iónoch totožná s atómovou váhou) je α , takže príslušný gramión je $A = \alpha g$, hmotnosť vylúčeného množstva látky je

$$m = nA = \frac{A}{\nu} \frac{It}{F} = \frac{A}{\nu F} It \quad (2)$$

Elektrochemický ekvivalent iónov vylučovaných pri elektrolýze je teda

$$k = \frac{A}{\nu F} = \frac{e}{F} \quad (3)$$

kde $e = \frac{A}{\nu}$ je chemický ekvivalent.

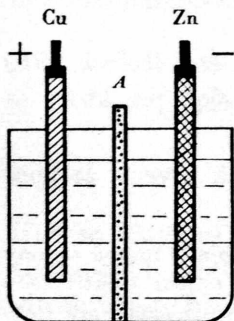
Elektrochemický ekvivalent striebra, ktorého ióny sú jednomocné a pomocou ktorého bol definovaný medzinárodný ampér, je napríklad

$$k = \frac{A}{F} = \frac{107,88}{96\,494} \text{ g/C} = 1,118 \text{ mg/C}$$

Už z predchádzajúceho článku vieme, že Faradayov náboj F sa rovná súčinu náboja elektrónu a Avogadroho čísla, $F = eN$. Keď okrem Faradayovho náboja, ktorý experimentálne možno určiť veľmi presne, dosadíme do tohto vzťahu aj náboj jedného elektrónu, určený napríklad metódou Milikanovou (čl. 1.16), môžeme zo vzťahu vypočítať Avogadrovo číslo.

$$N = \frac{F}{e} = \frac{96\,494}{1,602 \cdot 10^{-19}} = 6,023 \cdot 10^{23}$$

3.5. Galvanické články. Galvanické články sú zariadenia, pomocou ktorých možno vo vodičoch elektriny udržiavať po dlhý čas pomerne dosť silné prúdy, pričom na to potrebná energia vzniká v galvanických článkoch na účet chemickej energie. Každý galvanický článok sa skladá z dvoch — obyčajne kovových tyčí alebo dosák — *elektrod*, ponorených do toho istého alebo dvoch stykajúcich sa, elektricky vodivých roztokov. Napríklad Daniellov článok (obr. 3.7) sa skladá zo zinkovej elektródy ponorenej do vodného roztoku síranu zinočnatého (ZnSO_4) a z medenej elektródy ponorenej do vodného roztoku síranu meďnatého (CuSO_4). Roztoky sú oddelené porovitou priehradkou A .



Obr. 3.7.

Keď z roztoku vyčnievajúce konce elektród galvanického článku, tzv. *póly* galvanického článku, nie sú vo-