

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

Keď príslušná iónová váha (pri jednoatómových iónoch totožná s atómovou váhou) je  $\alpha$ , 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.

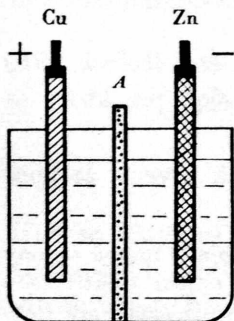
Elektrochemický ekvivalent striebra, ktorého ióny sú jednomocné a pomocou ktorého bol definovaný medzinárodný ampér, je napríklad

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

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.

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

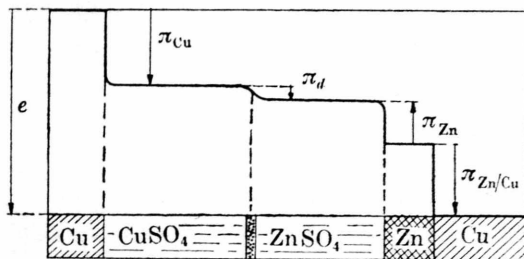
**3.5. Galvanické články.** Galvanické články sú zariadenia, pomocou ktorých možno vo vodičoch elektriny udržiavať po dlhý čas pomerne dosť silné prúdy, pričom na to potrebná energia vzniká v galvanických článkoch na účet chemickej energie. Každý galvanický článok sa skladá z dvoch — obyčajne kovových tyčí alebo dosák — *elektrod*, ponorených do toho istého alebo dvoch stýkajúcich sa, elektricky vodivých roztokov. Napríklad Daniellov článok (obr. 3.7) sa skladá zo zinkovej elektródy ponorenej do vodného roztoku síranu zinočnatého ( $\text{ZnSO}_4$ ) a z medenej elektródy ponorenej do vodného roztoku síranu meďnatého ( $\text{CuSO}_4$ ). Roztoky sú oddelené porovitou priehradkou  $A$ .



Obr. 3.7.

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

divo spojené, ich elektrické potenciály sa navzájom nerovnajú, a to — na rozdiel od termočlánkov — ani v tom prípade, keď teplota v článku je všade rovnaká a elektródy článku sú opatrené svorkami z toho istého kovu. Príčinou toho je, že na rozhraní vodičov 1. a 2. triedy tvoria sa elektrické dvojvrstvy elektrochemickou reakciou. Pokles elektrického potenciálu v takejto dvojvrstve, myslený ako potenciál elektródy vzhľadom na roztok, do ktorého je elektróda ponorená, nazýva sa *elektrodový potenciál* a je závislý popri teplote a tlaku aj od kvality elektródy a roztoku. Na rozhraní stýkajúcich sa roztokov vytvára sa tiež potenciálová diferenciacia, tzv. *difúzny potenciál*, ktorého príčinou je nerovnaká difúzna rýchlosť iónov oboch roztokov nesúcich elektrické náboje.



Obr. 3.8.

Galvanický článok nazývame *úplným*, keď jeho elektródy sú opatrené svorkami z toho istého kovu. Chod elektrického potenciálu pozdĺž čiary spájajúcej obidve svorky Daniellovho článku, ktorého zinková elektróda je opatrená svorkou z medi, podáva obr. 3.8. Z neho je zrejmé, že elektromotorická sila úplného Daniellovho článku, definovaná ako rozdiel potenciálov jeho svoriek, je

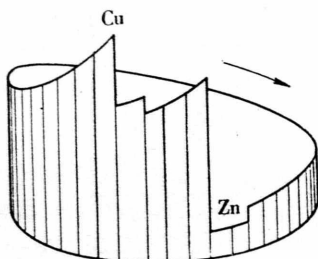
$$e = \pi_{Cu} + \pi_d - \pi_{Zn} + \pi_{Zn/Cu} \quad (1)$$

kde  $\pi_{Cu}$  je elektrodový potenciál kladnej elektródy článku,  $\pi_{Zn}$  elektrodový potenciál zápornej elektródy článku,  $\pi_{Zn/Cu}$  kontaktný potenciál na styku Zn/Cu a  $\pi_d$  difúzny potenciál.

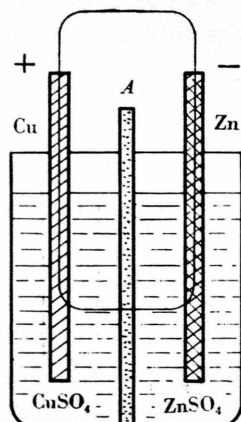
Existencia elektrodových, kontaktných a difúzných potenciálov dokazuje, že v nehomogénnom vodivom prostredí v okruhu článku na voľné nosiče elektrického náboja pôsobia dvojake sily: 1. sily elektrického poľa budeného nábojmi dvojvrstiev, ktoré sa snažia tieto potenciály zrušiť, a 2. sily iného pôvodu, ktoré tomu zabraňujú. Tieto posledné boli príčinou vzniku dvoj-

vrstiev, ktoré sa nimi pri odbere prúdu z galvanického článku ustavične obnovujú.

Keď svorky galvanického článku, napríklad Daniellovho, spojíme pomocou dlhého a dostatočne tenkého drôtu, alebo prostredníctvom drôtu zhotoveného z látky s väčším merným odporom (aby prúd v okruhu nebol príliš silný), elektrický potenciál sa mení pozdĺž takto vytvoreného okruhu spôsobom znázorneným na obr. 3.9, v ktorom potenciály jednotlivých bodov okruhu sú vynesené na povrchu valcovej plochy. Z tohto znázornenia je zrejmé, že rozdiel potenciálov elektród pracujúceho článku, jeho tzv. *svorkové napätie*, je menší ako jeho elektromotorická sila v dôsledku poklesu elektrického potenciálu na vnútornom odpore článku.



Obr. 3.9.



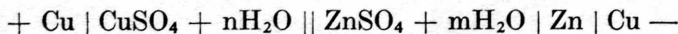
Obr. 3.10.

Podľa obr. 3.9 v okruhu galvanického článku súčet vzostupov elektrického potenciálu, t. j. elektromotorická sila článku, rovná sa súčtu ohmických napätí na jednotlivých úsekoch okruhu, t. j. súčtu súčinov prúdu v okruhu  $I$  a elektrického odporu príslušného úseku. Prúd  $I$  v okruhu pracujúceho článku splňuje teda rovnicu  $e = IR + IR_v = I(R + R_v)$ , alebo

$$I = \frac{e}{R + R_v} \quad (2)$$

kde  $e$  je ems. pôsobiaca v okruhu článku,  $R$  odpor vonkajšieho spojenia a  $R_v$  vnútorný odpor článku. Vzorec (2) sme získali všeobecnejšou úvahou už v čl. 2.4.

Doteraz sme definovali elektromotorickú silu galvanického článku aj termočlánku ako rozdiel potenciálov ich vodivo nespojených pólů. Presvedčíme sa, že aj bez zmeny obsahu definície elektromotorickej sily článku možno ju podať aj ináč. Majme na mysli opäť napríklad Daniellov článok (obr. 3.10)



Ako už vieme, vnútri článku účinkuje na kladný jednotkový náboj sila elektrického poľa, rovnajúca sa jeho intenzite  $\mathbf{E}$ , a sila „iného“ pôvodu  $\mathbf{E}_i = \mathbf{f}_i/q$ , ktorá má tiež význam intenzity silového pôsobenia. Ak je článok otvorený, takže ním prúd neprechádza, je vnútri článku všade  $\mathbf{E} + \mathbf{E}_i = 0$ . Preto pozdĺž čiary vnútri článku od jeho kladného až po záporný pól počítaný integrál

$$\int_{+}^{-} (\mathbf{E} + \mathbf{E}_i) \cdot d\mathbf{s} = 0$$

alebo

$$e = \int_{+}^{-} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s} = \int_{-}^{+} \mathbf{E}_i \cdot d\mathbf{s}$$

Pretože však v okolí článku je všade  $\mathbf{E}_i = 0$ , je tiež

$$e = \oint \mathbf{E}_i \cdot d\mathbf{s} \quad (3)$$

príčom uzavretá integračná dráha je orientovaná spôsobom vyznačeným šípkou na obr. 3.10. Definíciu elektromotorickej sily (tú istú vzorcom (3) možno použiť aj pre pracujúci článok a je — ako uvidíme — nepostrádateľná pri úvahách vzťahujúcich sa na javy tzv. *elektromagnetickej indukcie* (čl. 6.1), lebo pole indukovanej elektrickej intenzity nie je potenciálové.

Vysvetlíme ešte vznik elektródového potenciálu elektródy galvanického článku na jednoduchom prípade kovovej elektródy ponorenej do roztoku jej vlastnej soli. Elektróda nadobúda v roztoku svojej soli (vo všeobecnosti aj v akomkoľvek inom elektricky vodivom roztoku) iný elektrický potenciál než je potenciál roztoku tým, že alebo vysielala do roztoku svoje ióny, alebo naopak sa z roztoku na elektróde niečo iónov vylúči. Napríklad strieborná elektróda ponorená do vodného roztoku dusičnanu strieborného  $\text{AgNO}_3$  vysielala do roztoku strieborné, kladný elektrický náboj nesúce ióny  $\text{Ag}^+$ , vznikajúce podľa rovnice  $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e$ , pričom na elektróde ostávajú v prebytku elektróny nesúce záporný elektrický náboj. Elektróda nadobúda tým vzhľadom na roztok záporný elektrický potenciál a na jej povrchu vzniká elektrická dvojvrstva, tvorená voľnými elektrónmi v elektróde a prebytočnými iónmi  $\text{Ag}^+$  v roztoku. V koncentrovanejšom roztoku  $\text{AgNO}_3$  nadobúda však strieborná elektróda elektrický potenciál kladný, lebo sa na nej z takéhoto roztoku strieborné ióny  $\text{Ag}^+$  vylučujú, a v roztoku ostávajú v prebytku ióny dusičnanové,  $\text{NO}_3^-$ , nesúce záporný elektrický náboj. V oboch prípadoch tvorba alebo vylučovanie iónov deje sa však len tak dlho, pokiaľ tento dej potenciálovým rozdielom vznikajúcim medzi elektródou a roztokom nie je zastavený. Po kratšom alebo dlhšom čase nastane elektródová rovnováha, pri ktorej už nijaký elektródový dej neprebíha a elektróda má stály potenciál.

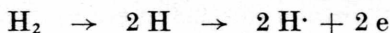
Experimentálne meranie elektródových potenciálov naráža na veľké ťažkosti, lebo kovovú alebo uhlíkovú elektródu možno síce ľahko spojiť pomocou kovového vodiča vodivo so svorkou voltmetra alebo iného zariadenia slúžiaceho na meranie potenciálových rozdielov, elektrolyt možno však spojiť vodivo s druhou svorkou voltmetra len tak, že sa do elektrolytu ponorí ešte nejaká ďalšia elektróda. Tým sa však vlastne vytvorí už galvanický článok, takže príslušným meraním neurčujeme elektródový potenciál skúmanej elektródy, ale ems tohto článku. Pre túto ems platí:

$$e = \pi + \pi_a - \pi_r \quad (3)$$

kde  $\pi$  je hľadaný elektródový potenciál,  $\pi_r$  elektródový potenciál pomocnej, tzv. *referenčnej* elektródy a  $\pi_a$  difúzny potenciál na styku roztokov obidvoch elektród v prípade, že zvolená referenčná elektróda je ponorená do svojho vlastného roztoku. Pretože difúzny potenciál  $\pi_a$  býva obyčajne veľmi malý, resp. pretože vhodnými zásahmi do zloženia roztokov obidvoch elektród možno docieľiť, aby bol veľmi malý, predchádzajúci vzťah možno písať v zjednodušenom tvare

$$e = \pi - \pi_r \quad (4)$$

Z opísaných príčin vo fyzikálnych a fyzikálne chemických tabuľkách namiesto skutočných elektródových potenciálov udávajú sa ems galvanických článkov, ktorých druhou elektródou je vždy tá istá referenčná elektróda. Za referenčnú elektródu sa obyčajne volí tzv. *vodíková elektróda*, ktorou je platínová elektróda nasýtená vodíkom pod tlakom 1 atm, ponorená do roztoku kyseliny s jednotkovou koncentráciou ( $c = 1$  gramión v litri) vodíkových iónov. Jej záporný elektródový potenciál sa vytvára podľa rovnice



Tabuľka 3.3

Normálne elektródové potenciály niektorých prvkov

Zn	-0,76 V	Cu	+0,34 V
Fe	-0,43 V	Ag	+0,80 V
Cd	-0,40 V	Hg	+0,86 V
Ni	-0,22 V	Br	+1,08 V
Pb	-0,12 V	Cl	+1,36 V
H	$\pm 0,00$ V	O	+1,68 V

Potenciál elektródy, vzťahujúci sa na vodíkovú elektródu, keď je ponorená do tzv. normálneho roztoku svojej soli, t. j. do roztoku s jednotkovou ekvivalentovou koncentráciou, nazýva sa jej *normálnym elektródovým potenciálom*.

Pri plyne je to potenciál elektrochemicky indiferentnej elektródy nasýtenej týmto plynom pod tlakom 766 torrov. Pritom sa predpokladá, že elektródy sú opatrené medenou svorkou.

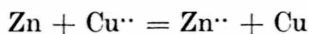
Keď na elektródu ponorenú do roztoku vhodného elektrolytu prinášame kladný alebo záporný elektrický náboj (napríklad vodivým spojením elektródy galvanického článku s jeho druhou elektródou), elektródovú rovnováhu porušujeme. To má za následok také elektrochemické pochody na povrchu elektródy, že sa nimi — vonkajším zásahom pozmeňovaný — elektródový potenciál viac alebo menej rýchle obnovuje. Keď toto ustavičné obnovovanie elektródového potenciálu je veľmi dokonalé, hovoríme, že elektróda je *ne-polarizovateľná*. V opačnom prípade sa elektróda nazýva *polarizovateľná*. V skutočnosti každá elektróda je len viac alebo menej ľahko polarizovateľná. Je zrejmé, že na zhotovovanie galvanických článkov určených na odber prúdu sa hodia len také elektródy, ktoré vo vhodne zvolenom roztoku sú len málo polarizovateľné.

Podľa kvality elektród a roztokov galvanické články možno rozdeliť na tri skupiny. Galvanický článok môže sa skladať: a) z dvoch rôznych elektród ponorených do dvoch rôznych, ale stýkajúcich sa roztokov; b) z dvoch rôznych elektród ponorených do toho istého roztoku; c) z dvoch totožných elektród ponorených do dvoch rôznych roztokov.

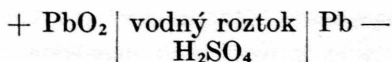
Príkladom článku prvého druhu je *Daniellov článok*. Jeho schéma je



Elektródy tohto článku sú málo polarizovateľné a jeho ems je asi 1 volt. Pri odbere prúdu prebiehajú v ňom tieto elektródové deje: na kladnej elektróde  $\text{Cu}^{++} + 2e = \text{Cu}$  a na zápornej  $\text{Zn} = \text{Zn}^{++} + 2e$ . Celková látková premena je teda vyjadrená rovnicou

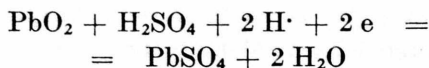


V pracujúcom galvanickom článku sa dejú také chemické zmeny, že sa nimi článok znehodnocuje („*vybíja*“). Jeho elektromotorická sila sa znižuje, až sa napokon rovná nule. Keď však cez článok vedieme z nejakého cudzieho zdroja elektrický prúd v opačnom zmysle, než v akom prúd prechádza pracujúcim článkom, niekedy sa článok regeneruje („*nabíja*“). Takéto galvanické články sa nazývajú *akumulátory*, lebo možno v nich veľké množstvo elektrickej energie nahromadiť, čiže akumulovať. Najznámejší je *olovený akumulátor*, ktorého schéma je

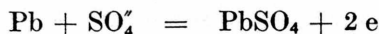


Je to teda galvanický článok s dvoma rôznymi elektródami v tom istom roztoku. Jeho kladná elektróda z dôvodov mechanickej pevnosti, ako aj pre potrebnú elektrickú vodivosť nie je však zhotovená z čistého  $\text{PbO}_2$ , ale je to z olova zhotovená mreža, do ktorej je kyslíčnik olovičitý len vlisovaný.

V pracujúcom olovenom akumulátore prebiehajú tieto deje: 1. na kladnej elektróde



2. na zápornej elektróde



Celková látková premena v pracujúcom olovenom akumulátore je vyjadrená rovnicou



podľa ktorej v pracujúcom olovenom akumulátore koncentrácia vodného roztoku kyseliny sírovej sa znižuje a súčasne na oboch jeho elektródach sa usadzuje síran olovnatý  $\text{PbSO}_4$ , vo vode málo rozpustný.

Pri nabíjaní akumulátora prebiehajú v ňom tie isté deje, ale v opačnom zmysle.

Medzinárodný volt (pozri čl. 2.2) je realizovaný pomocou tzv. *Westonovho normálneho článku*. Kladnou elektródou tohto článku (obr. 3.11) je ortuť, nad ktorou je pasta z  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  a  $\text{CdSO}_4$ ; zápornou elektródou je kadmiový amalgám (1 diel Cd a 7 dielov Hg). Elektrolytom je nasýtený vodný roztok  $\text{CdSO}_4$ . Podľa definície medzinárodného voltu ems tohto článku pri teplote  $20^\circ\text{C}$  je presne 1,0183-volt.

## 4. MAGNETOSTATICKÉ POLE

**4.1. Základné magnetické javy.** Prírodný magnetovec ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) alebo oceľ, ktorá bola umiestená nejaký čas v blízkosti magnetovca alebo vodiča elektrického prúdu (napríklad vnútri solenoidu), vyznačujú sa schopnosťou priťahovať k sebe železné piliny, ako aj niektoré iné kovy (kobalt a nikel) a kovové zliatiny. Nazývajú sa *magnetmi*. Magnetovec má túto vlastnosť, už ako sa nájde v prírode. Nazýva sa *prírodným magnetom*. Zmagnetovaná oceľ je