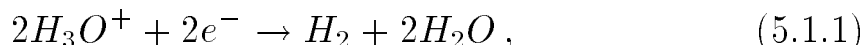


5. ELEKTROLÝZA A DALŠÍ PODOBNÉ DĚJE

5.1. VYMEZENÍ POJMU ELEKTROLÝZA

Do vodného roztoku HCl ponoříme dvě inertní elektrody, které jsou připojeny ke zdroji stejnosměrného proudu. Tento proud začne protékat obvodem. Přitom elektrody zůstávají beze změny, zatímco vlastnosti roztoku se mění. Na povrchu anody se vylučuje plynný chlor a na povrchu katody plynný vodík. Popíšme si nyní tyto děje podrobněji.

Vodný roztok HCl obsahuje zejména kationty H_3O^+ , které se nazývají oxoniové ionty (v literatuře se z důvodu jednoduchosti ne zcela korektně spíše uvádějí kationty H^+ ; ty se však obvykle váží na molekuly vody podle rovnice $H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$) a anionty Cl^- . V menší míře jsou pak přítomny anionty OH^- vzniklé disociací samotné vody, která se rovněž chová jako slabý elektrolyt. Navenek je roztok neutrální, neboť počet kladných i záporných nábojů je stejný. Při průchodu proudu se elektrony přicházející vnějším obvodem slučují na katodě s oxoniovými ionty za vzniku atomárního vodíku; dvojice takových atomů posléze vytvoří molekulu plynného vodíku H_2 , jenž v této podobě odchází z roztoku. Stejný počet elektronů, jaký se spotřeboval na katodě, se uvolní na anodě. Dva ionty chloru Cl^- zde odevzdají po jednom elektronu a ze dvou atomů takto vzniklého neutrálního chloru se vytvoří jeho molekula Cl_2 , která ve formě plynného chloru unikne rovněž do prostoru. Na katodě tedy probíhá děj



a na anodě



Jinými slovy, na katodě probíhá elektrochemická redukce a na anodě oxidace. Mezi další příklady elektrochemické redukce na katodě lze uvést:

- katodické vylučování kovů ($Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$),
- snížení mocenství kationtů ($Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$),
- redukce aniontů ($NO_3^- + 2e^- + 2H_3O^+ \rightarrow NO_2^- + 3H_2O$)

a podobně pro případ elektrochemické oxidace na anodě:

- anodické rozpouštění kovů ($Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$),
- zvýšení mocenství kationtů ($Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e^-$),
- anodické vylučování kovových oxidů ($Pb^{2+} + 6H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H_3O^+ + 2e^-$).

Zatímco vnějším obvodem (což je kovový vodič I. třídy) se pohybují elektrony, je elektrický náboj v elektrolytu transportován pomocí iontů.

Souhrnně lze na tuto migraci iontů pohlížet jako na pohyb elektronů od katody k anodě. Celý tento děj se nazývá elektrolýza.

Z předchozího výkladu lze tedy uzavřít, že kladné i záporné ionty se na rozhraní katody a anody mění v neutrální atomy (nebo skupiny atomů), jejichž další osud závisí na chemických vlastnostech prostředí, s nímž jsou ve styku. Ponoříme-li např. do roztoku $CuSO_4$ měděné elektrody a přiložíme-li na ně stejnosměrné napětí, putují kationty Cu^{2+} ke katodě, na níž ztrácejí náboj (přijmou $2e^-$) a vylučují se zde jako neutrální atomy Cu . Anionty SO_4^{2-} přicházejí na anodě do styku s ionty Cu^{2+} a slučují se s nimi opět v neutrální molekuly $CuSO_4$, které se ovšem v roztoku znovu štěpí. Výsledkem děje je v tomto případě přírůstek Cu na katodě a stejně velký úbytek Cu na anodě; průměrná koncentrace roztoku se přitom téměř nemění. Pouze v blízkosti elektrod mají kladné a záporné ionty různé koncentrace, což je způsobeno tím, že se oba druhy iontů mají různou pohyblivost.

5.2. KVALITATIVNÍ ASPEKTY ELEKTROLÝZY A FARADAYOVY ZÁKONY

Po kvalitativní stránce se elektrolýza řídí velikostí elektrodových potenciálů, po kvantitativní Faradayovými zákony.

Může-li během elektrolýzy na elektrodách probíhat několik různých reakcí, probíhá vždy ta, která vyžaduje minimální potenciální rozdíl mezi elektrodami. Reakci na elektrodách představuje zpravidla oxidace a redukce rozpuštěné látky, pokud ovšem rozpouštědlo neoxiduje či neredukce snadněji. Tak například elektrolýza vodného roztoku Na_2SO_4 vyvolá vznik vodíku na katodě a kyslíku na anodě; redukce vodíku obsaženého ve vodě vyžaduje totiž menší energii než redukce sodíku obsaženého v síranu sodném a právě tak oxidace O obsaženého ve vodě je energeticky méně náročná než oxidace síranových iontů. Jinými slovy, standardní potenciál H^+/H_2 je méně záporný než standardní potenciál Na^+/Na a standardní potenciál O_2/H_2O je méně kladný než standardní potenciál oxidace síranových iontů. Na druhé straně, elektrolýza vodného roztoku síranu měďnatého $CuSO_4$ je charakterizována tvorbou mědi na katodě, poněvadž standardní potenciál Cu^{2+}/Cu^+ i Cu^+/Cu je méně záporný než standardní potenciál H^+/H_2 . Na anodě tedy probíhá během elektrolýzy vždy ta oxidace, která vyžaduje minimální kladný potenciál a na katodě redukce, která vyžaduje minimální záporný potenciál.

Kvantitativně lze elektrolýzu popsat Faradayovými zákony (viz kapitola 4). Podle nich jednak

- množství jakékoli látky chemicky přeměněné na elektrodě je přímo úměrné množství prošlého náboje Q ,
- projde-li stejné množství náboje Q několika různými elektricky vodivými roztoky, jsou množství látek přeměněných na elektrodách ve stejném poměru, jako jsou jejich elektrochemické ekvivalenty.

Relativní hmotnost elektrochemického ekvivalentu je přitom relativní atomová hmotnost dělená počtem nábojů $|z|$ nesených iontem. Náboj, který je spojen s jednotkovým rozsahem elektrochemické reakce, definované tak, že se při něm mezi zúčastněnými složkami vymění právě 1 mol elektronů, je náboj, který se označuje 1 Faraday a je roven 96484.56 C. Oba Faradayovy zákony lze nakonec vyjádřit jedním vztahem

$$\frac{m}{M} = \frac{It}{|z|F}, \quad (5.2.1)$$

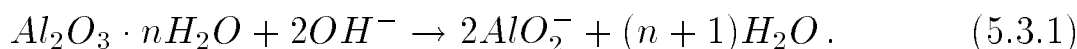
kde m je hmotnost prvku vyloučeného nebo rozpuštěného na elektrodě proudem I , který protékal po dobu t . M je molární hmotnost atomů tohoto prvku, $|z|$ je počet elementárních nábojů nesených jako ionty v roztoku a hodnota F byla již uvedena dříve.

5.3. VYUŽITÍ ELEKTROLÝZY V PRAXI

Elektrolýza se prakticky využívá v celé řadě řadě průmyslových oborů. Mezi ně patří především elektrometalurgie, která se zabývá výrobou nebo čištěním (rafinací) kovů elektrolýzou. Elektrolyticky se vyrábí zejména hliník, ale také sodík, hořčík, vápník a mnoho dalších kovů, rafinuje se např. měď. Dalším polem použití je galvanické pokovování (galvanostegie), leštění a galvanoplastika. Konečně se elektrolýza v menší míře uplatňuje i při přípravě některých nekovových materiálů.

5.3.1. VÝROBA HLINÍKU

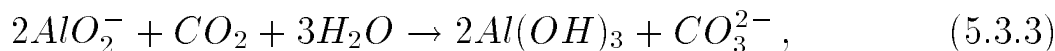
Základní surovinou pro výrobu hliníku je bauxit, což je sedimentární hornina sestávající ze směsi hydratovaných oxidů hlinitých $Al_2O_3 \cdot nH_2O$; v menším množství obsahuje rovněž Al_2O_3 , SiO_2 a sloučeniny Fe . Před dalším zpracováním je nutno tyto sloučeniny odstranit. To se realizuje Bayerovým procesem, spočívajícím v reakci suroviny s horkým roztaveným vodným roztokem louhu sodného podle rovnice



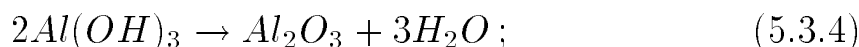
Oxid železitý Fe_2O_3 a jiné trojmocné sloučeniny železa se přitom mění na hydroxid železitý



a dále vznikají křemičitany železa. Roztok obsahující anionty AlO_2^- se pak filtruje, chladí a napouští oxidem uhličitým; přitom dochází k reakci

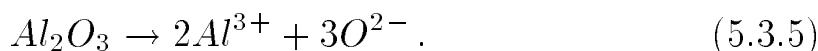


při níž vzniká hydroxid hlinitý. Vzniklá směs se zahřívá na 1000^0 C, přičemž hydroxid hlinitý se rozkládá zpět na oxid hlinitý a na vodu

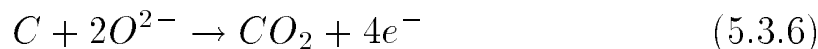


vzniklý oxid hlinitý je již velmi čistý.

V další fázi se takto rafinovaný bauxit rozpustí v roztaveném kryolitu (fluorid hlinito-sodný Na_3AlF_6) o teplotě asi 950^0 C. Směs se napustí do elektrolytických van (elektrolyzérů) zhotovených z uhlíku (obr. 5.3.1) nechá se jí protékat proud. Přitom dochází k rozkladu Al_2O_3



Kationty hliníku postupně klesají ke dnu (dnem je uhlíková katoda), přijímají zde elektrony (redukují) a tvoří se zde čistý hliník. Na anodě sestávající z řady uhlíkových tyčí dochází jednak k jejich přímé oxidaci



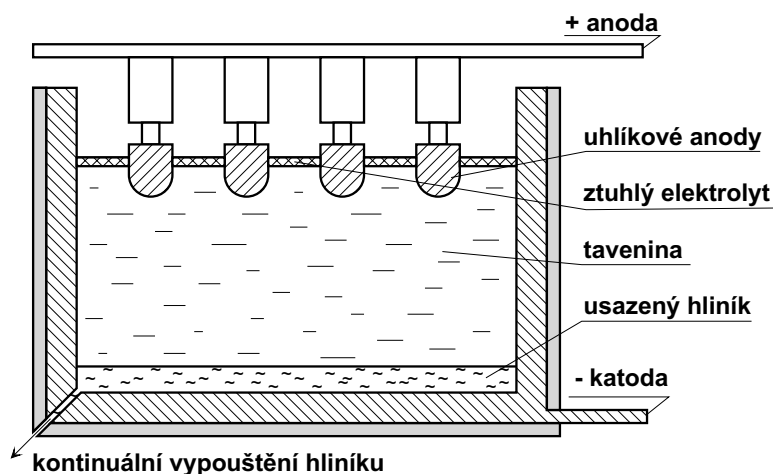
a dále se vylučuje plynný kyslík



Usazený hliník se kontinuálně vypouští do zvláštních forem a současně se přivádí další rafinovaný bauxit.

Elektrolyzéry jsou obvykle dimenzovány na proud 8000 A a vyšší. Napětí na elektrodách je přibližně 5 V, ačkoli pro rozklad Al_2O_3 teoreticky stačí 2.1 V. Přebytečná energie se využívá k tomu, aby se udržela teplota náplně elektrolyzéro. Spotřeba energie na 1 kg Al v současnosti

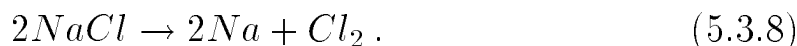
činí 15–20 kWh, spotřeba suroviny asi 4 kg bauxitu a 0.5 kg uhlíku. Čistota takto získaného hliníku je cca 99.98% a po další elektrolytické rafinaci 99.99%. Celý proces je po ekologické stránce dostatečně nezávadný, ale spotřeba energie je velmi vysoká; z předchozích údajů je zřejmé, že asi 40% se spotřebuje na samotnou elektrolyzu, zatímco 60% na generaci tepla.



Obr. 5.3.1: Výroba hliníku elektrolyzou

5.3.2. PŘÍPRAVA SODÍKU

Kovový sodík připravil jako první anglický chemik Humphrey Davy v roce 1807 elektrolyzou roztaveného hydroxidu sodného. V současné době se sodík připravuje zejména elektrolyzou roztaveného chloridu sodného v Downových člancích; během ní probíhá reakce



Sodík se přitom usazuje na katodě, plynný chlor na anodě. Downův článek pracuje s proudy 25–40 kA při napětí 7–8 V a je zkonstruován tak, aby nedošlo ke zpětné reakci mezi oběma produkty.

Bod tavení $NaCl$ je asi $800^{\circ} C$. Aby se tato teplota snížila, mísí se před elektrolyzou s chloridem vápenatým $CaCl_2$ v poměru 1:3. Bod tavení pak poklesne na $600^{\circ} C$. Vylučování vápníku během elektrolyzy nehrozí, poněvadž vylučování sodíku probíhá při nižším záporném katodovém potenciálu. Je však třeba poznamenat, že při nepřítomnosti $NaCl$ by samozřejmě k vylučování vápníku na katodě docházelo, a kovový vápník se právě tímto způsobem připravuje.

5.3.3. PŘÍPRAVA HOŘČÍKU

Hořčík se připravuje rovněž především elektrolyticky, přestože exis-

tují i jiné průmyslově použitelné postupy. Surovinou pro přípravu je většinou mořská voda, která obsahuje co do hmotnosti asi 0.13% Mg . Kladné ionty Mg^{2+} se vysráží přidáním oxidu vápenatého CaO získaného silným zahříváním vápence. Vzniká nerozpustný hydroxid hořečnatý $Mg(OH)_2$, z něhož po přidání chlorovodíku HCl vzniká rozpustný chlorid hořečnatý $MgCl_2$. Odpařením vody vznikne pevný $MgCl_2$, z něhož se pak připraví hydrát $MgCl_2 \cdot 1.5H_2O$. Ten již představuje jeden ze vstupních materiálů pro elektrolyzér.

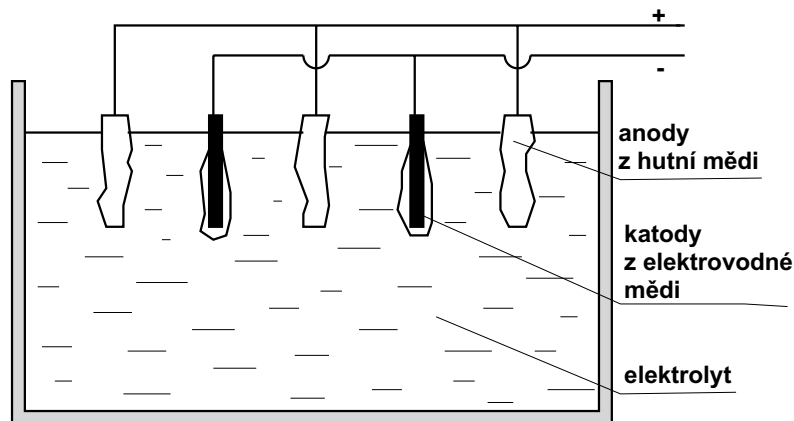
Elektrolytem v článku je roztavená směs obsahující asi 25% $MgCl_2$, 15% $CaCl_2$ a 60% $NaCl$. Pracovní teplota je 700–750⁰ C. Probíhající reakce má tvar



přičemž hořčík o čistotě 99% se vylučuje na katodě, plynný chlor na anodě.

5.3.4. ELEKTROLYTICKÉ ČIŠTĚNÍ MĚDI

Elektrolýzy lze rovněž využít při rafinaci kovů. Jak známo, kovy získané tavením rud v hutích nebývají dostatečně čisté a mohou obsahovat řadu dalších stopových prvků, které i v malých množstvích mohou pronikavě ovlivňovat jejich vlastnosti. Jako příklad lze uvést měď. Při příměsi 0.05% uhlíku se její rezistivita zvyšuje o 33%, ještě nepříznivější vliv má fosfor. To je důvod, proč se k výrobě elektrických vodičů neuzívá hutní měď, ale měď elektrovodná o minimální čistotě 99%. Ta se opět připraví elektrolyticky. Do elektrolytu (kyselinou sírovou okyselený roztok $CuSO_4$) se vloží masivní anoda z hutní mědi a slabá katoda z čisté elektrovodné mědi (obr. 5.3.2).



Obr. 5.3.2: Elektrolytická rafinace mědi

Po přiložení stejnosměrného napětí se začne na katodě vylučovat čistá

elektrovodná měď ($Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$), zatímco anoda se postupně rozpouští ($SO_4^{2-} - 2e^- \rightarrow SO_4$ a současně $SO_4 + Cu \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$) a nečistoty klesají na dno elektrolytické vany. Podobným způsobem se čistí zinek, nikl a některé další kovy.

5.3.5. GALVANICKÉ POKOVOVÁNÍ (GALVANOSTEGIE)

Jedná se o pokovení povrchů různých kovových předmětů tenkou vrstvičkou jiného kovu elektrolytickým způsobem (provádí se většinou za účelem zlepšení vzhledu, nebo zvýšení odolnosti předmětu vůči korozi). Předmět, který se má pokovit, musí být dokonale čistý a odmaštěný (to je velmi důležitá podmínka; kvalita pokovení závisí především na stavu povrchu). Pak se umístí do elektrolytické vany jako katoda. Anoda je většinou vytvořena z kovu, kterým se má dotýčný předmět pokovit (není to však podmínkou). Elektrolytem je roztok vhodné soli takového kovu ve vodě. Postup si můžeme ilustrovat na pokovení mědi. Předmět, který chceme pokovit, umístíme do roztoku síranu měďnatého (modré skalice) a kyseliny sírové a připojíme k zápornému pólu stejnosměrného zdroje. Anoda může být vyrobena z mědi (ale třeba i z uhlíku). Během elektrolýzy jsou kationty Cu^{2+} přitahovány ke katodě, přijímají zde dva elektrony a povrch předmětu se pokrývá vrstvou z čisté mědi. Na anodě odevzdávají anionty SO_4^{2-} dva volné elektrony atomům mědi a stává se z nich opět $CuSO_4$, který ovšem znovu disociuje. Vrstvy získané galvanickým pokovováním mívají obvykle tloušťku měřenou v setinách mm.

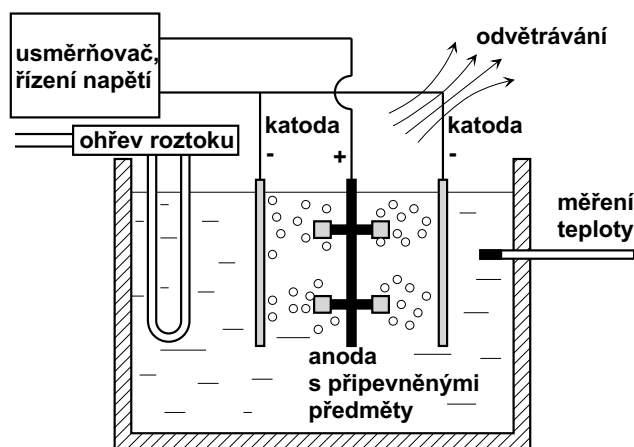
Nejvýznamnějším prvkem, který se v současnosti pro pokovování používá, je cín. Tak například plechovky pro uchovávání potravy se vyrábějí z tenkého ocelového plechu, který je elektrolyticky pocínován. Často se k pokovování rovněž používá kadmium, chrom, měď, olovo, zinek, stříbro nebo nikl. Pokovit lze i nekovové povrchy (např. některé typy plastů); před pokovením je však třeba jejich povrch opatřit elektricky vodivou vrstvou. To se provádí napařováním, vhodnými chemickými reakcemi nebo adhezí vodivého práškového materiálu, jako je například grafit.

5.3.6. ELEKTRICKÉ LEŠTĚNÍ

Jedná se o proces, při němž je z povrchu určité součásti odstraňována povrchová vrstva kovu průchodem elektrického proudu, přičemž je součást ponořena do speciálního roztoku. Tímto postupem lze dosáhnout jednak vysokého lesku povrchu, jednak i zvýšení jeho odolnosti vůči korozi.

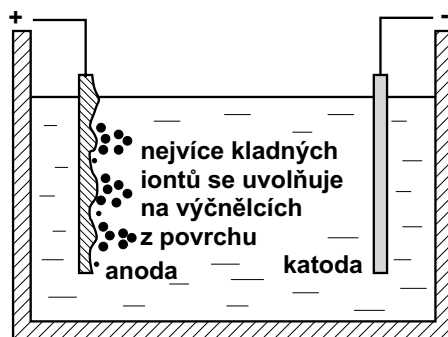
Na obr. 5.3.3 je znázorněn typický článek zkonstruovaný pro tento

účel. Součástka je připevněna ke kladnému pólu zdroje (k anodě). Anoda i katoda jsou ponořeny v roztoku a vytvářejí úplný elektrický obvod.



Obr. 5.3.3: Článek pro elektrické leštění

Množství kovu, které je z povrchu součásti odstraněno, je přímo úměrné prošlému náboji. Dalším faktorem zde bývá geometrie součásti, která představuje klíčovou roli pro rozložení proudu a má tedy zásadní vliv na lokální rozložení odstraňovaného množství kovu. Nejvyšší hustota proudu se vyskytuje na vystupujících nerovnostech (a intenzita rozpouštění je zde tedy značná), nejmenší naopak v proláklínách, kde se rozpouští nejmenší množství kovu (obr. 5.3.4). Právě tato skutečnost nejvýrazněji přispívá k procesu vyhlazování povrchu. Celkový účinek lze ještě zesílit tak, že se se zpracovávanou součástí cíleně manipuluje (její poloha v roztoku se nastavuje podle potřeby).



Obr. 5.3.4: Rozložení proudové hustoty podél povrchu součásti

Před zahájením procesu je nutno kovový povrch dokonale očistit (odstraňují se mastnoty, špína, otisky prstů a oxidy). To lze provést chemicky (pomocí páry, kyselin či zásad), případně mechanicky (obroušením apod.). Elektrické leštění se ukončuje odstraněním vedlejších chemických produktů (především zbytků elektrolytu) z povrchu a jeho následným vysušením.

5.3.7. GALVANOPLASTIKA

Jedná se o elektrolytický způsob výroby kovových povlaků silných až několik mm. Umožňuje zhotovovat velmi přesné kovové lisovací formy k výrobě různých předmětů (v nedávné minulosti například gramofonových desek). Spočívá v tom, že na výplň formy vyrobenou z měkké hmoty se nanese jemný prášek z dobře vodivého kovu (např. stříbro nebo grafit, viz odstavec 5.3.5.) a elektrolytickým postupem se na něm vytvoří silnější vrstva mědi.

5.4. KOROZE

Korozí nazýváme spontánní destruktivní oxidaci kovů. V obvyklé kyslíkové atmosféře obsahující 21% kyslíku spontánně korodují všechny kovy s výjimkou zlata, palladia a platiny. Koroze v podstatě probíhá podobným způsobem, jako elektrolyza v elektrochemickém článku. Korodující kov představuje obě elektrody jakož i vnější obvod, elektrolytem je jemná vrstva vodného roztoku na povrchu kovu. Důsledkem koroze je to, že vzniklé oxidy neudrží pevně na povrchu kovu, odpadávají a tím vytvářejí prostor pro další korozi; dochází tak k poškozování dalších a dalších vrstev kovu, což po čase může vést k jeho úplné destrukci.

Tak například železo vystavené působení vlhkého vzduchu reaguje s kyslíkem a tvoří sloučeninu $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. Přitom množství vody ve sloučenině označené symbolem n má vliv na barvu rzi, která se může měnit od téměř černé přes žlutou až na oranžově hnědou. Tvorba rzi je ve skutečnosti velmi složitý proces, který pravděpodobně začíná oxidací atomů železa podle vztahu



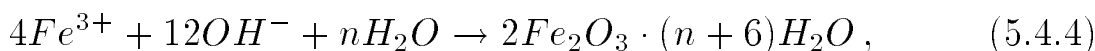
V dalších reakcích již hraje roli voda i kyslík. Dvojmocné kationty železa nejprve dále oxidují na trojmocné



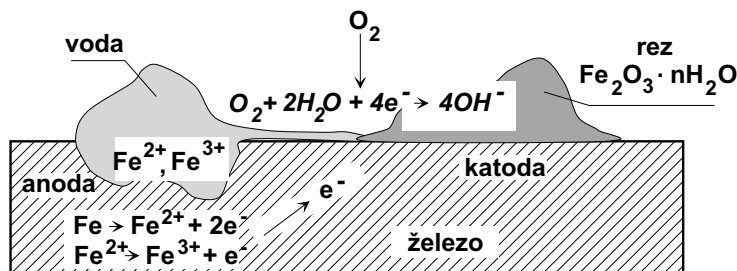
přičemž elektrony uvolněné v obou oxidačních krocích redukují kyslík podle rovnice



Trojmocné kationty železa poté reagují s kyslíkem nebo s anionty OH^{-} a vytvářejí oxid železitý, který je posléze hydratován různým množstvím vody. Souhrnnou rovnicí lze uvést např. ve tvaru

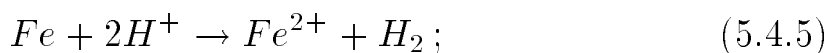


v literatuře však lze nalézt i vztahy více či méně odlišné. Rez se nemusí tvořit přímo v místě, kde dochází k erozi železa (obr. 5.4.1). Je tomu tak proto, že elektrony produkované během prvotní oxidace železa mohou putovat kovem a kationty železa mohou difundovat roztokem do jiného místa, než je přiváděn kyslík. Vskutku, dostáváme elektrochemický článek, v němž železo představuje anodu, plynný kyslík katodu a vodný roztok železa elektrolyt.



Obr. 5.4.1: Schéma vzniku a průběhu koroze železa

Jestliže je železné potrubí umístěné pod zemí v půdě o $pH=6$, dochází k následující reakci



plynný vodík přitom uniká, zatímco kationty Fe^{2+} se rozpouštějí a migrují do okolí. Podobně je tomu v případě ostatních kovů.

Pokud je povrch kovu ošetřen barvou nebo lakem, probíhá pod jeho vrstvou rovněž koroze, zejména podél hran, kde je nižší parciální tlak kyslíku. Mechanismus v tomto případě spočívá v rozdílu parciálních tlaků; vzniká koncentrační článek, jehož činnost je řízena rozdílem koncentrací přítomných složek.

Existují dvě základní metody, jak se vůči korozi bránit: první z nich spočívá ve zpomalení procesu snížením rychlosti, při níž koroze probíhá, druhý v redukci elektromotorické síly elementárního článku, nebo transportu elektronů vnějším obvodem do míst, kde může koroze probíhat bez zřejmých škod. Zpomalení procesu koroze se dosahuje většinou pokrytím kovového předmětu ochrannou vrstvou (např. lakem), která zabraňuje přístupu kyslíku, vody a elektrolytických solí (ty napomáhají korozi zmenšováním rezistance elektrolytu přítomném v článku a je známo, že existence jemných krystalů elektrolytických solí ve vzduchu je hlavním důvodem rychlejší koroze kovových předmětů v blízkosti moře). Ochranné vrstvy jsou však účinné jen do té doby, pokud pevně drží na povrchu chráněných předmětů. V dalších odstavcích se budeme zabývat nejčastějšími způsoby ochrany proti korozi.

5.4.1. KATODICKÁ OCHRANA

Katodická ochrana před korozi spočívá v tom, že kov, který se má chránit, musí být katodou elektrochemického článku; toho se dosáhne tak, že se vodivě spojí s jiným kovem, který snáze oxiduje. Např. železné plechy nebo pruty lze takto ochránit galvanickým pokovováním tenkou vrstvou zinku. Takto chráněný povrch poté nekoroduje až do doby, kdy zkoroduje ochranná vrstva. Roury používané pro stavbu ropovodů se ze stejných důvodů chrání tenkou vrstvou hořčíku tvořící anodu; ten sice postupně koroduje, ale potrubí zůstane relativně dlouhou dobu ochráněno. Hořčíkovou anodu lze nahradit buď inertní nebo železnou anodou za předpokladu, že je připojena na vnější zdroj energie, který uměle udržuje její potenciál na potenciálu hořčíku.

5.4.2. ANODICKÁ OCHRANA

Tento způsob ochrany vyžaduje, aby se na kovovém předmětu, který má být chráněn, vytvořil film z jeho oxidu, který je již dostatečně stabilní. Různé kovy, jako např. hliník, takové oxidy tvoří. Nerezavějící ocel vytváří na svém povrchu stabilní film z oxidů niklu a chromu, tedy příměsí, které ve značné míře obsahuje. Oxidy železa ochrannou vrstvu netvoří.

Hliník je s kyslíkem vysoce reaktivní, avšak ve styku se vzduchem velmi rychle a spontánně vytvoří tuhý odolný film z Al_2O_3 , který již vnitřní vrstvy kovu spolehlivě ochrání. Navíc lze vlastnosti tohoto filmu zlepšit tzv. anodizací. Anodizace je elektrolytický proces o délce několika minut při relativně malém protékajícím proudu, během něhož se na anodě článku vyloučí další hliník v lázni obsahující vodný roztok kyselého elektrolytu. Ten opět oxiduje a vzniklý film je vůči korozi ještě odolnější. Navíc může být navíc zabarven, poněvadž je dosti porézní. K anodizaci se rovněž používá hořčík, zinek a titan.

5.5. ELEKTROCHEMICKÁ ANALÝZA A POLAROGRAFIE

Cílem elektrochemické analýzy je zpravidla přesné určení chemického složení zkoumané látky. To se provádí pomocí metodiky, jejímž základem je elektrolýza; elektricky vodivý roztok zkoumané látky se umístí do článku, změří se závislost protékajícího proudu na napětí mezi elektrodami a získaná křivka se porovná se standardními křivkami. Výsledkem je nejen znalost jednotlivých prvků či iontů, které látka obsahuje, ale i jejich poměrného zastoupení.

5.5.1. STRUČNÝ POPIS EXPERIMENTU

Proud, který protéká vnějším obvodem článku, sestává ze dvou složek vyvolaných různými příčinami. První složkou je kapacitní proud, jenž udržuje potenciál elektrody na téže hodnotě v případě změny její povrchové kapacity; ten ovšem musí být minimalizován, aby nedocházelo ke zkreslení výsledků. Druhá složka proudu musí udržovat napětí mezi elektrodami během oxidace či redukce rozpuštěné zkoumané látky. Tento proud je přímo úměrný koncentraci rozpuštěného vzorku a má zásadní význam pro vyhodnocení experimentu.

Zařízení pro elektrochemickou analýzu sestává ze tří základních částí, které představuje elektrochemická souprava, měřicí zařízení a elektrochemický článek.

Elektrochemická souprava obsahuje zdroj napětí a generátor pulzů. Měřicí zařízení představuje v současné době počítač s měřicí kartou, který simultánně nahrává a zobrazuje průběh měřeného napětí a proudu. Článek obsahuje tři elektrody, které jsou ponořeny do roztoku, jenž je analyzován. Pracovní elektrodou je elektroda, na níž probíhá reakce, kterou zkoumáme. Referenční elektroda zajišťuje stabilní potenciál, s nímž je neustále porovnáván potenciál pracovní elektrody (nejčastěji se jedná o kalomelovou elektrodu nebo elektrodu $Ag/AgCl$). Třetí elektroda je čítací (vyrobená z grafitu nebo platiny). Proud v článku protéká mezi pracovní a čítací elektrodou. Samotná analýza probíhá ve čtyřech krocích:

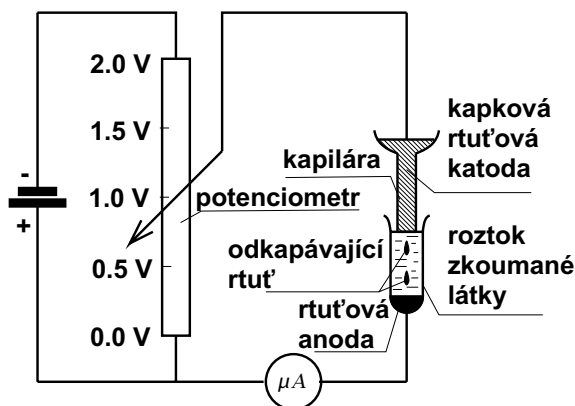
1. Příprava analyzovaného vzorku, který musí mít formu roztoku.
2. Přidání elektrolytu do roztoku za účelem zajištění jeho elektrické vodivosti.
3. Řádné nastavení elektrochemické soupravy.
4. Měření a vyhodnocení, které se realizuje porovnáním odezvy vzorku a odezvy standardu (standardní křivky).

Elektrochemické metody jsou spolehlivé pro analýzu kovů, nekovů, iontů, organických látek atd. V literatuře existuje celé knihovny redukčních potenciálů a standardních křivek.

5.5.2. PRINCIP POLAROGRAFIE, ZÁKLADNÍ POJMY

Pracovní elektrody v elektrochemických analyzátoch mohou být vyrobeny z celé řady elektricky vodivých materiálů (za všechny lze jmenovat uhlík, tuhu, platinu, zlato nebo rtuť). Pokud se použije kapková rtuťová elektroda, pak se analýze říká polarografická a příslušný analy-

zátor se nazývá polarograf (obr. 5.5.1).



Obr. 5.5.1: Schéma polarografu

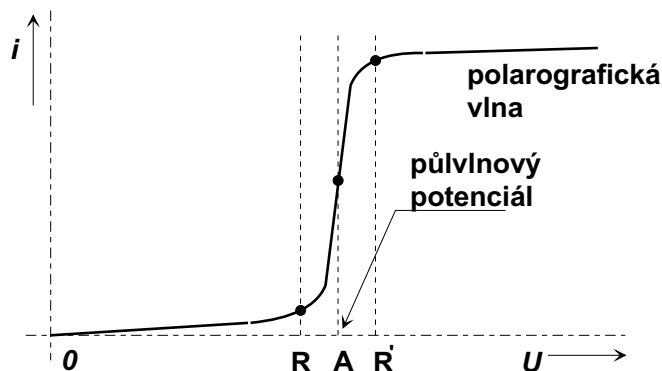
Výsledkem analýzy je tzv. polarogram (závislost proudu na napětí mezi elektrodami), z něhož lze vyčíst všechny podstatné okolnosti transportu elektronů mezi povrchem pracovní elektrody a rozpuštěného vzorku. Polarogram musí odrážet pouze změny, které se odehrávají ve vzorku v roztoku a ne děje na povrchu elektrody. Povrch elektrody by proto měl mít stále stejné vlastnosti a stejnou velikost (reprodukovatelnost představuje při měření vůbec nejdůležitější požadavek). Požadavek čistoty je u kapkové rtuťové elektrody splněn, problémem však bývá dříve zmíněný kapacitní proud. Pokud je však vhodným způsobem potlačen, dosáhne se při měření neobyčejně vysoké přesnosti a citlivosti.

Polarograf sestává ze zdroje stejnosměrného napětí, dále z potenciometru, který umožňuje plynulou regulaci napětí na elektrodách, mikroampérmetru, který měří proud v pracovním obvodu a z elektrolytické nádoby s katodou a anodou. Katodu zde tvoří rtuť, která odkapává ze skleněné kapiláry a anodu vrstva rtuti na dně nádoby. Jejím hlavním smyslem je, jak již bylo naznačeno, aby se povrch elektrody neznečistoval usazenými anionty.

Nejprve si ozřejmíme základy polarografie na několika příkladech za předpokladu, že je zcela potlačen kapacitní proud.

Naplňme nádobku elektrolytem (například chloridem zinečnatým $ZnCl_2$) a začněme potenciometrem postupně zvyšovat napětí. Sledujme, jak se přitom mění velikost proudu. Zpočátku je na elektrodách malé napětí, takže se disociované ionty Zn^{2+} a Cl^- pohybují k odpovídajícím elektrodám velmi pomalu a proud v obvodu stoupá jen nepatrně (obr. 5.5.2). Při napětí R vyznačeném v obrázku, kterému se říká rozkladné, začne proud narůstat velmi rychle, a to až k napětí R' , kdy se ustálí na své maximální hodnotě (se zvyšujícím se napětím již dále nevzrůstá,

poněvadž ionty dosáhly své nejvyšší možné rychlosti).



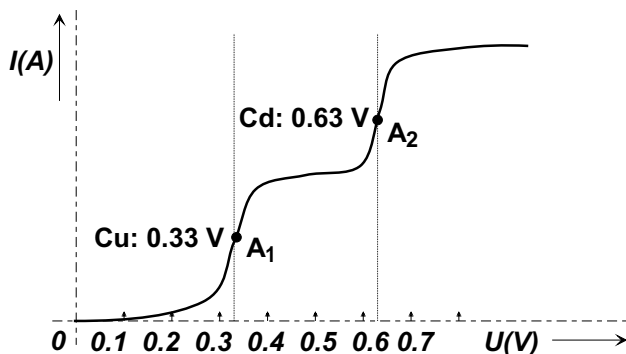
Obr. 5.5.2: Polarogram chloridu zinečnatého

Maximální hodnotu proudu, která se nazývá difúzní, lze určit Ilkovičovou rovnicí

$$i_d = 708 \cdot n \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot m^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{6}} \cdot c, \quad (5.5.1)$$

v níž D označuje součinitel difúze vzorku (cm^2/s), n je počet elektronů přenášených jedním molem vzorku, m je hmotnostní tok rtuti kapilárou (mg/s), t označuje dobu života jedné kapky a c koncentraci vzorku (mol/cm^3).

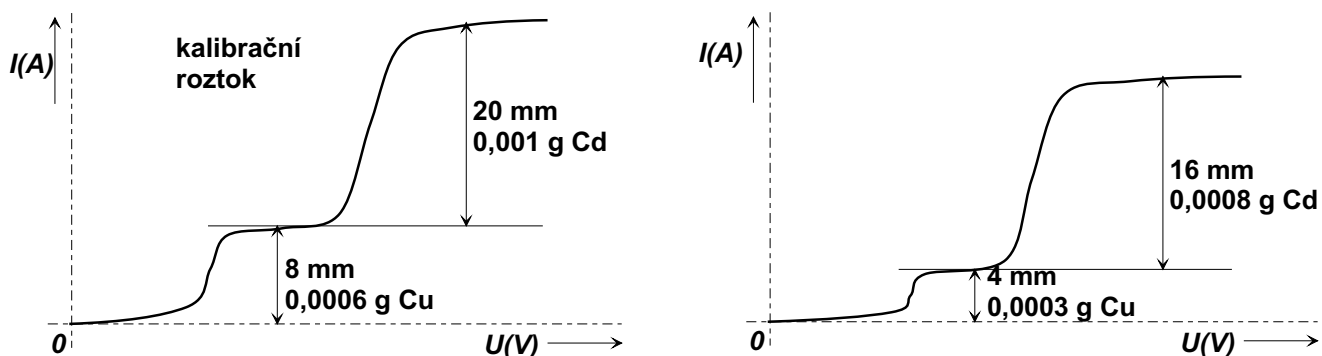
Část křivky od bodu R do bodu R' se nazývá polarografická vlna. Napětí v bodě A , kde tato vlna dosahuje poloviny své výšky, se nazývá půlvlnový potenciál. Tento potenciál má pro polarografickou analýzu zásadní význam; velké množství experimentů prokázalo, že různé ionty, prvky a jejich skupiny mají různý půlvlnový potenciál. Tak například půlvlnový potenciál kationtu zinku Zn^{2+} je 1.02 V, kationtu kadmia Cd^{2+} je 0.63 V a kationtu železa Fe^{2+} je 1.32 V. Z toho lze usoudit, že stanovením půlvlnových potenciálů různých roztoků můžeme pomocí tabulek určit i jejich kvalitativní složení.



Obr. 5.5.3: Polarogram technického zinku

Dalším postupem pak můžeme vyšetřit i složení kvantitativní. Na

základě předchozích údajů již můžeme vyhodnotit například polarogram technického zinku (obr. 5.5.3). Z obrázku je patrné, že zde existují dvě polarografické vlny, jedna s půlvolným potenciálem 0.33 V (odpovídá přítomnosti *Cu*) a druhá s půlvolným potenciálem 0.63 V (odpovídá *Cd*). Jak nyní určit množství těchto příměsí? Úvahou i experimentálně lze prokázat, že rychlost iontů v roztoku je bez ohledu na jejich množství při daném napětí stejná; celkový proud ovšem na tomto množství jistě závisí. Druh iontů tedy určíme z půlvolných potenciálů a jejich množství z výšky polarografické vlny (obr. 5.5.4a,b).



Obr. 5.5.4a,b: Ke kvantitativnímu určení příměsí v technickém zinku

Připravíme-li si kalibrační roztok obsahující například 0.0006 g *Cu* a 0.001 g *Cd* a zhotovíme-li jeho polarogram (obr. 5.5.4a) zjistíme analýzou technického zinku, že 1 g *Zn* obsahuje 0.0003 g *Cu* a 0.0008 g *Cd*.

Tohoto principu využívají všechny polarografické přístroje, které automaticky zaznamenávají závislost proudu v roztoku na napětí a získané křivky vyhodnocují. Pro ilustraci, kdybychom rozpustili 5 g nějaké slitiny kovů např. v kyselině a pak rovnoměrně v 10000 l vody, budeme schopni z jedné kapky takto vzniklého roztoku přesně analyzovat jeho složení. Proto bývá polarografie často preferována před jinými příbuznými metodami.