

Vedení proudu v kapalinách

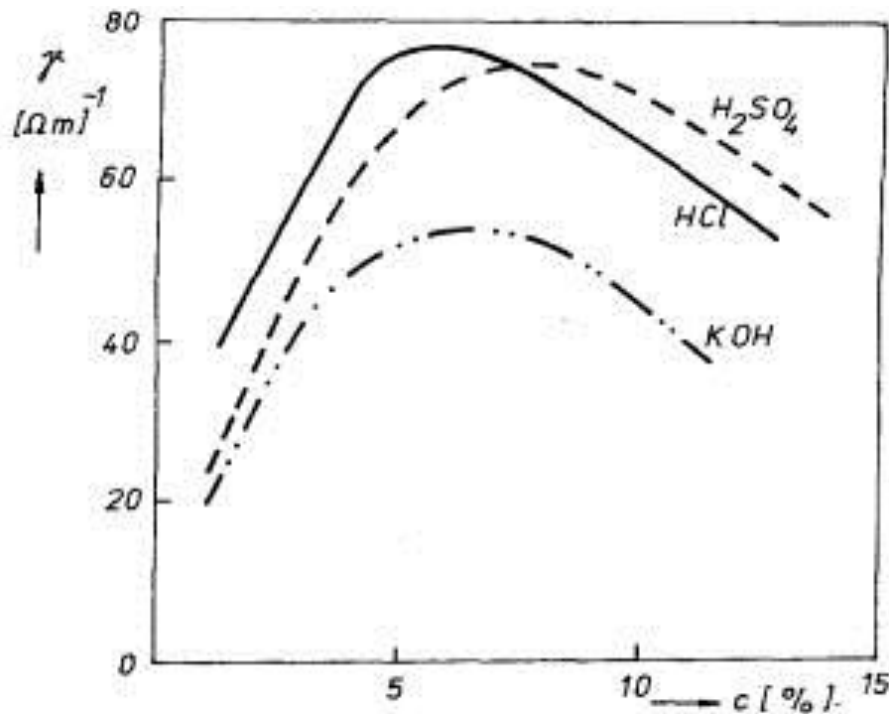
- čisté látky nebo roztoky
iontová vodivost - transport hmoty

látka	měrná vodivost ($\Omega \cdot m$) ⁻¹	teplota (K)
voda (H ₂ O)	$4 \cdot 10^{-6}$	300
kyselina chlorovodíková (HCl)	$1 \cdot 10^{-6}$	300
tetrachlormetan (CCl ₄)	$4 \cdot 10^{-16}$	300
vodný roztok HCl (10^{-4} mol/litr)	$4 \cdot 10^{-3}$	300
vodný roztok HNO ₃ ($3 \cdot 10^{-4}$ mol/litr)	$1 \cdot 10^{-2}$	300

- *elektrolyty - látky, jejichž roztoky vedou el. proud*
- silné elektrolyty: soli anorganických i organických kyselin, a dále většina anorganických kyselin a zásad (HCl, H₂SO₄, HNO₃, KOH, NaOH atd.)
- slabé elektrolyty: některé organické kyseliny (kyselina octová, kyselina mravenčí atd.) a některé anorganické kyseliny a zásady (kyselina boritá, amoniak apod.)
- některé látky nezvyšují vodivost: např. ethanol
- zařazení má smysl pouze ve vztahu k určitému rozpouštědлу

Vedení proudu v kapalinách

- rozhodující vlastnost pro vytváření vodivých roztoků: **permitivita**
- **Schopnost vytvářet vodivé roztoky roste s rostoucí permitivitou**
- např. voda ($\epsilon_r = 80$) vs. benzen C_6H_6 ($\epsilon_r = 2,3$)
- nositele proudu v roztocích elektrolytů tvoří **ionty elektrolytu**
- *elektrolytická disociace* - štěpení molekul elektrolytu na kladné ionty (kationty) a na záporné ionty (anionty)
- Měrná vodivost roztoků silně závisí na koncentraci



Výklad vodivosti roztoků

- Štěpení, tj. *elektrolytická disociace*, molekul je důsledek vzájemné interakce mezi molekulami elektrolytu a rozpouštědla
- V daném roztoku tedy existuje vždy **určitá koncentrace kladných a záporných nositelů proudu**
- je určena pouze druhem látek tvořících roztok, jeho koncentrací, teplotou a případně jinými fyzikálními podmínkami
- **Na vzniku nositelů proudu** se však za normálních podmínek **nepodílí** přiložené **elektrické pole**.
- **El. pole** se podílí na vzniku elektrického proudu pouze tím, že **uvádí již existující nositele proudu do pohybu**.

- pro platnost Ohmova zákona je nutná vedle nezávislosti koncentrace nositelů proudu na intenzitě pole i obdobná nezávislost jejich pohyblivosti.
- v případě roztoku zřejmě dobře splněn, neboť lze přirozeně předpokládat, že každý iont je "hustě" obklopen molekulami rozpouštědla, které mu brání v pohybu
- Pohyb iontu v roztoku můžeme tedy s dobrým přiblížením považovat za pohyb tělesa ve spojitém viskózním prostředí

Vodivost roztoků

- Pokud se molekula štěpí na dva ionty opačné polarity se stejnou absolutní hodnotou náboje q ($\mu^{(+)}$, $\mu^{(-)}$ jsou pohyblivosti iontů):

$$\gamma = n_0 q \left(\left| \mu^{(+)} \right| + \left| \mu^{(-)} \right| \right).$$

Vodivost roztoků

- podíl, kterým se na přenesení celkového náboje Q podílejí: *Hittorfova převodní čísla* t_A , t_K :

$$t_A = \frac{Q_A}{Q}, \quad t_K = \frac{Q_K}{Q}.$$

- z celkového náboje velikosti Q , prošlého roztokem, byla část Q_A přenesena kationty a část Q_K anionty
- protože $Q = Q_A + Q_K \Rightarrow t_A + t_K = 1$.
- Hittorfova převodní čísla lze určit měřením ze změn koncentrace elektrolytu v blízkosti elektrod, popřípadě z pohybu rozhraní mezi dvěma elektrolyty při průchodu proudem.
- pomocí pohyblivostí:

$$t_A = \frac{\mu^{(-)}}{\left| \mu^{(+)} + \left| \mu^{(-)} \right| \right|}, \quad t_K = \frac{\mu^{(+)}}{\left| \mu^{(+)} + \left| \mu^{(-)} \right| \right|}.$$

- Nejčastěji se užívají hodnoty při "*nekonečném zředění*", tj. hodnoty extrapolované k nulové koncentraci, aby bylo možné zanedbat vzájemné interakce mezi ionty elektrolytu

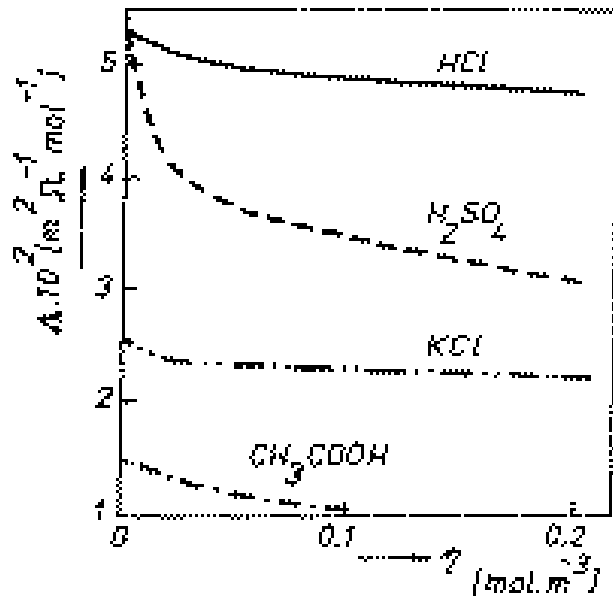
Vedení proudu v kapalinách

- *molární vodivost* (Λ): vyjadřuje měrnou vodivost roztoku, v němž na jednotkový objem připadá jeden mol částic realizujících vodivost (η je molární koncentrace).

$$\Lambda = \frac{\gamma}{\eta}.$$

- musí být vždy (například chemickým vzorcem) specifikován druh částic

Vedení proudu v kapalinách



Obr. 7.37 Koncentrační závislost molární vodivosti vodných roztoků některých elektrolytů.

- molární vodivost s rostoucí koncentrací roztoku klesá
- se změnou koncentrace se mění stupeň disociace elektrolytu
- na koncentraci závisí schopnost pohybu nositelů proudu
- jednotka $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
- hodnota molární vodivosti Λ_∞ získaná extrapolací k nulové koncentraci = *molární vodivostí při nekonečném zředění*
- schopnost jednoho molu daných částic vést proud v situaci, kdy lze zanedbat jejich vzájemnou interakci.

Vedení proudu v kapalinách

$$\Lambda_{\infty} = \Lambda_{\infty,A} + \Lambda_{\infty,B}$$

- vodivost roztoku elektrolytu realizována několika typy iontů, je výsledná molární vodivost při nekonečném zředění rovna součtu molárních vodivostí realizovaných jednotlivými ionty.
- - **Kohlrauschův zákon = zákon nezávislého pohybu nositelů proudu v roztoku**
- dva druhy nosičů proudu A a B vytvářejí molární vodivosti při nekonečném zředění $\Lambda_{\infty,A}$ a $\Lambda_{\infty,B}$

Koncentrační závislost měrné vodivosti - slabé elektrolyty

- Koncentrační závislost měrné vodivosti lze vysvětlit pomocí *Arrheniovy teorie disociace*.
- závislost měrné vodivosti dána právě jen koncentrační závislostí hustoty nositelů proudu
- Pp.: zanedbáme v prvním přiblížení koncentrační závislost pohyblivosti.
- V daném roztoku probíhá neustále jednak proces *disociace* dosud nedisociovaných molekul, jednak proces *rekombinace*, při němž se ionty elektrolytu spojují opět v elektricky neutrální molekulu.



- *V rovnovážném stavu se počet přechodů obou procesů vyrovná*, takže se celkový počet disociovaných molekul v roztoku již s časem nemění.

Koncentrační závislost měrné vodivosti - slabé elektrolyty

- Pp., že dané koncentraci roztoku odpovídá c molekul elektrolytu v jednotce objemu.
- *Disociační stupeň* α - vyjadřuje relativní počet disociovaných molekul.
- Počet disociovaných molekul v jednotce objemu tedy bude αc , zatímco počet nedisociovaných bude $(1 - \alpha)c$.
- proces disociace probíhá s pravděpodobností p (*rychlostní konstanta disociace*)
- Počet molekul, které v jednotce objemu disociují za jednotku času: $\Delta n = (1 - \alpha)cp$
- proces rekombinace probíhá s pravděpodobností q (*rychlostní konst. rekombinace*)
- Počet molekul Δn rekombinujících v jednotce objemu za jednotku času: $\Delta n = q\alpha^2c^2$

$$c \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{p}{q} = K_D.$$

- K_D - *disociační konstantou* a nezávisí již na koncentraci roztoku.
- Vyjadřuje schopnost daného elektrolytu disociovat v daném rozpouštědle.
- Speciálně pro velmi malé koncentrace: $\alpha \rightarrow 1 \Leftrightarrow$ měrná vodivost roztoku poroste úměrně s jeho koncentrací.
- *Arrheniův vztah pro molární vodivost:*

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}.$$

Koncentrační závislost měrné vodivosti - slabé elektrolyty

- *Ostwaldův zředovací zákon:*

$$K_D = \frac{\Lambda^2}{\Lambda_{\infty} (\Lambda_{\infty} - \Lambda)} c,$$

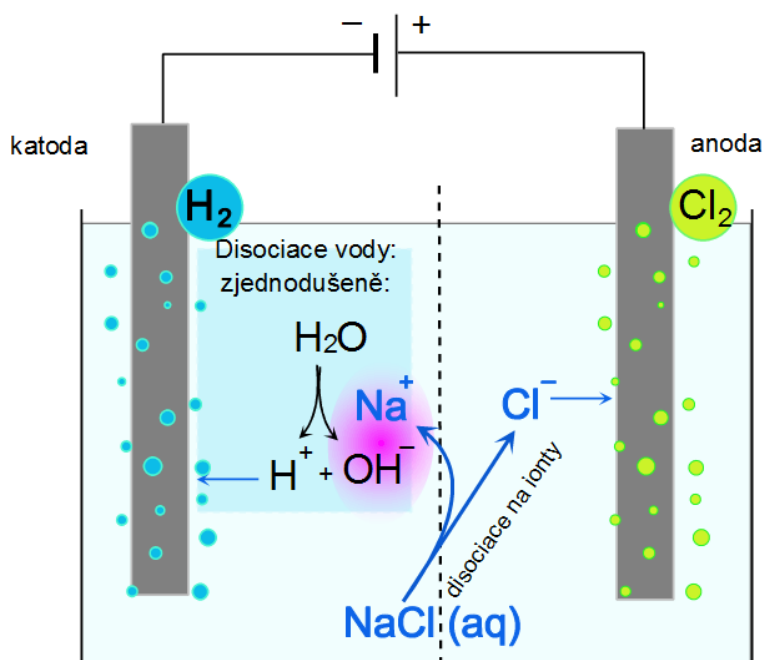
- teorie disociační rovnováhy platí pouze pro *slabé elektrolyty*.

Koncentrační závislost měrné vodivosti - silné elektrolyty

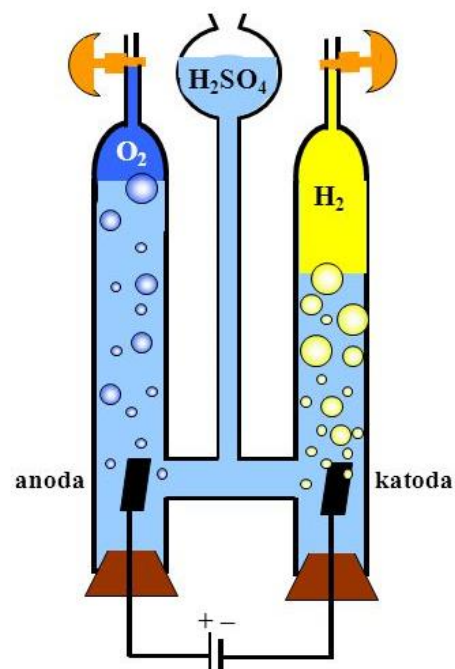
- V případě silných elektrolytů totiž existují důvody k předpokladu, že i při konečných (a někdy značně vysokých) koncentracích roztoků jsou téměř všechny molekuly elektrolytu disociovány, takže pojem disociační rovnováhy přestává mít smysl.
- P. Debye, E. Hückel (1923) - **teorie založená na modelu mikroskopického popisu elektrické interakce mezi ionty v ionizovaném prostředí**, zatímco interakce jiného typu zanedbává.
- Uvažovaný iont vyvolá - elektrostatickou interakcí s nejbližšími ionty - přerozdělení jejich poloh tak, že náboj uvažovaného iontu bude do značné míry odstíněn.
- Na stínění se podílí ionty, jejichž vzdálenost od uvažovaného iontu je menší než jistá veličina λ_D , nazývaná *Debyeův-Hückelův poloměr*
- Debyeovu-Hückelovu teorii lze aplikovat nejen na chování elektrolytů, ale také na chování plazmatu.

Faradayovy zákony elektrolýzy

- Chemické změny v roztoku a na elektrodách, které nastávají při průchodu proudem.
- Závisí na materiálu elektrod a na typu elektrolytu.
- Dána povahou fyzikálně chemických procesů probíhajících při styku elektrod s elektrolytem (rozpuštění materiálu elektrod, vylučování látek na elektrodách, různých chemických reakcí apod.).



roztok NaCl v H_2O



elektrolýza vody
roztok H_2SO_4 v H_2O

Faradayovy zákony elektrolýzy

- Chemické změny v roztoku a na elektrodách, které nastávají při průchodu proudem.
- Závisí na materiálu elektrod a na typu elektrolytu.
- Dána povahou fyzikálně chemických procesů probíhajících při styku elektrod s elektrolytem (rozpuštění materiálu elektrod, vylučování látek na elektrodách, různých chemických reakcí apod.).
- **katoda = redukce** (elektrolyzér +, galvanický článek -)
- **anoda = oxidace** (elektrolyzér -, galvanický článek +)

- *Faradayovy zákony elektrolýzy* jsou bezprostředním důsledkem Avogadrova zákona.
- Nechtě při projití náboje Q roztokem se vyloučí určité množství látky o hmotnosti M .
- Jestliže každý iont nese z elementárních nábojů, je k přenesení náboje Q zapotřebí $n = Q/ez$ iontů.
- pomocí Avogadrova zákona: $M = A_m n / N_0$, kde N_0 je Avogadrova konstanta a A_m relativní molekulová hmotnost iontu.
$$M = \frac{A_m}{N_0 e z} Q,$$
- Elektrochemický ekvivalent A [kg/C]:
$$A = \frac{A_m}{N_0 e z}.$$

Elektrolýza, Faradayovy zákony

- 1. Faradayův zákon: $M = AQ$
- V případě, kdy se na uvažované elektrodě vylučuje pouze jediný druh látky, je její množství M úměrné prošlému náboji Q
- Též vyplývá 2. Faradayův zákon:
$$\frac{M_A}{M_B} = \frac{A_A}{A_B}$$
- Souvislost mezi množstvími různých látek vyloučených stejným nábojem Q : Jestliže dvěma roztoky různých elektrolytů projde též elektrický náboj Q , bude poměr hmotností látek M_A, M_B , vyloučených na příslušných elektrodách, roven poměru jejich chemických ekvivalentů A_A, A_B .
- k vyloučení jednoho molu chemických ekvivalentů libovolné látky je zapotřebí vždy stejný náboj F , který se nazývá *Faradayovým nábojem*, (někdy též, *Faradayovou konstantou*)
- Faradayův náboj $F = N_0 e = 96\,485,3415(39) \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Elektrochemické procesy na elektrodách - elektrodové potenciály, galvanické články

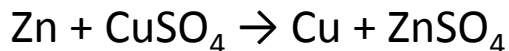
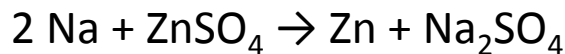
- Každý kov ponořený do vody nebo do vodního roztoku má určitou tendenci se rozpouštět.
- Při rozpouštění mohou do roztoku přecházet jen kladné ionty, takže kov se přebytečnými elektrony nabíjí záporně.
- Opačný proces: tendence kladných iontů z roztoku zabudovávat se do krystalové mřížky elektrody.
- Přejedem těchto kationtů se bude naopak elektroda nabíjet kladně.
- Po určité době: rovnovážný stav, při kterém si za jednotku času elektroda a roztok vzájemně vymění stejný počet iontů.
- Existence nenulového potenciálového rozdílu mezi elektrodou a roztokem
- Rovnovážná napětí mezi elektrodami a roztokem se ve fyzikální chemii nazývají *elektrodovými potenciály* = elektromotorické napětí článku, jehož jednu elektrodu tvoří zkoumaná látka, druhou zvolená standardní elektroda, přičemž roztok elektrolytu je určitým způsobem standardizován.
- často se vztahují k tzv. *standardní vodíkové elektrodě*

Beketovova řada kovů

kov	elektrodový potenciál E°/V	kov	elektrodový potenciál E°/V
lithium	-3.0401	měď	+0.34
cesium	-3.026	bismut	+0.2
rubidium	-2.98	ruthenium	+0.300
draslík	-2.931	stříbro	+0.7996
barium	-2.912	rtuť	+0.80
stroncium	-2.899	platina	+1.188
vápník	-2.868	zlato	+1.52
sodík	-2.71		
hořčík	-2.372		
beryllium	-1.85		
hliník	-1.66		
titan	-1.63		
mangan	-1.185		
zinek	-0.7618		
chróm	-0.74		
železo	-0.44		
kadmium	-0.40		
indium	-0.34		
thallium	-0.34		
kobalt	-0.28		
nikl	-0.25		
cín	-0.13		
olovo	-0.13		
vodík	0		

Kov stojící výše dokáže kov (v kladném oxidačním stavu) stojící níže redukovat a sám se tím pádem oxidovat

Např.

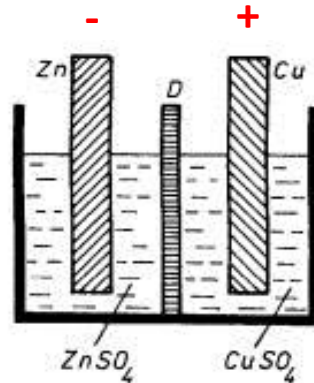


**Oxidací rozumíme odnímání elektronů,
redukcí příjem elektronů**

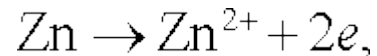


Elektrochemické procesy na elektrodách - elektrodové potenciály, galvanické články

■ Daniellův článek



- na záporné zinkové elektrodě anodická reakce (oxidace)



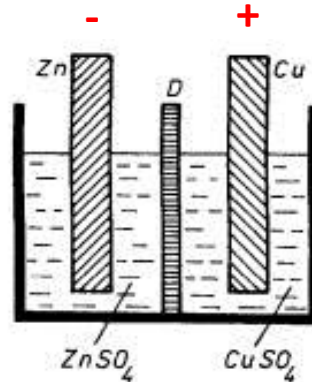
- na kladné měděné elektrodě probíhá reakce katodická (redukce):



- Nádoba rozdělená na dvě části průlinčitou přepážkou *D* (diafragmou) - do určité míry zabraňuje smíchání kationtů z jednotlivých částí nádoby.
- Po ustavení rovnováhy bude mezi elektrodami napětí asi 1,1 V
- Při spojení obou elektrod vnějším vodičem je článek schopen udržet ve vzniklém obvodu proud.

Elektrochemické procesy na elektrodách - elektrodové potenciály, galvanické články

■ Daniellův článek



- probíhající elektrolýza charakterizována pouze rozpouštěním zinkové elektrody a usazováním měďnatých iontů na elektrodě měděné.
- Chemické složení elektrod by se tedy neměnilo a polarizační napětí by bylo dáno pouze změnami koncentrace roztoků.
- Ve zcela vybitém článku jsou všechny měďnaté ionty vyloučeny na kladné elektrodě a elektrolyt je tvořen jen chloridem zinečnatým.
- Daniellův článek má malou životnost a s ohledem na dnešní potřeby není použitelný.

Elektrochemické procesy na elektrodách - elektrodové potenciály, galvanické články

- Necht' V_{Cu} a V_{Zn} jsou příslušné elektrodové potenciály, tj. napětí jednotlivých elektrod vůči příslušným roztokům v rovnovážném stavu iontových procesů na jejich površích.
- Pp. roztok v obou částech nádoby má stejný elektrický potenciál φ_r

$$\varphi_{Zn} = \varphi_r + V_{Zn}, \quad \varphi_{Cu} = \varphi_r + V_{Cu}$$

- Napětí, které vytvoří elektrické pole mezi oběma elektrodami, pak bude mít rovnovážnou hodnotu:

$$U_0 = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn} = V_{Cu} - V_{Zn}$$

- Při spojení elektrod vnějším vodičem budou účinkem tohoto pole přecházet volné elektrony ze zinkové na měděnou elektrodu, čímž se ovšem zmenší napětí a poruší se rovnováha v iontových procesech na elektrodách. Zinková elektroda bude opět získávat přebytek záporných nábojů a měděná elektroda přebytek kladných nábojů. Vnější vodičem poteče proud tak dlouho, pokud zůstanou zachovány uvedené poměry uvnitř článku.

Elektrochemické procesy na elektrodách - elektroodové potenciály, galvanické články

- U_0 je zřejmě svorkovým napětím článku
- Není-li z něj odebírán proud, můžeme položit $U_0 = \mathcal{E}$
- Elektromotorické napětí \mathcal{E} zde popisuje schopnost elektroodových procesů transportovat náboj určitým směrem.
- V případě, že článek dodává proud do vnějšího obvodu, je hodnota svorkového napětí: $\mathcal{E} - R_i I = U_0$
- Vnitřní odpor R_i je v tomto případě odpor roztoku mezi elektrodami.
- Výkon dodávaný článkem do vnějšího obvodu:
$$N_z = I\mathcal{E}$$
- Získáván na úkor vnitřní energie článku, která se při odběru proudu uvolňuje v důsledku fyzikálně chemických dějů na elektrodách.
- charakter těchto dějů závisí na konkrétních vlastnostech dané soustavy:
- může například docházet ke změnám koncentrace a složení roztoku u jednotlivých elektrod,
- na elektrodách mohou probíhat určité chemické reakce, které změní jejich chemické složení.
- elektroodové procesy musí zabezpečovat kontinuitu proudu v obvodu.

Elektrochemické procesy na elektrodách - elektroodové potenciály, galvanické články

- v elektrodách je proud realizován elektrony a v elektrolytu ionty \Rightarrow elektroodové procesy musí na jedné elektrodě zabezpečovat odčerpávání elektronů do elektrolytu a na druhé elektrodě předávání elektronů z elektrolytu.
- Uvedené chemické změny mohou vyvolat změny elektroodových potenciálů obou elektrod, a tím také změny proudu protékajícího soustavou = *polarizace elektrod*.
- *jakoby* v průběhu elektrolyzy započal v obvodu působit nový zdroj tzv. *polarizačního elektromotorického napětí* \mathcal{E}_p
- \mathcal{E}_p musí vždy působit zmenšení proudu, který je vyvolal = musí mít vždy opačné znamení než \mathcal{E} .
- K polarizačním jevům je nutné přihlížet při konstrukci článků, které mají sloužit jako v praxi upotřebitelné zdroje elektromotorického napětí.

Galvanické články

- *primární (nevratné) články* = jednorázové použití = v důsledku elektrolýzy probíhající při odběru proudu (tzv. vybíjení) dochází v těchto člancích k nevratným procesům
- *sekundární (vratné) články (akumulátory)* = je možné je průchodem proudu opačného směru (po připojení k vnějšímu zdroji) přivést do původního stavu = nabíjení článku
- Parametry: kapacita článku (obvykle udávaná v Ah)
 - hustota energie (udávaná ve Wh/l)
 - vnitřní odpor
 - maximální pracovní proud
 - rychlost samovolného vybíjení (udávaná v procentech kapacity za den)
 - ❖ ekologická hlediska, především obsah toxických materiálů

Primární galvanické články

- Westonův článek
- pro laboratorní účely
- normál elektromotorického napětí $\mathcal{E}_W = 1,01865 \text{ V}$ při 20 °C
- katoda - rtuť
- anoda - amalgam kadmia
- elektrolyt - nasycený roztok síranu kademnatého CdSO_4

hustota energie (udávaná ve Wh/l)

vnitřní odpor

maximální pracovní proud

rychlost samovolného vybíjení (udávaná v procentech kapacity za den)

❖ ekologická hlediska, především obsah toxických materiálů

Primární galvanické články

- *Leclanchéův* článek
- k napájení drobných spotřebičů
- Elektromotorické napětí ~1,5 V.
- katoda - zinková tyč
- anoda - uhlíková tyč obklopená vrstvou burelu (MnO_2)
- elektrolyt - vodný roztok chloridu amonného (NH_4Cl) a chloridu zinečnatého (ZnCl_2)
- Vodivost elektrolytu je zajištěna zápornými ionty Cl^- a kladnými ionty Zn^{2+} , NH_4^+

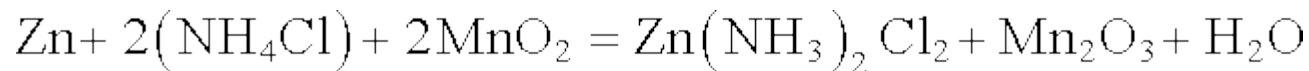
■ anodická reakce



■ katodická reakce



- Při odběru proudu se tedy zinková elektroda rozpouští.
- V okolí uhlíkové elektrody: burel se redukuje vyloučeným vodíkem na (Mn_2O_3) a vzniklý amoniak spolu se Zn^{2+} vytváří komplexní kationty $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$

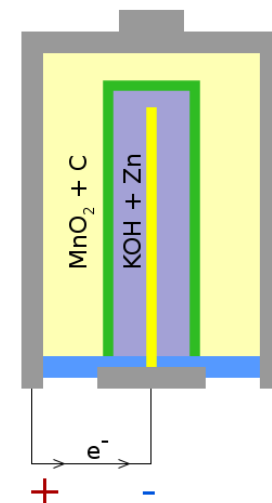


Primární galvanické články

- nejčastěji užívaná modifikace Leclanchéova článku = *suchý* (zinko-uhlíkový) *článek*.
- katoda - zinková nádobka (v původní verzi na vnitřních stěnách pokovená vrstvou rtuti)
- anoda - uhlíková tyč obklopená vrstvou burelu (MnO_2)
- elektrolyt - vodný roztok chloridu amonného (NH_4Cl) a chloridu zinečnatého (ZnCl_2) zahuštěný škrobem to pastovité konzistence
- nízká cena
- hlavní nevýhoda - značně vysoký samovybíjecí proud, který omezuje jeho životnost a skladovatelnost.

Primární galvanické články

- Primární *alkalický* článek
- napájení drobných spotřebičů
- Elektromotorické napětí ~1,5 V.
- katoda - ocelová nádobka vyplněná směsí uhlíkovu a burelu (MnO_2)
- anoda - mosazná tyčka obklopená práškem zinku
- **elektrolyt - gel hydroxidu draselného KOH o koncentraci 30 až 40%**

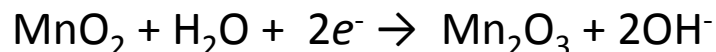


- anodická reakce:



- nižší časový pokles svorkového napětí při vybíjení
- nízký samovybíjecí proud.
- Tyto články jsou dlouhodobě skladovatelné a mají dlouhou životnost.

- katodická reakce:



Sekundární galvanické články

- *olověný akumulátor.*
- katoda - olovo
- anoda - olovo
- elektrolyt - kyselina sírová v roztoku o koncentraci 25 až 30 %
- na obou elektrodách síran olovnatý
- **po průchodu proudem z vnějšího zdroje:**
- katoda -oxid olovičitý
- anoda - olovo
- při odběru se na obou elektrodách tvoří síran olovnatý
- napětí 2,1 V
- nízký vnitřní odpor, schopnost dodávat vysoký proud
- startovací baterie v automobilech

Sekundární galvanické články

- *Edisonův akumulátor Ni-Fe*
- katoda - nikl
- anoda - železo
- elektrolyt - hydroxid draselný (KOH)
- napětí 1,4 V (při zatížení 1,2 V)
- větším vnitřním odporu, větší ceně a nižší účinnosti, je však trvanlivější ve srovnání s olověným
- používá se zřídka

- Ni-Cd článek
- porézní elektrody
- katoda - nikl
- anoda - kadmium
- elektrolyt - hydroxid draselný (KOH)
- napětí 1,4 V (při zatížení 1,2 V)
- značně vyšší kapacitu a nízké samovolné vybíjení.
- paměťový efekt; zejména při rychlém nabíjení dochází při zvýšené teplotě k rekrystalizaci aktivního materiálu elektrod a při neúplném dobití klesá nevratně jejich kapacita
- toxicita kadmia

Sekundární galvanické články

- Ni-MH (metalhydrid) článek
- porézní elektrody
- katoda - práškový nikl
- anoda - kovová slitina absorbující vodík
- elektrolyt - hydroxid draselný (KOH)
- napětí 1,4 V (při zatížení 1,2 V)
- po nabití:
 - katoda - NiOH
 - anoda - kovový hydrid

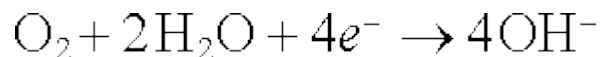
- značně vyšší objemová účinnost a absence paměťového jevu
- nevýhoda: o hodně vyšší cena a rychlejší samovolné vybíjení.

Palivové články

- elektrochemická oxidace přiváděného paliva
- chemická energie paliva je přímo převáděna na energii elektrickou
- Palivo může být ve skupenství plynném (například vodík) i kapalném (například uhlovodíky)
- V principu může být proces přímé přeměny chemické energie na elektrickou ekonomičtější i ekologičtější ve srovnání s tradičními postupy využívajícími tepelné stroje.
- např. článek kyslíko-vodíkový
- elektrolyt KOH
- anodická oxidace (záporná elektroda):



- katodická redukce:



- Elektromotorické napětí článku je ~0,9 V.
- Využití např. v družicích

Vedení proudu v plynech

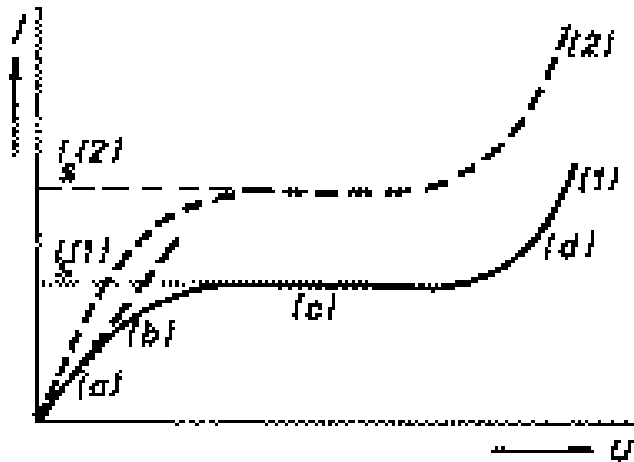
- **elektrickým výbojem**
- rozmanité vlastnosti závislé nejen na **teplotě, tlaku, na druhu plynu, na velikosti přiloženého napětí**, ale také na **vlastnostech elektrod** toto napětí přivádějících
- Při průchodu proudu dostatečné hustoty může dojít téměř k úplné ionizaci molekul plynu \Rightarrow **plazma**
- Při **malých napětích** \Rightarrow **nesamostatný výboj**, který je charakterizován velmi nízkou hustotou proudu
- Při zvyšování napětí přechází v některou formu **samostatného výboje** - vyšší proudové hustoty a je zpravidla doprovázen (světelným) **zářením plynu**

Vodivost v plynu

- v plynu existuje vždy určitá koncentrace nabitých částic (ionizovaných molekul nebo elektronů), které se po přiložení vnějšího elektrického pole mohou stát nositeli proudu.
- Tyto částice realizují nesamostatnou vodivost (nesamostatný výboj).
- Při zvýšení teploty nebo za přítomnosti určitého záření se tato koncentrace nabitých částic zvyšuje.
- Při samostatném výboji vznikají ve výbojové dráze mechanismy schopné produkovat značné množství nosičů proudu.
- Uvolňování elektronů z materiálu záporné elektrody.
- Důležitá je existence tzv. *nepružných srážek*, při nichž atom (či molekula) může pohltit určité množství energie a může být i ionizován.

Nesamostatná vodivost

- dvojice elektrod umístěných ve vzájemné vzdálenosti d v prostoru vyplněném vyšetřovaným plynem
- napětí U z vnějšího zdroje a měříme-li proud I procházející obvodem v závislosti na napětí



- pro malé proudy: platí Ohmův zákon
- značná závislost proudové hustoty na různých vnějších vlivech
- Např. při ozáření plynu ultrafialovým, rentgenovým či radioaktivním zářením bychom pro danou hodnotu napětí naměřili výrazný vzrůst proudu (čárkovaná křivka)
- Hustota nasyceného proudu v oblasti (c) charakteristiky se obvykle pohybuje v mezích $10^{-3} - 10^{-12} \text{A.m}^{-2}$.

Výklad nesamostatné vodivosti plynů, podmínky pro vznik samostatného výboje

- V plynu se mohou principiálně vyskytovat tři typy nositelů proudu: kladné a záporné ionty a volné elektrony.
- Při nesamostatném výboji je nutné předpokládat, že všechny typy nositelů vznikají ionizací molekul plynu.
- Vždy existuje určitá koncentrace volných elektronů a iontů, která je dána dynamickou rovnováhou mezi procesem ionizace a procesem rekombinace, při němž vznikají zpětně neutrální molekuly.
- **Pro zjednodušení pp.** inertní plyn - pouze kladné ionty a volné elektrony
- účinkem vnějších ionizačních činitelů (nezávislých na přiloženém vnějším poli) se v jednotce objemu ionizuje za jednotku času Δn atomů.
- Vznikne tedy Δn kladných iontů a Δn volných elektronů.
- činitel rekombinace K_r , který vyjadřuje pravděpodobnost, že za jednotku času dojde v plynu k rekombinaci iontu s volným elektronem
- Počet rekombinací v jednotce objemu za jednotku času

$$\Delta n' = K_r n_0^2.$$

$$n_0^{(+)} = n_0^{(-)} = n_0$$

Výklad nesamostatné vodivosti plynů, podmínky pro vznik samostatného výboje

- Podmínka rovnováhy $\Delta n = \Delta n'$: $\Delta n = K_r n_0^2$.
- plyn vyplňující prostor mezi dvojicí rovinných rovnoběžných elektrod plochy S , umístěných ve vzájemné vzdálenosti d , na nichž je přiloženo napětí U .
- Pole $E = U/d$ bude urychlovat elektrony a ionty v plynu a mezi elektrodami poteče jistý proud I
- část nositelů proudu bude odevzdávat svůj náboj na elektrodách, čímž se bude jejich koncentrace zmenšovat.
- Pp., že v jednotce objemu ubude za jednotku času tímto způsobem $\Delta n''$ nositelů.

$$\Delta n = \Delta n'' + K_r n_0^2 .$$

- Při malých hodnotách napětí U bude zřejmě $\Delta n'' \ll \Delta n'$.
- Úbytek nosičů proudu bude dán převážně jejich rekombinací.
- Rovnovážná koncentrace n_0 nebude téměř závislá na protékajícím proudu.
- Pro vedení proudu bude platit Ohmův zákon. Vyšetřovaná situace zřejmě odpovídá oblasti (a)

Výklad nesamostatné vodivosti plynů, podmínky pro vznik samostatného výboje

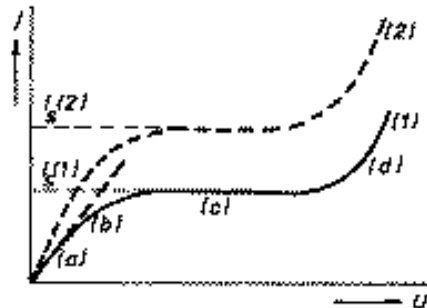
- Pro velké hodnoty napětí U dostaneme druhý mezní případ, kdy budou téměř všichni nositelé proudu přitaženi k elektrodám dříve, než budou mít možnost rekombinovat: $\Delta n'' \gg \Delta n'$

$$\Delta n = \Delta n''.$$

- Proud mezi elektrodami má konstantní hodnotu I , nezávislou na změně napětí U . Předpokládáme-li, že dané částice nesou náboj ez :

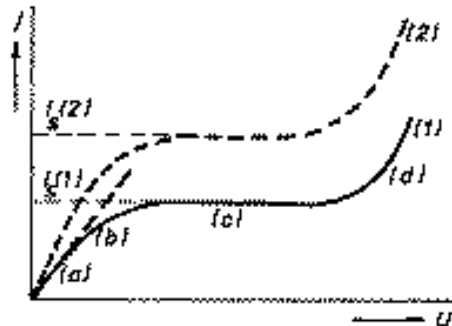
$$I_s = ezSd\Delta n.$$

- Proud I_s je maximální proud, který může při daných ionizačních mechanismech plynem projít. Dostáváme tedy situaci odpovídající oblasti (c)

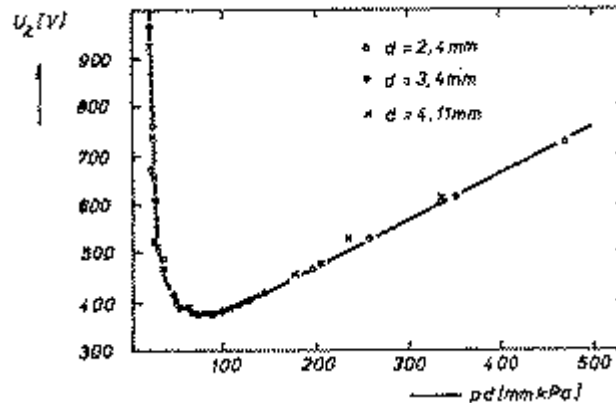


Výklad nesamostatné vodivosti plynů, podmínky pro vznik samostatného výboje

- Pp. nyní, že napětí U přiložené na elektrody je dále zvyšováno.
- Ke kvalitativní změně situace v plynu dojde při takových jeho hodnotách, při nichž elektron (resp. iont) získá od elektrického pole za dobu svého pohybu mezi po sobě následujícími srážkami kinetickou energii srovnatelnou s energií ionizační.
- Za těchto podmínek počne vzrůstat počet nepružných srážek uvažované nabitě částice s neutrálními molekulami, takže daný elektron (resp. iont) počne produkovat další páry nositelů proudu.
- Kromě toho mohou kladné ionty dopadající na katodu vyvolat sekundární emisi elektronů, čímž koncentrace nositelů proudu v plynu rovněž vzroste.
- Uvedené mechanismy vzniku nosičů proudu, na nichž se podílí přiložené elektrické pole, jsou zřejmě odpovědné za vzrůst proudové hustoty v oblasti (d)
- Při určité kritické hodnotě přiloženého napětí vedou k lavinovitému vzrůstu koncentrace nosičů proudu, a tudíž k nasazení (zapálení) samostatného výboje.



Samostatná vodivost - doutnavý výboj

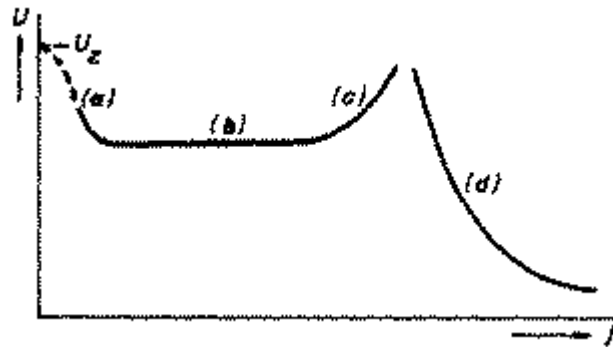


zápalné napětí dusíku

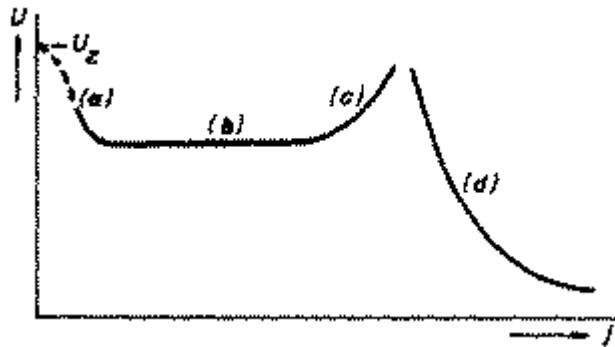
- zápalné napětí U_z je pro daný plyn za dané teploty funkcí součinu tlaku plynu p a vzdálenosti elektrod d - *Paschenův zákon*
- Minimum na křivce souvisí se střední volnou dráhou.
- $p \cdot d$ vzdálenost elektrod konst.: Při zvyšujícím se tlaku se střední volná dráha snižuje, takže je nutné urychlení elektronu vyšším polem (zápalné napětí se zvyšuje) - rostoucí oblast křivky
- Při ionizaci vznikají kladné ionty, které na katodě musejí vyvolat emisi alespoň jednoho jednoho sekundárního elektronu - při velmi nízkých tlacích nutné urychlení iontů před dopadem na katodu.

Samostatná vodivost - doutnavý a obloukový výboj

- *Doutnavý výboj* nastává za sníženého tlaku ($1-10^3$) Pa za předpokladu, že napětí mezi elektrodami dosáhne určitou kritickou hodnotu U_z (zápalné napětí).
- stacionární proudová hustota ($10^{-1}-10^1$) A.m⁻²
- je doprovázen světelným zářením plynu ve značné části výbojové dráhy
- spektrální složení je charakteristické pro daný plyn
- Rozložení potenciálu podél výbojové dráhy je vždy nerovnoměrné.
- největší spád, činící téměř celou hodnotu přiloženého napětí, je zpravidla soustředěn do bezprostřední blízkosti záporné elektrody (katodový spád).
- rozložení potenciálu závisí nejen na druhu plynu, ale také na materiálu záporné elektrody.



Samostatná vodivost - doutnavý výboj

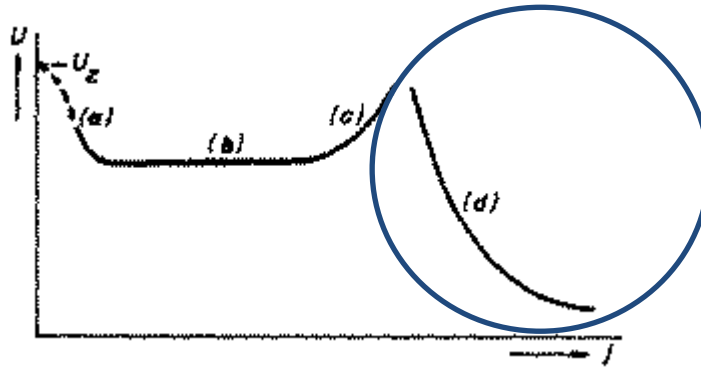


- oblast (b), v níž zůstává na elektrodách téměř konstantní napětí; nepatrné změně napětí odpovídá značná změna proudové hustoty.
- obdoba polovodičové diody v oblasti Zenerova proudu
- použití ke stabilizaci napětí stejnosměrných zdrojů
- Světelné záření vznikající při doutnavém výboji se užívá též k osvětlovacím účelům
- Přímo anebo po transformaci ultrafialových složek spektra do viditelného oboru pomocí luminoforů nanesených na stěnách výbojky.
- zářivky, které využívají běžné napětí rozvodné sítě o frekvenci 50 Hz
- po jejich zapnutí se uvádí v činnost startovací obvod, který umožní krátkodobé žhavení elektrod tak, aby emitované elektrony vytvořily podmínky pro zapálení doutnavého výboje.
- Modernějším typem jsou tzv. kompaktní výbojky, v jejichž "patici" je umístěn elektronický měnič napájecího napětí - samotné výbojky pracují na mnohem vyšší frekvenci, řádu desítek kHz.

Samostatná vodivost - obloukový výboj

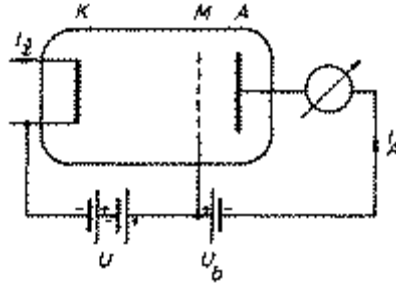
- může vzniknout ve velmi širokém oboru tlaků.
- Nejznámější je jeho realizace v obloukových lampách, kde tento výboj vzniká ve vzduchu za atmosférického tlaku mezi dvojicí uhlíkových elektrod.
- K jeho vzniku je zapotřebí, aby se elektrody nejdříve dotkly a zahřály se Jouleovým teplem na dostatečně vysokou teplotu.
- Po jejich oddálení pak již výboj trvale "hoří" při relativně nízkém napětí na elektrodách (20-50 V).
- Stacionární proudovou hustotou, která může dosahovat značných hodnot ($10^5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ a více)
- Se vzrůstající proudovou hustotou klesá napětí na elektrodách
- Obě uhlíkové elektrody se při hoření obloukového výboje silně zahřívají.
- Větší teplotu má elektroda kladná (3000-4000 C) a při hoření výboje se v ní vytvoří prohlubeň (kráter).
- Nutná je vysoká teplota záporné elektrody

Samostatná vodivost - obloukový výboj

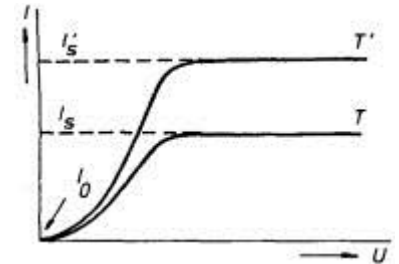


- další forma obloukového výboje: oblast (d)
- za nižšího než atmosférického tlaku, jestliže proudová hustota překročí určitou hodnotu
- značná proudová hustota při relativně nízkém napětí na elektrodách
- přechod od doutnavého k obloukovému výboji má nespojitý charakter
- může existovat i za relativně nízké teploty obou elektrod.
- Podstatná je volba materiálu záporné elektrody.

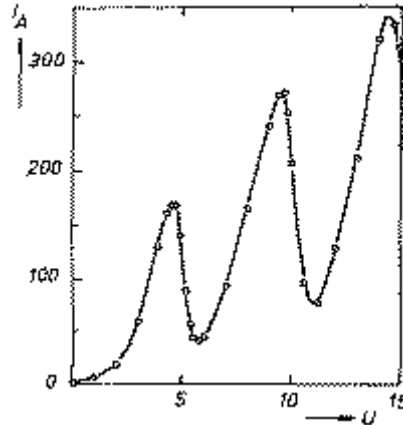
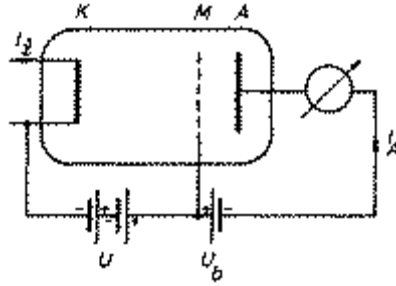
Experiment J. Francka a G. Hertze



- V baňce naplněné studovaným plynem na tlak v řádu 10^2 Pa jsou umístěny tři elektrody.
- Katoda K žhavana proudem I_z na teplotu potřebnou pro emisi elektronů.
- Mřížka M udržovaná vnějším zdrojem na kladném urychlovacím napětí U vůči katodě.
- Anoda A , která má vůči mřížce malé brzdové napětí $U_b \sim 0,5$ V.
- Při zcela evakuované baňce by tato charakteristika by měla tvar



Experiment J. Francka a G. Hertze



- Naplnění parami rtuti
- Při malých hodnotách urychlovacího napětí nastávají jen pružné srážky elektronů s atomy rtuti a charakteristika má obvyklý tvar, podobný jako u vakuových elektronek.
- Dosáhne-li urychlovací napětí jisté kritické hodnoty U_{kr} (v případě rtuti 4,9 V) \Rightarrow nepružný charakter srážek
- elektrony při nich ztratí většinu své kinetické energie, jsou i malým brzdícím napětím U_b navráceny zpět k mřížce \Rightarrow pokles proudu elektronkou.
- Při dalším zvyšování urychlovacího napětí proud I_A opět vzrůstá, avšak vždy při dosažení celistvého násobku U_{kr} se proces doprovázený poklesem proudu opakuje
- = existenci *stacionárních stavů atomů* s diskrétními hodnotami energie