

## Seriál: Elektrochemie 3 – kinetika a účinnost

Ve třetím díle našeho seriálu věnovaného elektrochemii se podíváme na to, co ovlivňuje rychlost reakcí, a tedy jaký proud a výkon z našich cel můžeme získat. V minulém díle jsme se dozvěděli, jaké napětí na cele dostaneme v závislosti na jejím konkrétním uspořádání, tedy na druhu reagujících látek, na jejich koncentraci a dalších podmínkách. Nyní nás čeká už více počítání a odvozování, v tomto ohledu to bude nejnáročnější díl letošního ročníku. Věřme ale, že výsledek bude stát za tu námahu!

### Arrheniova rovnice

Ve fyzikální chemii a obecně při studiu reakcí je velmi důležitým stavebním kamenem pro popis rychlosti reakce Arrheniova rovnice<sup>1</sup> ve tvaru

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Z minulých dílů již známe  $R$  jako plynovou konstantu a  $T$  jako termodynamickou teplotu. *Aktivační energie*  $E_a$  v exponentu udává, jaká energie reaktantů je nutná, aby daná reakce mohla proběhnout (v  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Konstanta  $A$  je koeficient úměrnosti a  $k$  zde představuje *rychlostní konstantu*, která udává, kolik reakcí nastane za jednotku času. Celá rovnice může být vztahena na jednotku objemu nebo plochy, záleží, v jakém vymezeném prostoru reakce probíhá.

V našem přiblížení budeme předpokládat, že  $A$  ani  $E_a$  nezávisí na teplotě. S rostoucí teplotou se zlomek v exponentu zmenšuje, protože je ale  $E_a$  kladná, tak je exponent záporný, a tedy celá exponenciála roste. S vyšší teplotou se tedy zvětšuje rychlostní konstanta, a tedy i rychlost reakce. Ačkoli je Arrheniova rovnice spíše empirická, dobře vystihuje chování některých reakcí a pro její jednoduchost ji budeme dále používat.

Jednoduchým vysvětlením původu této rovnice může být *Boltzmannovo rozdělení*. Tento pojem z termodynamiky a *statistické fyziky* nám určuje rozdělení energií jednotlivých částic v rovnovážném systému. Možná jste slyšeli, že např. v ideálním plynu o teplotě  $T$  se všechny částice nepohybují stejně rychle. Některé téměř stojí, některé se naopak pohybují mnohem rychleji, než je např. střední kvadratická rychlost molekul plynu<sup>2</sup> Boltzmannovo rozdělení udává, že pro danou částici je pravděpodobnost  $p$ , že bude mít energii  $E$ , dána jako<sup>3</sup>

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right),$$

kde  $p_0$  je opět konstanta úměrnosti a  $k_B$  je Boltzmannova konstanta. Vidíme, že vztah je prakticky totožný s Arrheniovou rovnicí, jen jsou zde jiné veličiny. Arrheniovu rovnici tedy

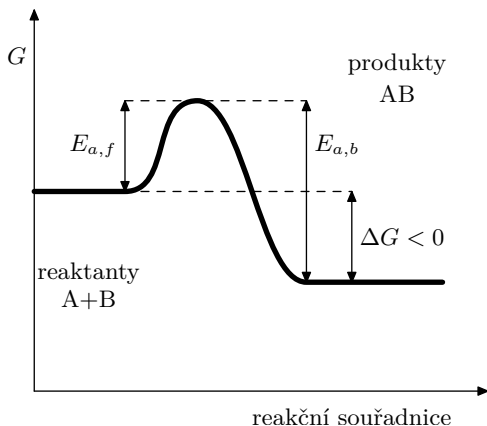
<sup>1</sup>Svante August Arrhenius byl švédský fyzik a chemik, jeden ze zakladatelů fyzikální chemie. V roce 1903 obdržel Nobelovu cenu za elektrolytickou teorii disociace.

<sup>2</sup>Tato rychlost jaksi průměruje velikosti rychlostí jednotlivých částic a popisuje kinetickou energii všech částic celého plynu.

<sup>3</sup>Tento vztah platí pro systémy, které mají diskrétní energetické hladiny. Při spojitém spektru, např. pro kinetické energie ideálního plynu, musíme přejít k hustotě pravděpodobnosti. Toto však náš popis neovlivňuje.

můžeme chápat jako pravděpodobnost, že částice má dostatečnou aktivační energii  $E_a$ , aby mohla reagovat.

Co ale vlastně udává aktivační energie  $E_a$ ? Setkali jsme se s reakcemi, které nejsou spontánní a produkty mají vyšší energii než reaktanty, ale i spontánní reakce potřebují určitou energii k tomu, aby proběhly. Představme si reakci  $A + B \rightarrow AB$ . Částice A i B se k sobě musí nejdříve dostat, aby mohly utvořit produkt AB. Jestliže je jejich kinetická energie příliš nízká, kvůli vzájemnému odpuzování se k sobě nedostanou tak blízko, aby mohly reagovat do formy AB. Při dostatečně vysoké energii však mohou překonat *energetickou bariéru* a reagovat. Pokud je reakce exotermická, uvolní se energie, kterou mohou využít ostatní reaktanty pro své reakce.



Obrázek 1: Závislost volné energie na reakční souřadnici s vyznačením aktivační bariéry jak pro dopředný, tak zpětný směr reakce.

Na obrázku 1 je znázorněn průběh reakce v závislosti na *reakční souřadnici* (ang. *reaction coordinate*), která udává, jak se z produktů stávají reaktanty. V našem případě může tato souřadnice reprezentovat například vzájemnou vzdálenost částic A a B. Jak se zmenšuje vzdálenost mezi A a B, z reaktantů se čím dál více stávají produkty a reakční souřadnice postupuje směrem k produktům. V našem případě na obrázku 1 dále vidíme, že reaktanty mají vyšší Gibbsovu volnou energii  $G$  než produkty,  $\Delta G$  je tedy záporná a reakce může probíhat samovolně. Mezi stavem produktů a reaktantů je ale energetická bariéra  $E_a$ , kterou musí částice při přechodu mezi jednotlivými stavy překonat. Je to, jako když jedete z jednoho údolí do druhého – ačkoli váš cíl může být celkově níže, musíte přejet kopec mezi údolími, na což spotřebujete energii. Čím nižší je kopec uprostřed cesty, tím rychleji se dostanete do cíle. Podobně je to i u reakcí – čím nižší je bariéra  $E_a$ , tím rychleji reakce probíhají.

Všimněme si, že pro dopřednou reakci, kdy se z reaktantů stávají produkty, je v našem případě energetická bariéra  $E_{a,f}$  nižší než pro zpětnou reakci, kde je to  $E_{a,b}$ . Při zpětné reakci totiž musí mít produkty dostatečně vysokou energii na to, aby kromě překonání aktivační energie vyrovnaly také změnu  $\Delta G$ .

Ačkoli je tento popis reakce velmi zjednodušený a vůbec se nezabývá kvantovou povahou interakcí mezi částicemi, poskytuje nám intuitivní vzhled do reakční kinetiky. V následující části z něj odvodíme závislost rychlosti reakcí na potenciálu.

*Butler – Volmerova rovnice*

Uvažujme elektrochemickou poloreakci (tedy oxidaci nebo redukci)  $R \pm ze^- \rightarrow P$ , kde R značí reaktant a P produkt reakce. Může se jednat o redukci iontů  $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$  na měděné elektrodě, náš známý případ z předchozích dílů. Rychlostní konstantu pro tento děj pojmenujme  $k_f$ , písmeno  $f$  z ang. *forward*, tedy tento směr reakce považujeme za dopředný. Jak jsme již ale několikrát naznačili, na mikroskopické úrovni reakce vždy probíhá v obou směrech, jde jen o to, kterým směrem probíhá rychleji. Pro opačnou reakci, oxidaci  $P \rightarrow R$ , tedy zavedme rychlostní konstantu  $k_b$  (podle angl. *backward*).

Naše reakce nechť probíhá na jedné z elektrod, např. na katodě. Počet částic R, které projdou reakcí (v příkladu redukci), je určitě úměrný koncentraci těchto částic u povrchu elektrody  $c_r^s$  (v jednotce  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Horní index  $s$  zde značí, že se jedná právě o *povrchovou koncentraci*, dolní index  $r$  značí reaktanty. Jedná se tedy o koncentraci reaktantů těsně u povrchu elektrody<sup>4</sup>. Rychlost redukce tedy jednoduše je

$$v_f = k_f c_r^s.$$

Jednotka této veličiny je  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ . Odsud plyne, že jednotka rychlostní konstanty při našem odvozování bude  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

V opačném směru při oxidaci je rychlost této reakce opět úměrná povrchové koncentraci produktů  $c_p^s$ . Rychlost oxidace tak je

$$v_b = k_b c_p^s.$$

Celková rychlost reakce je potom

$$v = v_f - v_b = k_f c_r^s - k_b c_p^s.$$

Pokud vynásobíme rychlosti reakcí počtem elektronů na jednu reakci  $z$  a Faradayovou konstantou, dostáváme *proudovou hustotu*

$$j = zFv = j_f - j_b = zF(k_f c_r^s - k_b c_p^s).$$

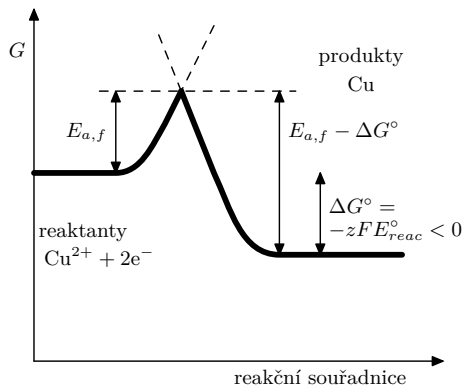
Proudová hustota je jednoduše podíl celkového proudu a plochy elektrody za uvažování homogenních povrchových koncentrací.

Pro další odvozování na chvíli uvažujme, že polocela je v takovém stavu, že koncentrace reaktantů i produktů jsou rovny 1 mol a že napětí reakce je  $E_{\text{reac}}^{\circ}$ . Tedy že celá situace je za standardních podmínek.

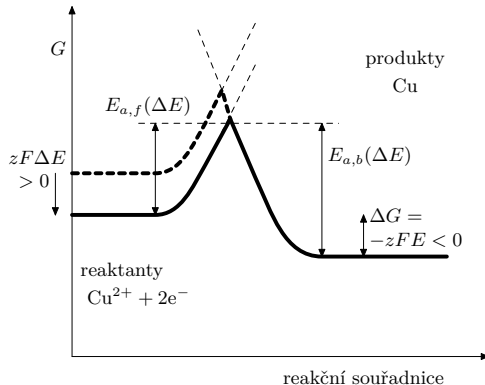
Uvažujme průběh volné energie takový, že podél reakční souřadnice v reaktantech je  $G$  konstantní, poté se lineárně zvedá, pak se začne ostře lineárně zmenšovat do doby, jakmile vytvoří energetickou bariéru, až je nakonec znovu konstantní u produktů (viz obrázek 2). Aktivační bariéra pro dopřednou reakci je v tomto případě  $E_a$ , pro zpětnou reakci je to  $E_a - \Delta G^{\circ}$  (pro samovolnou reakci  $\Delta G^{\circ} < 0$ ). Produkty a reaktanty jsou v lokálních minimech  $G$ . Takový průběh volné energie jsme zvolili tak, aby co nejjednodušeji aproximoval reálnou závislost na reakční souřadnici a abychom díky němu mohli odvodit důležité závěry.

Zamysleme se nyní nad tím, co se stane s rychlostními konstantami, jestliže snížíme napětí reakce na  $E$ , tedy  $\Delta E = E_{\text{reac}}^{\circ} - E$ . Rozdíl mezi volnou energií reaktantů a produktů se zmenší o  $zF\Delta E$ . Protože nás ale zajímají jen rozdíly ve volné energii, ne její absolutní hodnota, je jedno, jestli o  $zF\Delta E$  snížíme energii reaktantům nebo ji zvýšíme produktům. Dejme tomu, že jsme ji snížili reaktantům, viz obrázek 3.

<sup>4</sup>Později uvidíme, že koncentrace u elektrod a v objemu roztoku se mohou lišit, proto je musíme uvažovat odděleně.



Obrázek 2: Uvažovaný tvar aktivační bariéry.



Obrázek 3: Posun Gibbsovy volné energie reaktantů a snížení napětí reakce. Plná čára znázorňuje nový tvar bariéry, čárkovaná původní.

Celá křivka energie reaktantů se tak v grafu posune o něco dolů. Jaká je nyní aktivační bariéra pro dopřednou reakci? Mohlo by se zdát, že se nezměnila, protože má ale energetická bariéra z obou stran jiný sklon, tak se změní. Podle obrázku 4 se zvýší dopředná energetická bariéra o nějakou část dodaného energetického rozdílu, označme toto zvýšení jako  $\alpha zF\Delta E$ , kde  $0 < \alpha < 1$ . Pro zpětnou reakci se bariéra snížila. Navíc se musel snížit rozdíl zpětné bariéry ku dopředné o  $zF\Delta E$ , jak je také zřejmé z 4. Z této úvahy dostáváme, že energetická bariéra zpětné reakce se snížila o  $(1 - \alpha) zF\Delta E$ . K lepšímu pochopení tohoto schématu poslouží jedna ze seriálových úloh.

Stále tedy uvažujeme, že jsme energii reaktantů snížili o  $zF\Delta E$ . Rychlostní konstanty nyní jsou

$$k_f = A_f \exp\left(-\frac{E_{a,f}(\Delta E)}{RT}\right), \quad k_b = A_b \exp\left(-\frac{E_{a,b}(\Delta E)}{RT}\right),$$

kde energetická bariéra  $E_{a,f/b}$  závisí na typu reakce a na změně napětí. O odstavci výše jsme uvedli

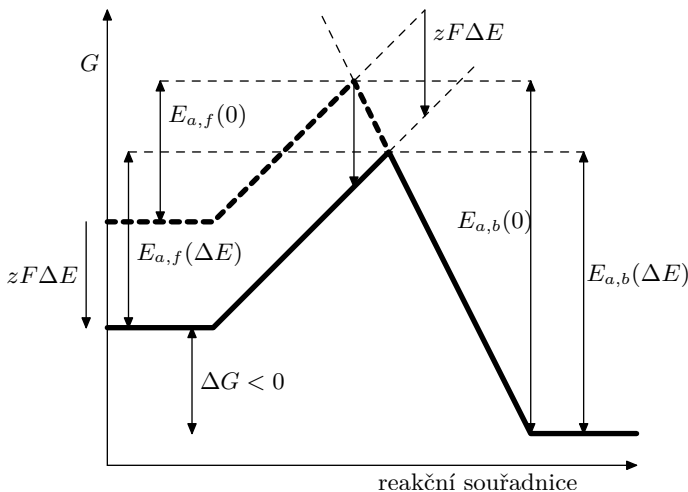
$$E_{a,f}(E) = E_{a,f}(0) + \alpha zF\Delta E, \quad E_{a,b}(E) = E_{a,b}(0) - (1 - \alpha) zF\Delta E,$$

kde  $E_{a,f}(0)$  je aktivační bariéra bez přiloženého napětí, podobně pro zpětnou reakci. V exponentech rychlostních konstant teď energie rozepíšeme

$$k_f = A_f \exp\left(-\frac{E_{a,f}(0) + \alpha zF\Delta E}{RT}\right), \quad k_b = A_b \exp\left(-\frac{E_{a,b}(0) - (1 - \alpha) zF\Delta E}{RT}\right)$$

a zavedme rychlostní konstanty pro případ, kdy nemáme přiložené napětí

$$k_{f0} = A_f \exp\left(-\frac{E_{a,f}(0)}{RT}\right), \quad k_{b0} = A_b \exp\left(-\frac{E_{a,b}(0)}{RT}\right).$$



Obrázek 4: Schematické zakreslení změny aktivačních energií, přiblížení obrázku 3.

Nyní již se v zápisech můžeme zbavit aktivačních energií, které budou schované v těchto konstantách, a psát

$$k_f = k_{f0} \exp\left(-\frac{\alpha zF}{RT} \Delta E\right), \quad k_b = k_{b0} \exp\left(\frac{(1-\alpha) zF}{RT} \Delta E\right).$$

Pro další zjednodušení uvažujme na chvíli  $\Delta E = 0$ . Protože jsme na začátku tohoto odvozování uvažovali stejnou koncentraci reaktantů a produktů  $c_r^s = c_p^s = 1 \text{ M} = c^s$ , tak je proud

$$j = zF c^s (k_{f0} - k_{b0}).$$

Jsme ale v situaci, kdy je potenciál dán Nernstovou rovnicí, reakce je v termodynamické rovnováze, a tedy neteče celkový proud. Jestliže je však v tomto případě  $j = 0$ , pak nutně musí platit  $k_{f0} = k_{b0} = k^\circ$ , kde  $k^\circ$  je rychlostní konstanta reakce za standardních podmínek.

Vraťme se k situaci, kdy  $\Delta E \neq 0$ , a připomeňme si jeho definici

$$\Delta E = E_{\text{reac}}^\circ - E,$$

přičemž  $E$  je napětí reakce a  $E_{\text{reac}}^\circ$  je napětí reakce bez vnějšího vlivu při standardních podmínkách.

Dosud jsme v našem odvozování uvažovali jednotkové koncentrace reaktantů a produktů. Proud dopředné i zpětné reakce je ale, jak jsme uvedli výše, úměrný koncentracím. Dosaďme do rovnice pro proudovou hustotu a dostáváme *Butler-Volmerovu rovnici* v jednom z jejích tvarů

$$j = zF k^\circ \left( c_r \exp\left(-\frac{\alpha zF}{RT} \Delta E\right) - c_p \exp\left(\frac{(1-\alpha) zF}{RT} \Delta E\right) \right),$$

kde tedy  $\Delta E = E - E_{\text{reac}}^\circ$ . Vidíme, že při  $\Delta E > 0$  a  $c_p = c_r$  nám vychází celkový proud jako záporný. Je to kvůli tomu, že jako dopředný směr jsme na začátku uvažovali redukci.

S vyšším napětím  $E$  ale více upřednostňujeme oxidaci, což je pro nás zpětný směr reakce, a proto je výsledný proud záporný. Je to tedy pouze otázka znaménkové konvence a v literatuře se můžete setkat s opačnou formulací. Směr reakce, a tedy znaménko proudu (jak tušíme už z minulého dílu), však závisí také na koncentracích  $c_p$  a  $c_r$ . Při vysoké koncentraci reaktantů oproti produktům nebude pro záporný proud stačit ani kladné  $\Delta E$ .

*Jak jinak může Butler-Volmerova rovnice vypadat*

Pokud nemáme stejné jednotkové koncentrace reaktantů a produktů, nemusí být vhodné pracovat se standardním potenciálem. Připomeňme Nernstovu rovnici pro jednu reakci, která tuto situaci popisuje

$$E_{\text{reac}} = E_{\text{reac}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q,$$

kde  $Q$  je reakční kvocient definovaný v minulém díle.

Pomocí této rovnice a napětí na cele  $E$  upravme definici  $\Delta E$  na tvar

$$\Delta E = E_{\text{reac}}^{\circ} - E = E_{\text{reac}} - E + \frac{RT}{zF} \ln Q^b = \eta + \frac{RT}{zF} \ln Q^b,$$

kde jsme zavedli veličinu *přepětí*  $\eta = E - E_{\text{reac}}$  jako rozdíl potenciálu na cele a potenciálu, který je dán Nernstovou rovnicí.

V rovnici se vyskytuje reakční kvocient  $Q^b$ , který je podílem koncentrace produktů a reaktantů. Důležité zde ovšem je, že se zde jedná o koncentrace v objemu roztoku, daleko od elektrody (proto dolní index  $b$  od angl. *bulk*). Rychlost reakcí závisí ale na koncentraci u elektrod, která může být jiná. Pokud je ovšem systém v termodynamické rovnováze, neteče celkový proud a koncentrace je v celém roztoku stejná. Reakční kvocient je proto i u elektrod  $Q^b$ .

Dosazením přepětí do Butler-Volmerovy rovnice dostáváme

$$\begin{aligned} j &= zFk^{\circ} \left( c_r^s \exp(-\alpha \ln Q^b) \exp\left(-\frac{\alpha zF}{RT} \eta\right) - c_p^s \exp((1-\alpha) \ln Q^b) \exp\left(\frac{(1-\alpha) zF}{RT} \eta\right) \right) = \\ &= zFk^{\circ} \left( c_r^s \left(\frac{c_p^b}{c_r^b}\right)^{\alpha} \exp\left(-\frac{\alpha zF}{RT} \eta\right) - c_p^s \left(\frac{c_r^b}{c_p^b}\right)^{1-\alpha} \exp\left(\frac{(1-\alpha) zF}{RT} \eta\right) \right) = \\ &= zFk^{\circ} (c_p^b)^{\alpha} (c_r^b)^{1-\alpha} \left( \frac{c_r^s}{c_r^b} \exp\left(-\frac{\alpha zF}{RT} \eta\right) - \frac{c_p^s}{c_p^b} \exp\left(\frac{(1-\alpha) zF}{RT} \eta\right) \right). \end{aligned}$$

Zavedením *výměnného proudu*

$$j_0 = zFk^{\circ} (c_p^b)^{\alpha} (c_r^b)^{1-\alpha}$$

lze tuto rovnici přepsat do jednoduššího tvaru

$$j = j_0 \left( \frac{c_r^s}{c_r^b} \exp\left(-\frac{\alpha zF}{RT} \eta\right) - \frac{c_p^s}{c_p^b} \exp\left(\frac{(1-\alpha) zF}{RT} \eta\right) \right),$$

kde dolní indexy u koncentrací značí  $s$  pro povrch elektrody ( $z$  angl. *surface*) a  $b$  jako objem elektrolytu daleko od elektrody ( $z$  angl. *bulk*). Konstanta  $j_0$  závisí na koncentracích v objemu elektrolytu, bariéře  $E_a$ , teplotě i koeficientu  $\alpha$ . V této rovnici vidíme, jak povrchové koncentrace reaktantů a produktů ovlivňují proud v obvodu. Pokud například vzniklé produkty brání

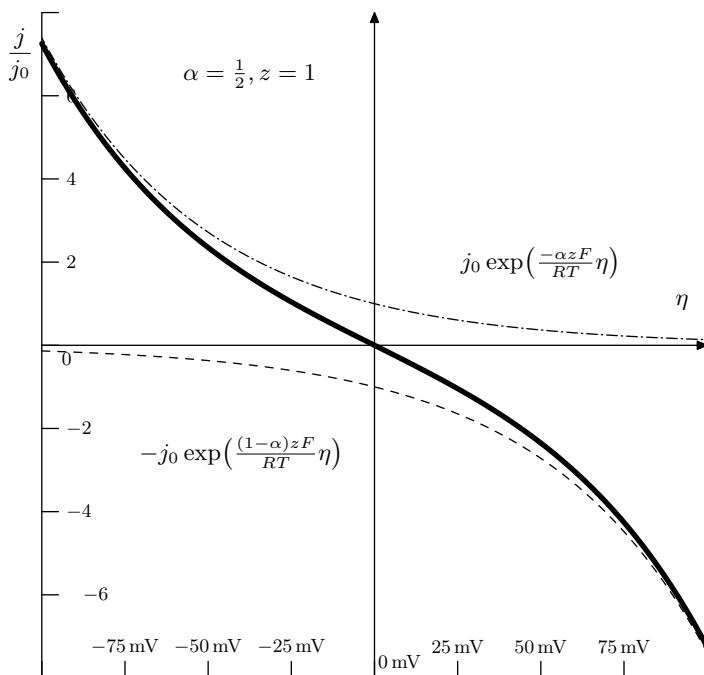
přístupu nových reaktantů, povrchová koncentrace  $c_i^s$  klesne a reakce se začne zpomalovat. Dokonce může dojít i k takové situaci, kdy je reaktantů tak málo, že reakce může probíhat v opačném směru, než je přidané přepětí  $\eta$ .

V případě  $\eta = 0$  pak jsme v situaci, kdy je potenciál na cele dán Nernstovou rovnicí,  $j = 0$  a koncentrace na povrchu elektrod je stejná jako v objemu. Toto zjištění je konzistentní s tím, co jsme předpokládali na začátku odvozování.

Pokud je roztok dobře promícháván nebo jsou proudy dostatečně malé, tak se povrchové koncentrace příliš neliší od objemových a rovnice může přejít do nejjednoduššího tvaru

$$j = j_0 \left( \exp\left(-\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right) \right).$$

Graf uvedené funkce je na obrázku 5.



Obrázek 5: Závislost proudu na přepětí podle nejjednoduššího tvaru Butler-Volmerovy rovnice. V okolí  $\eta = 0$  pozorujeme lineární závislost.

### Speciální případy

Pokud je přepětí dostatečně malé, že platí  $\frac{\alpha z F}{RT} \eta \ll 1$ , dostáváme pro závislost proudu na přepětí

$$j = -j_0 \frac{z F}{RT} \eta,$$

proud tedy v okolí  $E = E_{\text{reac}}$  klesá lineárně s přepětím. Můžeme proto v analogii s Ohmovým zákonem<sup>5</sup> zavést *odpor přenosu náboje* (angl. *charge transfer resistance*)

$$R_{\text{ct}} = -\frac{RT}{j_0 z F}.$$

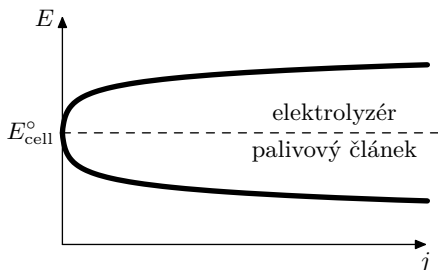
Pokud naopak  $\frac{\alpha z F}{RT} |\eta| \gg 1$ , jedna z exponenciál začne dominovat vůči druhé, kterou můžeme zanedbat. Například pro  $\frac{\alpha z F}{RT} \eta \gg 1$  dostáváme

$$j = -j_0 \exp\left(\frac{(1 - \alpha) z F}{RT} \eta\right),$$

proud tedy roste exponenciálně s přepětím. Záporné znaménko odpovídá tomu, že preferovaně se jedná o oxidaci, a ne redukci, jak jsme předpokládali na začátku kapitoly. Rovnice tohoto tvaru (exponenciální růst proudu v závislosti na přepětí) se nazývá *Tafelova*.

Naopak pokud bychom chtěli zvýšit redukční proud, tedy při kterém se měď redukuje, musíme mít  $\eta$  záporné. Na dané elektrodě tak snižujeme napětí. Jestliže nám za standardních podmínek dávala galvanická cela s mědí a zinkem z předchozích dílů seriálu napětí 1,10 V, tak pokud z ní chceme odebrat vyšší proud, tak je to možné pouze za nižšího napětí!

Na galvanické cele tedy se zvyšujícím se proudem klesá napětí. Jestliže výkon, který může zátěž ve vnějším obvodu spotřebovat, můžeme spočítat jako  $P = UI$ , tak dokud máme vysoké napětí kolem 1,10 V, tak máme nízký proud. Naopak pro vysoké proudy máme napětí jdoucí k nule. V obou případech je nízký výkon. Pro nějaké hodnoty proudu a napětí ale nastává místo, kdy je výkon galvanické cely maximální!



Obrázek 6: Vztah mezi napětím a proudem pro elektrochemickou celu. Nad  $E_{\text{cell}}^{\circ}$  může fungovat jako elektrolytická cela, např. jako elektrolyzér vody. Naopak pod  $E_{\text{cell}}^{\circ}$  dostáváme napětí na galvanické cele (palivový článek). V tomto příkladu uvažujeme dostatek reaktantů pro obě reakce. Zároveň proudovou hustotu bereme vždy v absolutní hodnotě. V bodě  $j = 0$ ,  $E = E_{\text{cell}}^{\circ}$  tak nastává ostrý zlom mezi dvěma lineárními konci křivek, jak plyne z Butler-Volmerovy rovnice.

<sup>5</sup>V tomto případě nám vychází odpor záporný, to je ale jen kvůli naší znaménkové konvenci, kdy za kladný směr reakce považujeme redukci.



## Účinnosti

Závěr minulé části si představme na konkrétním příkladu. Máme elektrolytickou celu, ve které chceme rozkládat elektrolyzou vodu. Spočítali jsme si, že napětí na cele je  $E_{\text{cell}}^{\circ} = -1,23 \text{ V}$ , reakce tedy neprobíhá samovolně. Mezi elektrodami postupně zvyšujeme napětí. Při dosažení  $1,23 \text{ V}$  už je bariéra pro elektrolyzu vody i zpětnou reakci stejně vysoká, za stejných koncentrací by tedy probíhaly obě reakce stejně rychle. Dejme však tomu, že produkty – plynný vodík a kyslík – dokážeme rychle odvádět a že žádná zpětná reakce neprobíhá. Proud tedy roste exponenciálně rychle s přiloženým přepětím  $\eta = E_{\text{WE}} - 1,23 \text{ V}$ , kde  $E_{\text{WE}}$  je napětí mezi elektrodami. Indexem WE značíme, že se daná veličina týká elektrolyzáru vody (z angl. *water electrolyser*).

Příkon našeho elektrolyzáru je  $E_{\text{WE}}I$ . Nechť se stejným proudem  $I$  dokážeme v palivovém článku v reakci  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  měnit chemickou energii vodíku a kyslíku zpět na elektrickou. Víme již ale, že maximální napětí v této samovolné reakci je  $1,23 \text{ V}$ . I kdybychom měli ideální palivový článek, který by dokázal vždy pracovat na napětí  $1,23 \text{ V}$ , tak by jeho výkon byl jen  $I \cdot 1,23 \text{ V}$ . Účinnost jednoho cyklu, tedy vyrobení vodíku v elektrolyzáru a následně jeho zpětná konverze v palivovém článku, tak je

$$\eta_{\text{WE}} = \frac{1,23 \text{ V} \cdot I}{E_{\text{WE}}I} = \frac{1,23 \text{ V}}{E_{\text{WE}}}.$$

Toto je ovšem pouze účinnost výroby vodíku v elektrolyzáru. V palivovém článku proud roste s klesajícím napětím. Pokud je proud ze zařízení  $I$  při napětí  $E_{\text{FC}}$ , pak je výkon palivového článku  $IE_{\text{FC}}$  a jeho účinnost

$$\eta_{\text{FC}} = \frac{E_{\text{FC}}I}{1,23 \text{ V} \cdot I} = \frac{E_{\text{FC}}}{1,23 \text{ V}}.$$

Opět zde používáme indexy, písmena FC slouží pro palivový článek (z angl. *fuel cell*).

Celková účinnost jednoho cyklu tak je

$$\eta_{\text{cycle}} = \eta_{\text{WE}} \cdot \eta_{\text{FC}} = \frac{E_{\text{FC}}}{E_{\text{WE}}}.$$

Tato účinnost tak závisí pouze na napětích na cele. Ideální by tak bylo pracovat při co nejmenších přepětích a při napětích v okolí  $1,23 \text{ V}$ . Zde jsou ovšem proudové hustoty extrémně nízké a navíc může probíhat i zpětná reakce. Když ovšem zvýšíme přepětí, proudová hustota začne exponenciálně růst. Proto tedy obětováním malého množství účinnosti může proud výrazně narůst, což je v mnoha aplikacích důležité<sup>6</sup>. Další možností je zvětšovat velikost elektrod, abychom dostali potřebný proud a výkon. Toto řešení ale může být technicky nepraktické a při používání drahých katalyzátorů finančně náročné. Pro číselnou představu, účinnost vodíkového cyklu je dnes kolem 50%. Proudové hustoty v některých typech elektrolyzáru dosahují  $2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  při napětí  $1,7 \text{ V}$ .

Kam se ovšem tato energie poděla? Při přechodu náboje mezi reaktanty a produkty skrze elektrody se přeměnila na teplo. To ovšem nemusí být na škodu!

Pokud si vzpomínáte, jak jsme v minulém díle definovali Gibbsovu volnou energii  $G$  pomocí entalpie, tak víte, že  $\Delta G$  je jen část energie dané chemické reakce, a to ta část, která může konat práci. Je zde ale člen ve formě tepla. Na výrobu vodíku z vody proto nestačí zmínovaných  $1,23 \text{ V}$ ,

<sup>6</sup>Není ovšem rozumné zvyšovat napětí a proud do nekonečna. Kromě klesající termodynamické účinnosti se totiž zvyšují ztráty způsobené např. omezenou vodivostí roztoku. O tom se však zmíníme ještě v dalších dílech.

ty jsou úměrné pouze  $\Delta G$ . Musí se ještě dodávat teplo, aby produkty měly o  $\Delta H$  větší energii. Toto teplo si může reakce brát z energetických ztrát při pohybu náboje.

Můžeme proto zavést *termoneutralní napětí*  $E_{\text{TN}}$ , které je potřeba k tomu, aby bylo potřebné teplo dodáno ztrátami elektrické energie. Pro elektrolýzu vodíku  $E_{\text{TN}} \doteq 1,48 \text{ V}$ . Při tomto napětí by žádné teplo vznikat nemělo. Pokud elektrolýzátor pracuje za vyššího napětí, tak vzniká přebytečné teplo, pokud za nižšího, tak si pro reakce bere teplo z okolí.

V palivovém článku je však tato energie pro nás nedostupná, proto jsme účinnost definovali pomocí  $E_{\text{cell}}^{\circ}$ . Vždy se uvolní ve formě tepla. Pro vodík je však poměr

$$\frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{E_{\text{cell}}^{\circ}}{E_{\text{TN}}} = \frac{1,23 \text{ V}}{1,48 \text{ V}} \doteq 0,83.$$

Když už tedy nějaký vodík máme, tak z energie jeho chemické reakce s kyslíkem dokážeme získat 83 % ve formě elektřiny. Z tohoto pohledu je proto považován za účinný, ale zase je to jiná účinnost než v předchozím smyslu.

Tím, že v zařízeních vzniká teplo a zahřívají se, navíc probíhají reakce rychleji. V Butler-Volmerově rovnici je totiž v exponentu závislost  $1/T$ . Snižuje se také napětí na cele kvůli definici Gibbsovy volné energie

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

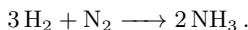
S rostoucí teplotou  $\Delta G$  klesá, protože  $\Delta H$  a  $\Delta S$  se tolik nemění. Například při  $80^{\circ}\text{C}$  se napětí pro rozklad vody sníží z  $1,23 \text{ V}$  na  $1,18 \text{ V}$ .

Tuto kapitolu jsme ilustrovali na příkladu výroby vodíku pomocí elektrolýzy. Uvedené myšlenky však platí obecně napříč všemi elektrochemickými procesy, jen konkrétní hodnoty závisí na uvažovaných reakcích.

### Něco navíc – zpět k aktivační energii

Na konci tohoto seriálu se ještě vraťme na úplný začátek, kde jsme mluvili o aktivační energii pro reakci a o tom, jak její hodnota ovlivňuje rychlost reakce. Významnost tohoto faktu si ilustrujeme na příkladu takové důležitosti, že díky tomu mohl počet lidí na naší planetě za sto let stoupnout na čtyřnásobek. Řeč bude o *Haberovu-Boschovu procesu*.

V tomto ději spolu reagují plyny  $\text{N}_2$  a  $\text{H}_2$  v exotermické reakci za vzniku čpavku (amoniaku)



Amoniak je dnes mimo jiné využíván k vázání dusíku pro hnojiva v zemědělství, takže díky jeho umělé syntéze vzrostla výnosnost zemědělské půdy na čtyřnásobek. V lidském těle prošlo přibližně 80 % atomů dusíku tímto procesem. Ačkoli je reakce jeho vzniku exotermická, pro výrobu vodíku je potřeba energie (získaná např. spalováním zemního plynu), takže v konečném součtu se spotřebuje přes 1 % světové výroby energie. Z těchto několika posledních informací je zřejmé, že Haberův-Boschův proces výroby amoniaku je nepostradatelným a neopomenutelným milníkem ve vývoji lidské civilizace.

Na začátku 20. století stoupala poptávka po dusičnanech, právě pro výrobu hnojiv, ale také i pro výbušniny a jiné průmyslové účely. Základní surovinou byl tehdy ledek, který se těžil, ale jeho zásoby nebyly nevyčerpatelné. V atmosféře je dusíku asi 80 %, tvoří ale molekuly  $\text{N}_2$  s velmi silnou trojnou vazbou, není proto jednoduché atomy dusíku od sebe separovat a navázat do jiných sloučenin. V roce 1909 však německý chemik Fritz Haber dokázal v laboratorních

podmínkách rozběhnout výše zmíněnou reakci a o rok později Carl Bosch celý proces přepracovat do průmyslového využití. Za své počiny byli později oba dva odměněni Nobelovou cenou za chemii.

Klíčem k úspěchu bylo nejen nalezení optimální teploty a tlaku plyných produktů, ale také vhodných *katalyzátorů*. Reakce mezi vodíkem a dusíkem totiž neprobíhají, když jsou reaktanty v plyném stavu, ale když jsou vázány (*adsorbovány*) na povrchu jiné pevné látky. Vhodnou volbou této látky dokážeme výrazně pomoci rozbití silné trojné vazby mezi atomy dusíku. Vazba dusíku s povrchem výrazně mění jeho elektronovou strukturu a oslabuje trojnou vazbu, čímž je snížena aktivační energie pro rozdělení na jednotlivé vázané atomy. Podobně je tomu u molekul vodíku. Atomy posléze difundují po povrchu a reagují mezi sebou v několika krocích tak dlouho, dokud nevznikne molekula amoniaku, která už v plyném stavu povrch opouští. Pevná látka tedy nesmí produkt vázat příliš silně, aby se na povrchu nehromadil a nezabíral místo pro další reakce. Vysvětlení tohoto děje se stalo základem pro ocenění dalšího německého vědce Gerharda Ertla rovněž Nobelovou cenou.

Postupem času a technologickým vývojem se dospělo k používání železa jako vhodného katalyzátoru pro tuto reakci. V jiných aplikacích se však pro urychlení reakcí musí používat mnohem dražších katalyzátorů. Například při výrobě vodíku využíváme jako katalyzátory ušlechtilé kovy platinu a iridium. Cena a světové zásoby těchto kovů jsou však velkou brzdou při uvádění vodíkového hospodářství do hospodářské praxe, proto lidé věnují velké finanční a vědecké prostředky do výzkumu snižování množství nebo úplného nahrazení těchto kovů jinými alternativami za zachování uspokojivých reakčních rychlostí.

### *Několik slov závěrem*

Shrnutí tohoto dílu je prosté – našli jsme, jak závisí proudová hustota elektrochemických reakcí na napětí na cele. Odvodili jsme Butler-Volmerovu rovnici, a to hned v několika tvarech a aproximacích. Při našem postupu jsme vyšli z Arrheniova vztahu, který popisuje rychlost reakcí na velmi široké škále. Na závěr jsme se trochu zamysleli nad energetickými účinnostmi elektrochemických procesů a uvědomili si, že to s nimi není zas až tak jednoduché.

V prvních třech dílech jsme se uvedli do elektrochemie a velmi obecně popsali termodynamiku a kinetiku procesů. Ve zbytku seriálu se zaměříme na více specifické jevy v elektrochemii, stále se však budeme odkazovat na to, co jsme se doposud naučili. Ve čtvrté sérii se podíváme na dvojvrstvu, která vzniká v okolí elektrod, a seznámíme se s experimentální metodou, která využívá střídavých elektrických obvodů.

---

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením propagace a mediální komunikace MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků. Realizace projektu byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported.  
Pro zobrazení kopie této licence navštivte <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.