

Úvodem

Milé řešitelky, milí řešitelé,

představujeme Vám zadání druhé série tohoto ročníku. Čekají vás úlohy o napouštění nádoby či plovoucím jehlanu. V problémovce se zamyslete nad efektivitou otužování a v rámci experimentálky budete zkoumat natahování kuchyňské gumičky. Doporučujeme použít gumičku, kterou jste našli v obálce spolu s touto brožurkou, ale použít můžete i libovolnou jinou. Chybět nesmí ani další díl seriálu o elektrochemii. V brožurce naleznete také vzorové řešení úloh minulé série s výjimkou problémové úlohy, u které budeme v tomto ročníku zveřejňovat kombinaci nejlepších došlých řešení v brožurce o dvě série později.

I letos proběhlo koncem září podzimní soustředění. Tentokrát se tým výzkumníků ocitl v odlehle části vesmíru, aniž by měl tušení, co tu vlastně dělá. Postupně se jeho členům podařilo projít čtyřmi bariérami, dostat se do Restaurantu na konci vesmíru a překonat spoustu dalších nástrah. Na závěr zjistili, že všechny náhodné události, které se děly během soustředění, měl ve skutečnosti na svědomí obří tuleň. Na jarní soustředění budeme tradičně zvát podle výsledků prvních tří sérií, kdy řešitele s vyšším počtem bodů odměníme nižší cenou za soustředění, takže nevynechejte další příležitost si zlepšit své skóre.

Další akcí byl Den s experimentální fyzikou (DSEF), který proběhl 21. října a zúčastnilo se ho celkem 116 středoškoláků, kteří si prohlédli široké spektrum laboratoří na MFF i mimo ni včetně centra jaderného výzkumu v Řeži či laserového centra ELI Beamlines.

Z akcí, které nás čekají, jmenujme Fyzikální Náboj, který proběhne 15. listopadu v Praze a v Ostravě. Následovat bude naše největší soutěž Fyziklání online, která proběhne hned v následujícím týdnu ve středu 20. listopadu. Registrováno je již více než 600 týmů z 65 států světa se zastoupením všech světadílů kromě Antarktidy. V této soutěži máme i kategorii Open, takže se mohou zúčastnit také vaši starší kamarádi, učitelé nebo rodiče.

Organizátoři



Zadání II. série

Termín odeslání: 24. 11. 2024 23.59

Úloha II.1 ... ekologický bitcoin

3 body

Jistý student Matfyzu těžil bitcoiny. Jeho grafické karty vytěží 0,2 BTC za rok a mají spotřebu 3 000 W. Student si ale uvědomil, jakou spoustu oxidu uhličitého vypustil do atmosféry. Za svůj zisk z bitcoinů tedy koupil stromy, které oxid uhličitý z atmosféry zase vysají. Jaká by musela být cena bitcoinu, aby se mu takové počínání vyplatilo? Předpokládejte, že cena jednoho stromu je 1 000 Kč a každý strom přijme průměrně $25 \text{ kg} \cdot \text{rok}^{-1} \text{ CO}_2$. Uvažujte dva zdroje energie – uhlí s cenou $5,32 \text{ Kč} \cdot \text{kWh}^{-1}$ a emisemi $0,82 \text{ kg} \cdot \text{kWh}^{-1}$ oproti vodní elektrárně s cenou $4,00 \text{ Kč} \cdot \text{kWh}^{-1}$ a emisemi $0,012 \text{ kg} \cdot \text{kWh}^{-1}$.

Úloha II.2 ... (ne tak docela) kapilární

3 body

Monča se rozhodla postavit si vlastní strom. Nicméně vzhledem k tomu, že je fyzik, vynechala všechny biologické aspekty. Vzala tedy dostatečně dlouhou kapiláru s průměrem $d = 0,1 \text{ mm}$.

Jak vysoko voda v tomto fyzikálním stromě vystoupala? Pro kterou kapalinu by byly takovéto stromy nejvyšší? A zanedbáním kterého fyzikálního principu se výška tohoto „stromu“ o tolik liší od stromů reálných?

Úloha II.3 ... plavající jehlan

5 bodů

Mějme homogenní jehlan s hustotou $\rho_j = 250 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, který plave ve vodě s hustotou $\rho = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Plave tak, že je jeho osa svisle. Otázka ale je, zda je stabilnější poloha, když je hlavním vrcholem vzhůru, či když směřuje dolů? Jehlan má výšku $h = 20 \text{ cm}$ a plocha jeho podstavy je $S = 49 \text{ cm}^2$.

Úloha II.4 ... kohoutek a nádoba

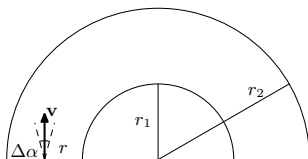
8 bodů

Máme prázdnou nádobu vysokou H se čtvercovou podstavou o straně a . Těsně nad nádobou se nachází vodovodní kohoutek, ze kterého v čase $t = 0 \text{ s}$ začne rychlostí v_0 vytékat voda. Vypočtete závislost výšky hladiny v nádobě na čase t . Objemový tok vody z kohoutku je konstantní a je roven Q . Řešte za předpokladu, že Q je tak malé, že se hladina vždy ihned ustálí v jedné rovině. Nezapomeňte však na dobu pádu kapaliny.

Úloha II.5 ... ohnisko ve válci

9 bodů

Uvažujte válcový kondenzátor s vnitřním poloměrem r_1 a vnějším r_2 , který je nabit tak, aby mezi elektrodami bylo napětí V . Necht' ve vzdálenosti r ($r_1 < r < r_2$) v tečném směru vůči poloměru válce vyletují elektrony s úzkým úhlovým rozdělením $\Delta\alpha$ takovou rychlostí, aby byla jejich vzdálenost od středu válce přibližně konstantní. Určete, kde se nachází první bod, ve kterém se elektrony znovu fokusují. Situace je rovinná a prostorový náboj elektronů neuvažujte.



Úloha II.P ... spolek otužilců

10 bodů

Definujme kvalitu otužování podle tepelného výkonu, který musí člověk vydávat. Je lepší otužovat se pod tekoucí vodou, anebo ponořením se do vany studené vody? Uvažujte přinejmenším různou teplotu vody, průtok a okolní teplotu.

Úloha II.E ... napětí v kuchyni

12 bodů

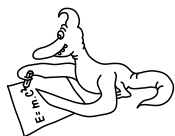
Naměřte křivku deformace pro klasické kuchyňské gumičky.

Úloha II.S ... elektrochemie 2 – potenciály

10 bodů

1. Určete napětí následujících elektrochemických reakcí za standardních podmínek. Probíhá daná reakce samovolně? (2 body)
 - (a) $\text{CaCl}_2(\text{l}) \longrightarrow \text{Ca}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$,
 - (b) $\text{Pb}(\text{s}) + \text{PbO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
2. Pro následující elektrochemické polocely určete, která se bude redukovat a jaké bude napětí po jejich spojení. (2 body)
 - (a) $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})|\text{Ni}(\text{s})$ a $\text{Au}^{3+}(\text{aq})|\text{Au}(\text{s})$,
 - (b) $(\text{NO}_3)^-(\text{aq})|\text{NO}(\text{g})|\text{Pt}(\text{s})$ v kyselém roztoku a $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}|\text{Pt}$
3. Uvažujme palivový článek, kde při reakci vzniku vody $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ za standardních podmínek získáváme elektrickou energii. Určete hustotu elektrické energie vztahenou na hmotnost vodíku (v $\text{J} \cdot \text{kg}_{\text{H}_2}^{-1}$), která je uvolněna v této situaci. Určete také rovnovážnou konstantu K pro tuto reakci a diskutujte její hodnotu. (2 body)
4. Uvažujme elektrochemickou celu $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(\text{aq})||\text{Ag}^+(\text{aq})|\text{Ag}$. Počáteční koncentrace mědi v roztoku je $[\text{Cu}^{2+}] = 0,40 \text{ M}$, u stříbra je to $[\text{Ag}^+] = 0,50 \text{ M}$. Jaká je koncentrace stříbra v okamžiku, kdy je na cele napětí $0,40 \text{ V}$? (4 body)

Speciální motivace: Takový příklad můžete dostat u zkoušky z elektrochemie v magisterském studiu na MFF. Dokážete jej vyřešit už na střední?



Řešení I. série

Úloha I.1 ... tíha na Europě

3 body; průměr 2,75; řešilo 211 studentů

Jaké gravitační zrychlení by bylo na povrchu Jupiterova měsíce *Europy*, kdyby měla stejný poloměr, ale byla by celá z kapalné vody (pro jednoduchost uvažujte vodu za normálních podmínek)? Jak by se odpověď lišila, kdyby byla celá z ledu? Jak se výsledky liší od skutečné hodnoty?

Karel přemýšlel nad životem někde jinde.

Označme si poloměr *Europy* R a hmotnost M . Ze základní poučky o gravitačním poli je gravitační působení celé hmoty měsíce ekvivalentní situaci, kdy všechna hmotnost *Europy* je obsažena v jejím středu. Pro objekt o hmotnosti m na povrchu měsíce je

$$F = G \frac{Mm}{R^2} = ma,$$

$$a = G \frac{M}{R^2},$$

kde G je gravitační konstanta a a je zrychlení objektu, tedy „ g na Europě“. Pokud si vyjádříme hmotnost měsíce $M = V\rho = (4\pi R^3/3)\rho$ a dosadíme do rovnice pro a , dostaneme

$$a = G \frac{M}{R^2} = \frac{4\pi}{3} G \rho R.$$

Vidíme, že gravitační zrychlení je přímo úměrné hustotě ρ . Pokud si dohledáme, že poloměr Evropy je 1 560 km a hustota vody a ledu je $997 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, respektive $920 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, můžeme dosadit hodnoty do zrychlení a dostáváme

$$a_{\text{voda}} = 0,434 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} = 0,044g,$$

$$a_{\text{led}} = 0,401 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} = 0,041g.$$

Pokud výsledky porovnáme s reálnou hodnotou zrychlení $a_{\text{real}} = 1,31 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} = 0,134g$, zjistíme, že opravdové zrychlení je skoro třikrát větší. Je tedy zřejmé, že má Europa vyšší průměrnou hustotu než voda za normálních podmínek. To je způsobené především tím, že Europa není kompletně tvořena vodou nebo ledem, které jsou vidět na povrchu, ale má těžké jádro s podstatně vyšší hustotou. I kdyby však byla celá z vody, museli bychom uvažovat další jevy, např. to, že hustota vody je vyšší při vyšším tlaku (a tedy ve větší hloubce pod povrchem).

Jonáš Dej

jonas.dej@fykos.cz

Úloha I.2 ... filodendron na cestě

3 body; průměr 2,62; řešilo 159 studentů

Jarda veze Viktorovi v kufru auta nový filodendron. Ten je zasazen v květináči s kruhovou podstavou o poloměru 6 cm a těžiště filodendronu spolu s květináčem se nachází ve výšce 7 cm. Jarda jede rychlostí $90 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$, ale přijíždí do zatáčky o poloměru křivosti 10 m. Aby se filodendronu dobře dařilo, nesmí se po cestě ani naklopit. Kde nejbližze zatáčky proto musí Jarda začít brzdit? Zatáčku chce projet konstantní rychlostí. Jarda je velkopěstitel.

Aby se daná květina ani nenaklopila, musí být moment tíhové síly vůči rohu květináče vždy větší než moment setrvačné síly ve vztažné soustavě spjaté s autem. Hraniční situace nastane, pokud se budou rovnat. Protože se zadání navíc ptá na nejkratší vzdálenost, je potřeba co největší zrychlení.

Maximální možné zrychlení plyne z výše zmíněné rovnosti momentů

$$rmg = hma \Rightarrow a = \frac{rg}{h},$$

kde m je hmotnost filodendronu i s květináčem, r je poloměr květináče a h je výška těžiště.

S tímto maximálním zrychlením se může auto pohybovat zatáčkou. Ze vztahu pro odstředivé zrychlení $a = v_z^2/R$ tak dopočítáme velikost jeho rychlosti v zatáčce jako

$$v_z = \sqrt{aR},$$

přičemž R je poloměr zatáčky.

Na tuto rychlost musí zpomalit už před zatáčkou, a to na hledané dráze x . I zde se může pohybovat s maximálním zrychlením a . Aby auto zpomalovalo s tímto zrychlením, musí na něj působit brzdná síla ma . Ta na hledané dráze x vykoná práci xma . O tuto energii se před zatáčkou sníží kinetická energie auta. Ze zákona zachování energie proto vyjádříme x jako

$$\frac{1}{2}mv_0^2 = max + \frac{1}{2}mv_z^2 \Rightarrow x = \frac{v_0^2 - v_z^2}{2a} = \frac{hv_0^2 - rgR}{2rg} \doteq 32 \text{ m}.$$

Minimální brzdná vzdálenost je tak přibližně 32 m.

Jaroslav Herman

jardah@fykos.cz

Úloha I.3 ... školka s učitelkou

5 bodů; průměr 4,19; řešilo 183 studentů

Jarda valí po náměstí rychlostí $1,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ směrem do své oblíbené cukrárny. Dveře jsou už jen 50 m před ním, když si všimne, že jeho cestu křížuje učitelka vedoucí zástup dětí ze školky. Učitelka se nachází právě v polovině spojnice Jardy a dveří před ním a děti se za ní šinou rychlostí $0,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ kolmo k této spojnici. Jarda nechce projít skrz desetimetrový zástup dětí, aby se k němu nějaké omylem nepřipojily a on je nemusel zvát na dortík. Kdy nejdříve dorazí do cukrárny, pokud nebude měnit velikost své rychlosti?

Jardu nic nezastaví při cestě do Ovocného Světozoru.

Nejprve se v našem řešení zamyslíme, jestli Jarda nemůže projít k cukrárně přímo po přímce. Na místo, kde jeho trasu protíná zástup dětí, dorazí za čas $t_0 = d/(2v) \doteq 16,7 \text{ s}$, kde $d = 50 \text{ m}$ je jeho počáteční vzdálenost k cukrárně a $v = 1,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ je jeho rychlost. Zástup dětí se za tu dobu posune ale pouze o $ut_0 \doteq 8,3 \text{ m}$, kde $u = 0,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ je rychlost dětí, takže stále ještě asi 1,7 m zástupu bude Jardovi stát v cestě. Jarda tedy musí svoji trasu nějak upravit a zástup obejít.

Abý urazil co nejkratší vzdálenost a byl tedy v cukrárně co nejdříve, vyjde nejlépe, když při své cestě jen těsně mine buď poslední dítě, nebo první učitelku. V minulém odstavci jsme spočítali, že než dojde k zástupu, tak už jen několik posledních dětí mu bude stát v cestě, takže to vypadá, že je lepší obejít děti zezadu, a ne kolem paní učitelky. Pro jistotu ale propočítáme obě verze.

Uvažujme úhel α_1 , pod kterým se Jarda vydá obejít celý zástup. Projdeme si prvně případ s obejitím zástupu kolem paní učitelky. S tou se Jarda musí potkat v jednom bodě, a to po čase t_1 od začátku celého problému s obcházením. Zástup se za t_1 posune podél kolmice na Jardovu původní trasu o vzdálenost ut_1 . Jarda tedy musí zvolit počáteční úhel α_1 tak, aby platilo

$$\frac{d}{2} \operatorname{tg} \alpha_1 = ut_1.$$

Zároveň ale také on se do tohoto bodu musí dostat za čas t_1 , což vyjadřuje podmínka

$$\frac{d}{2} \frac{1}{\cos \alpha_1} = vt_1.$$

Z obou rovnic vyjádříme t_1 a dosadíme do vzájemné rovnosti

$$\frac{d}{2u} \operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{d}{2v} \frac{1}{\cos \alpha_1} \quad \Rightarrow \quad \sin \alpha_1 = \frac{u}{v} \doteq 19,5^\circ.$$

Jarda se tedy do cukrárny dostane za čas

$$T_1 = 2t_1 = \frac{d}{u} \frac{u/v}{\sqrt{1 - (u/v)^2}} = \frac{d}{u} \operatorname{tg} \left(\arcsin \left(\frac{u}{v} \right) \right) \doteq 35 \text{ s}.$$

Nyní se podíváme na druhý jmenovaný případ, kdy Jarda obchází zástup kolem posledního dítěte. V tomto případě musí zvolit úhel α_2 (který také považujeme za kladný) a k dítěti dorazí za čas t_2 . Vzdálenost posledního dítěte od kolmice na původní Jardovu trasu je $l - ut_2$, kde $l = 10 \text{ m}$ je délka zástupu dětí a také vzdálenost onoho dítěte od jmenované kolmice v okamžiku, kdy se Jarda odchýlil od původního směru. Z Jardova pohybu vyjádříme čas t_2 stejně jako v minulé části, takže dostáváme rovnici

$$\frac{1}{u} \left(l - \frac{d}{2} \operatorname{tg} \alpha_2 \right) = \frac{d}{2v} \frac{1}{\cos \alpha_2}.$$

Pro přehlednost tuto rovnici podělíme l , vynásobíme u a zavedeme pomocné bezrozměrné proměnné $a = ud/(2vl) = 0,833$ a $b = 2d/l = 2,5$. Po těchto úpravách máme

$$a + b \sin \alpha_2 = \cos \alpha_2 .$$

Celou rovnici umocníme na druhou, zjednodušíme pomocí známé trigonometrické rovnosti $\sin^2 x + \cos^2 x = 1$ a upravíme

$$(a + b \sin \alpha_2)^2 = 1 - \sin^2 \alpha_2 \quad \Rightarrow \quad (b^2 + 1) \sin^2 \alpha_2 + 2ab \sin \alpha_2 + a^2 - 1 = 0 ,$$

což je kvadratická rovnice pro $\sin \alpha_2$. Jejími řešeními jsou

$$\sin \alpha_2 = \frac{-ab \pm \sqrt{b^2 - a^2 + 1}}{b^2 + 1} ,$$

kde by však volba záporného znaménka vedla na záporný úhel, což není náš případ. Nakonec tedy dostáváme

$$\sin \alpha_2 = \frac{\sqrt{b^2 - a^2 + 1} - ab}{b^2 + 1} \quad \Rightarrow \quad \alpha_2 \doteq 3,8^\circ ,$$

přičemž jsme dosadili $a \doteq 0,833$ a $b \doteq 2,5$.

Hledaný čas, který Jarda stráví na cestě do cukrárny, tak je

$$T_2 = 2t_2 = \frac{1}{v} \frac{d}{\cos \alpha_2} = 33,4 \text{ s} .$$

Vidíme, že čas T_2 je podle předpokladu nižší než T_1 . Za zadaných číselných hodnot je navíc změna Jardova směru minimální, stejně tak i jeho zdržení. Kdyby si však zástupu dětí všiml později, jeho zdržení na cestě do cukrárny by narostlo.

Jaroslav Herman
jardah@fykos.cz

Úloha I.4 ... padající čočka

8 bodů; průměr 5,52; řešilo 104 studentů

V jedné ruce držíme předmět ve vzdálenosti D od stropu. Kam na svislou osu procházející předmětem musíme umístit spojnou čočku s ohniskovou vzdáleností f , aby na stropě vznikl zaostřený obraz?

Umístíme nyní čočku do této vzdálenosti. Předmět nám poté vypadne z ruky, tj. padá volným pádem. Jak musíme pohybovat čočkou, aby obraz zůstal ostrý? Bude se pozice čočky po velmi dlouhé době blížit nějaké hodnotě? Předpokládáme, že výška místnosti je mnohem větší než D i f .

Adamovi upadly brýle.

Označme a vzdálenost zobrazovaného předmětu od čočky a a' vzdálenost zaostřeného obrazu tohoto předmětu od čočky. Protože dle zadání potřebujeme zaostřený obraz na stropě, musí platit

$$D = a + a' .$$

Z Gaussovy zobrazovací rovnice známe vztah mezi a , a' a ohniskovou vzdáleností f

$$a' = \frac{af}{a - f} .$$

Dosazením do první rovnice a úpravami dostáváme kvadratickou rovnici

$$a^2 - Da + Df = 0,$$

takže máme dvě počáteční polohy čočky ve vzdálenosti a' od stropu

$$a' = (D - a) = \frac{D}{2} \pm \frac{\sqrt{D^2 - 4Df}}{2}.$$

Pro spojnou čočku (podle zadání) platí $f > 0$, pro $D > 4f$ nám tedy vyjdou dvě možnosti. Pro $D = 4f$ musíme čočku umístit přesně doprostřed mezi předmět a strop, pro $D < 4f$ není možné takový bod vybrat. Zabývejme se proto na chvíli pouze případem $D \geq 4f$.

Po upuštění předmětu se mění vzdálenost podle vztahu $d(t) = D + gt^2/2$, takže vzdálenost čočky od stropu se mění dle vztahu

$$a' = \frac{d(t)}{2} \pm \frac{\sqrt{d(t)^2 - 4d(t)f}}{2} = \frac{D + \frac{1}{2}gt^2}{2} \pm \frac{\sqrt{\left(D + \frac{1}{2}gt^2\right)^2 - 4f\left(D + \frac{1}{2}gt^2\right)}}{2}.$$

Pokud však platilo $D \leq 4f$, pak se kvůli rostoucímu d objeví časem pozice pro čočku, kde bude podmínka zaostření splněna. Nastane to v okamžiku

$$D + \frac{1}{2}gt_0^2 = 4f \quad \Rightarrow \quad t_0 = \sqrt{\frac{8f - 2D}{g}}.$$

Nakonec se situace ustálí, pro pozdní časy platí $d \gg f$, tedy

$$a' = \frac{d}{2} \pm d \frac{\sqrt{1 - 4\frac{f}{d}}}{2} \approx \frac{d}{2} \pm d \frac{1}{2} \left(1 - 4\frac{f}{2d}\right) = \begin{cases} d - f, \\ f. \end{cases}$$

Jaroslav Herman
jardah@fykos.cz

Úloha I.5 ... napružený kondenzátor

9 bodů; průměr 4,68; řešilo 79 studentů

Uvažujme vzduchový deskový kondenzátor, jehož desky jsou ke zbytku obvodu připojeny pružinkami o tuhosti k . V klidové poloze jsou od sebe vzdáleny d a mají plochu A ($A \gg d^2$). Kondenzátor začneme nabíjet tak, že se desky začnou přitahovat a přibližovat. Určete práci, kterou musíme vykonat, abychom kondenzátor nabili nábojem Q . Jaké maximální napětí můžeme v kondenzátoru vytvořit?

Jarda by rád zvýšil kapacitu své hlavy.

Z Gaussova zákona je intenzita v okolí jedné desky $E = q/(2\varepsilon_0 A)$. Síla, kterou je jedna deska přitahována ke druhé, tak je $F = q^2/(2\varepsilon_0 A)$. Tato síla je kompenzována natažením pružinky, která se prodlouží o $\Delta x = F/k$. Vzdálenost mezi deskami se tak při nabití nábojem q vyrovná na

$$x = d - 2\Delta x = d - \frac{q^2}{\varepsilon_0 k A}.$$

Kondenzátor nabíjíme tak, že přenášíme náboj z jedné desky na druhou. Práce, kterou vykonáme přenesením malého náboje dq , je

$$dW = U(q) dq = \frac{q}{C(q)} dq,$$

kde $U(q)$ je napětí mezi deskami jako funkce náboje na nich a $C(q)$ je kapacita kondenzátoru v závislosti na náboji. Kapacita se totiž mění tím, jak se desky k sobě přibližují. Použijeme pro ni klasický vztah, ve kterém tuto změnu musíme uvážit

$$C(q) = \frac{\varepsilon_0 A}{x} = \frac{\varepsilon_0 A}{d - \frac{q^2}{\varepsilon_0 k A}}.$$

Vykonanou práci tak získáme jako integrál

$$W(Q) = \int_0^Q dW = \int_0^Q \frac{q \left(d - \frac{q^2}{\varepsilon_0 k A} \right)}{\varepsilon_0 A} dq = \frac{Q^2 d}{2\varepsilon_0 A} - \frac{Q^4}{4\varepsilon_0^2 A^2 k}.$$

K výsledku se dá analogicky dojít tak, že k energii samotného kondenzátoru v nabitém stavu $Q^2/(2C(Q))$ přičteme energii potřebnou na natažení pružin. Vidíme, že na nabití kondenzátoru na náboj Q je v případě pohybu desek potřeba vykonat menší práci, než kdyby se desky k sobě přibližovat nemohly (to odpovídá nekonečné tuhosti k), ačkoli jsme museli vykonat práci právě na natažení pružinek.

Když známe závislost energie na náboji a převodní vztah mezi nábojem na deskách a napětím

$$U = \frac{Q \left(d - \frac{Q^2}{\varepsilon_0 k A} \right)}{\varepsilon_0 A},$$

vidíme, že budeme-li zvyšovat náboj na deskách, budou se přitahovat čím dál více, než se dotknou a napětí klesne na nulu. Je tedy zřejmé, že existuje maximální napětí, které lze v kondenzátoru vytvořit. To najdeme pomocí derivace funkce $U(Q)$ a nalezení jejího nulového bodu

$$\frac{dU}{dQ} = \frac{d}{\varepsilon_0 A} - 3 \frac{Q^2}{\varepsilon_0^2 A^2 k} \Rightarrow Q_{\max} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 d A k}{3}}.$$

Dosazením $Q_{\max}$ do vztahu pro napětí dostaneme maximální napětí na kondenzátoru jako

$$U_{\max} = \sqrt{\frac{4k d^3}{27\varepsilon_0 A}}.$$

Dosazením do vzorce pro vzdálenosti pak můžeme ukázat, že toto maximální napětí nastává pro $x = 2d/3$. Je zřejmé, že při dostatečně vysoké tuhosti pružin můžeme dosáhnout libovolně vysokého napětí.

Jaroslav Herman
jardah@fykos.cz

Úloha I.P ... nejúčinnější pohon

10 bodů; průměr 8,67; řešilo 52 studentů

Řešení této úlohy naleznete již brzy na našem webu: <https://fykos.cz/>.

Úloha I.E ... ten rejža je ale hustej

12 bodů; průměr 9,07; řešilo 110 studentů

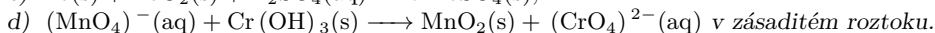
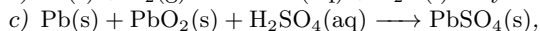
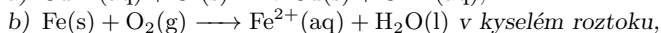
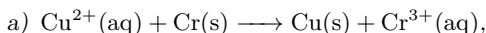
Řešení této úlohy naleznete již brzy na našem webu: <https://fykos.cz/>.

Úloha I.S ... elektrochemie 1 – reakce a elektrolýza

10 bodů; průměr 7,77;

řešilo 99 studentů

1. Abychom si trochu zažili pojmy jako oxidace nebo katoda, je zapotřebí na vlastní kůži vyřešit několik chemických rovnic. U následujících chemických reakcí určete oxidační čísla jednotlivých atomů, určete, co se oxiduje a co redukuje, napište obě dvě poloreakce, vybalancujte je a napište celkovou rovnici reakce pro



Bonus: Určete totéž pro reakci $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g})$.

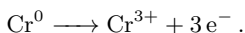
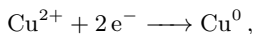
2. Uvažujme výrobu plynného chloru z 26 wt% koncentrovaného roztoku kuchyňské soli. Obvodem prochází proud 6 kA při napětí 3,4 V.

- a) Určete, jaká hmotnost chloru se vyloučí v zařízení během jednoho dne.
b) Jestliže jsou dalšími produkty této reakce H_2 a NaOH , napište celkovou reakci tohoto procesu a určete, o kolik klesne hmotnost vody za jeden den.
c) Za jak dlouho bychom naplnili vyloučeným chlorem 50 l láhev, pokud by v ní byl uskladněn za standardních podmínek?
d) Množství chloru v láhvi se nám zdálo malé, proto jsme jej před plněním izotermicky stlačili na tlak 8 bar. Jaká je práce (na elektrolýzu a stlačení), kterou je potřeba vykonat na naplnění této 50 l láhve?
e) Další možností pro produkci chloru je elektrolýza roztavené soli, při které vzniká i teutý sodík. Proč je tento způsob výroby chloru méně častý?

Jarda si spletl seminář.

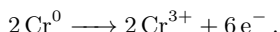
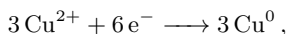
Část 1

Podúloha 1a) Poloreakce jsou v tomto případě zřejmé. Jednoduše rozdělíme rovnici podle prvků a z oxidačního čísla dopočítáme počet elektronů

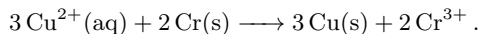


Měď získává elektrony, takže se redukuje, a tato reakce probíhá na katodě. Chrom elektrony ztrácí, proto se oxiduje, což probíhá na anodě.

V obou poloreakcích však není zastoupen stejný počet elektronů, obě rovnice proto musíme vynásobit tak, abychom dostali nejmenší společný násobek počtu elektronů v každé poloreakci. Máme pak

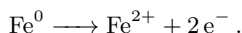


Obě rovnice sečteme a z každé strany odečteme $6e^-$. Celková balancovaná rovnice této chemické reakce je

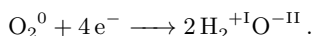


Připomeňme, že pokud je látka v pevném stavu, je její oxidační číslo nulové.

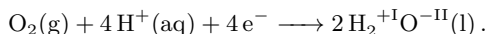
Podúloha 1b) Postupme k další reakci. Poloreakce pro železo je zřejmá



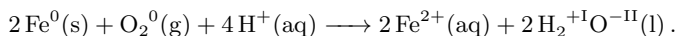
Je to oxidace železa a probíhá na anodě. V této reakci je uchována kompletní informace, redukováná částice musí být zastoupená na obou stranách reakce. Vodík je ovšem jen na pravé, takže redukovat se musí kyslík na katodě v poloreakci



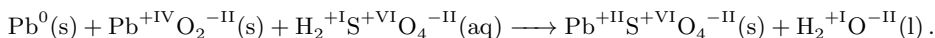
Na pravé straně se nachází vodík, zatímco na levé není. Vodík nemění svůj oxidační stav, protože není napsaný v původní reakci ze zadání. Potřebný počet H^+ запиšme na levou stranu poloreakce, čímž ji vybalancujeme



Při redukci kyslíku je v rovnici dvakrát více elektronů než při oxidaci železa, tuto rovnici je proto potřeba vynásobit dvěma. Celková reakce je pak už jednoduše



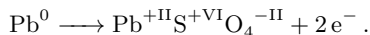
Podúloha 1c) Vidíme, že v této reakci se atomy olova z různých sloučenin dostávají do té stejné sloučeniny. Abychom určili, co se redukuje a co oxiduje, napíšme oxidační čísla do rovnice pro každý jednotlivý atom



Oxidační čísla se mění jen u atomů olova. Na katodě probíhá (zatím nebalancovaná) rovnice

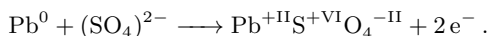


protože atomy olova v oxidu olovičitém se redukují. Na anodě pak probíhá reakce

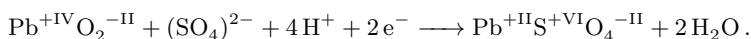


Na levé straně obou rovnic musíme připsat anion $(\text{SO}_4)^{2-}$, protože je základem výsledného síranu. Protože se podle zadání jedná o roztok kyseliny sírové, tak se v něm mohou pohybovat ionty H^+ a $(\text{SO}_4)^{2-}$ samostatně.

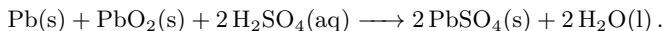
Poloreakce na anodě je tak už vybalancovaná



Na katodě se oxid olova musí zbavit atomů kyslíků; ideálně tak, aby vznikala voda. Navíc zde máme přebytek iontů H^+ , které zbyly z kyseliny sírové. Napíšeme tuto poloreakci se všemi reaktanty a produkty

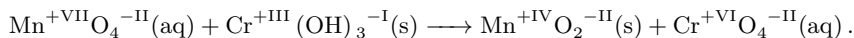


Takto je i tato rovnice vybalancovaná. Sečtením obou poloreakcí dostáváme

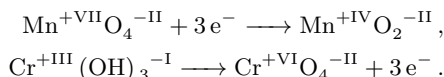


Tato reakce je základem pro fungování olovených akumulátorů, které známe například z autobaterií.

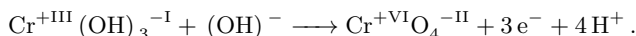
Podúloha 1d) Zapišeme oxidační čísla ke každému atomu



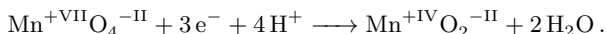
Poloreakce jsou



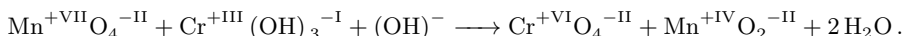
Mangan se redukuje na katodě, chrom se oxiduje na anodě. Do reakcí může jako reaktant vstupovat $(\text{OH})^-$, protože se nacházíme v zásaditém prostředí. Na katodě ubývá kyslík, proto zde nebudeme $(\text{OH})^-$ přidávat. Přidáme je naopak do reakce na anodu, kde doplníme jeden $(\text{OH})^-$, abychom doplnili počet kyslíků (4) na obou stranách. Pak má poloreakce na anodě tvar



Na katodě pak máme



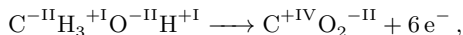
Poloreakce jsou nyní již balancované jak z hlediska náboje, tak atomů. Počet elektronů je na obou elektrodách stejný. Můžeme je proto sečíst, odečteme H^+ a elektrony z obou stran a dostaneme celkovou reakci



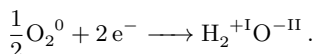
Podúloha 1e) Napišme rovnici s oxidačními čísly



Vidíme, že se mění oxidační čísla u atomů uhlíku a kyslíku. Na anodě je reakce

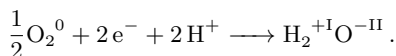


protože uhlík ztrácí elektrony. Na katodě je poloreakce

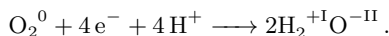


Proč jsme jednotlivé látky rozdělili takto? Kyslík v CO_2 nesmí pocházet z O_2 , protože by se redukoval, jenomže při vzniku CO_2 se už oxiduje uhlík. Ale v CO_2 jsou na jeden atom uhlíku dva atomy kyslíku, zatímco v CH_3OH je to jen jeden. Na levou stranu poloreakce na anodě proto musíme přidat látku, ve které je $\text{O}^{-\text{II}}$.

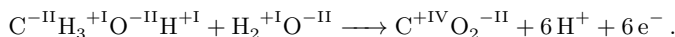
Jelikož ale stále nevíme, co na anodu přidat za reaktant, zamysleme se, jak vybalancovat katodovou poloreakci. Musíme přidat ionty H^+ , které vznikají na anodě. Jednoduše pak máme reakci



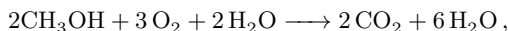
Protože je náš reaktant O_2 , je přirozenější psát



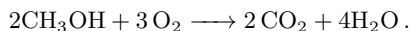
Na katodě tedy vzniká voda. Proto jediné, co může být jako reaktant na anodě, je také voda jako produkt na katodě. Dopíšeme ji do naší poloreakce, kterou rovnou vybalancujeme



Nyní už máme balancované obě poloreakce, pro celkovou reakci musíme srovnat počet elektronů na obou stranách. Reakci na katodě vynásobíme třemi, na anodě dvěma a dostáváme



neboli po odečtení $2 \text{H}_2\text{O}$ z obou stran



Část 2

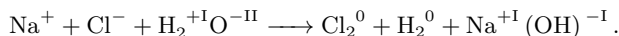
Úloha 2a) Chlor se za standardních podmínek vyskytuje jako plyn ve formě dvouatomové molekuly Cl_2 , jejíž molární hmotnost je $M_{\text{Cl}_2} = 2 \cdot M_{\text{Cl}} \doteq 70,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Na jednu molekulu vzniklého chloru je zapotřebí dvou iontů Cl^- , přičemž každý při své oxidaci odevzdá jeden elektron. Celkově jsou tedy potřeba dva elektrony na jednu molekulu Cl_2 , tedy $z = 2$.

Dosazením do vztahu ze seriálu dostáváme

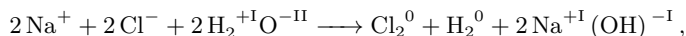
$$m_{\text{Cl}_2} = \frac{M_{\text{Cl}_2} I t}{z F} \doteq 190 \text{ kg},$$

kde F je Faradayova konstanta, $I = 6000 \text{ A}$ je proud ze zadání a za čas t jsme dosadili $t = 86400 \text{ s}$.

Úloha 2b) Produkty reakce jsou Cl_2 , H_2 a NaOH , reaktanty jsou určitě Cl^- , Na^+ a také voda, protože jiné prvky se zde nevyskytují. Nebalancovaná rovnice s oxidačními čísly je



Vidíme, že se oxidační stav mění u chloru a vodíku – chlor se oxiduje a vodík redukuje. Rovnici jednoduše vybalancujeme na tvar



kde jsme zkusili počet iontů Cl^- nastavit na 2. Tím jsme museli upravit počet Na^+ , proto i NaOH . Na počet atomů kyslíku zase musel vycházet počet molekul vody, který je také 2. Nyní už je u každého prvku správný počet atomů.

Na jeden atom chloru připadá jako reaktant jedna molekula vody. Na jeden atom chloru také připadá jeden elektron, který projde obvodem. Těch je celkem It/e . Hmotnost vody, která se spotřebuje na dané reakce, je proto

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} It}{F} \doteq 97 \text{ kg},$$

neboť jsme dosadili $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Voda se tedy spotřebovává velmi výrazně.

Úloha 2c) Stavová rovnice pro ideální plyn má tvar

$$pV = nRT,$$

kde $p \doteq 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ je tlak chloru, v našem případě atmosférický, $V = 50 \text{ l}$ je objem láhve, n je látkové množství chloru v lahvi, $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ je plynová konstanta a $T = 298 \text{ K}$ je termodynamická teplota za standardních podmínek. Jednoduchou úpravou dostáváme

$$n = \frac{pV}{RT}.$$

Látkové množství je ukryté v rovnici pro hmotnost vyloučeného chloru

$$n = \frac{m_{\text{Cl}_2}}{M_{\text{Cl}_2}} = \frac{It}{zF}.$$

Dosazením z předchozí rovnice dostáváme potřebný čas

$$t = \frac{pVzF}{RTI} \doteq 65 \text{ s}.$$

Úloha 2d) Nejprve najdeme, jaké množství chloru je uskladněno v $V = 50 \text{ l}$ láhvi při tlaku $p_1 = 8 \text{ bar}$. Ze stavové rovnice je to $n_1 = p_1 V / (RT)$. Toto množství se podle předchozí podúlohy vyrábělo po dobu $t_1 = p_1 v z F / (RTI)$.

Příkon elektrolyzáru je

$$P = UI,$$

kde $U = 3,4 \text{ V}$ je napětí ze zadání. Práce potřebná na elektrolýzu látkového množství n_1 chloru je potom daná jako součin příkonu a času

$$W_{\text{el}} = Pt_1 = UI t_1 = U \frac{p_1 v z F}{RT} \doteq 10,6 \text{ MJ}.$$

Výsledek nezávisí na proudu ani času, ale na jejich součinu, který je úměrný požadovanému množství vyloučené látky.

Při izotermickém stlačování daného množství plynu je teplota konstantní, takže se podle stavové rovnice nemění součin $pV = nRT$. Na začátku po elektrolýze byl tlak plynu $p_0 = 1 \text{ bar}$ a jeho objem

$$V_0 = v \frac{p_1}{p_0}.$$

Práce na izotermické stlačení plynu o objem dV činí

$$dW_{\text{com}} = -p dv = -p_0 V_0 \frac{dV}{V},$$

kde znaménko – symbolizuje zápornou změnu objemu (stlačování). Proto celkovou práci při stlačení z V_0 na V určíme jako

$$W_{\text{com}} = - \int_{V_0}^V p_0 V_0 \frac{dV}{V} = -p_0 V_0 [\ln v]_{V_0}^V = p_0 V_0 \ln\left(\frac{V_0}{V}\right) = p_1 v \ln\left(\frac{p_1}{p_0}\right)$$

Číselně $W_{\text{com}} = 0,08 \text{ MJ}$. Stlačení na požadovaný tlak tak tvoří pouze nepatrnou část celkové práce, kterou potřebujeme na naplnění lahve.

Napišme ale součet obou prací a vydělme jej součinem $p_1 v z F / (RT)$, abychom dostali

$$\frac{W}{\frac{p_1 v z F}{RT}} = U + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{p_1}{p_0}\right).$$

Výraz na levé straně je napětí, které bychom potřebovali na elektrolýzu, kdyby se chlor zachytával rovnou do lahve s tlakem 8 bar (nemuselo by tak dojít k pozdějšímu mechanickému stlačení). Navíc nám tato rovnice výrazně připomíná *Nernstovu rovnici*, jednu ze základních vztahů v elektrochemii, o které bude řeč už ve druhém dílu tohoto seriálu.

Úloha 2e) Důvodů, proč se pro výrobu chloru používá elektrolýza roztoku soli, a ne roztavené soli, je hned několik. Prvním z nich může být technologická náročnost postavení takového elektrolyzéry, protože teplota tání soli je 801°C . Pro snížení této teploty se sice přidává chlorid vápenatý (a produktem je poté i vápník jako prvek), pořád se ale pohybuje na teplotě asi 600°C .

Další důvody jsou spíše ekonomické. Roční spotřeba chloru byla v roce 2006 asi $60 \cdot 10^6 \text{ t}^1$ a pro NaOH to bylo asi $50 \cdot 10^6 \text{ t}^2$, zatímco pro čistý sodík pouze $0,1 \cdot 10^6 \text{ t}^3$. Hydroxid sodný je výrazně potřebnější světovou komoditou než samotný sodík, a výrobce chloru jej může snadněji prodat jako svůj vedlejší produkt.

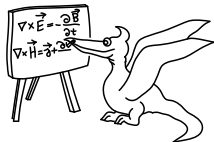
Posledním důvodem, který zde uvedeme, je náročnost na elektrickou energii. V zadání jsme uvedli, že elektrolýza probíhá při napětí 3,4 V. Toto napětí ovšem můžeme měnit, čímž ovlivňujeme proud, který prochází elektrolytem. Nejnižší možné napětí pro výrobu chloru v roztoku soli je asi 2,2 V, zatímco pro výrobu chloru z roztavené soli je to 4,1 V. Na jednu molekulu chloru je zde spotřebováno téměř dvakrát více elektrické energie! Rozdíl je daný tím, co vzniká za produkty na druhé elektrodě a to, jak spočítat toto napětí, se dozvíme ve druhém dílu našeho seriálu.

Jaroslav Herman
jardah@fykos.cz

¹<https://en.wikipedia.org/wiki/Chlorine>

²https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_hydroxide

³<https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium>

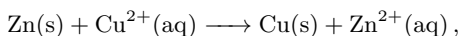


Seriál: Elektrochemie 2 – potenciály

V prvním díle našeho seriálu jsme si představili základní elektrochemické pojmy, nahlédli do světa chemických rovnic a řekli si základní zákon elektrolýzy. Snad jste se s pojmy dobře seznámili, protože získané znalosti budeme potřebovat v tomto i následujících dílech. Dnes se pustíme do zapeklitého světa potenciálů v elektrochemii.

Zápis cely

Ještě než se pustíme do objevování výše zmíněného, uvedme zde krátce notaci (zápis), která se používá pro elektrochemické cely. Připomeňme naši reakci

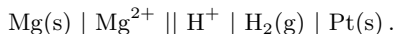


z minulého dílu, která probíhala v roztocích CuSO_4 a ZnSO_4 s měděnou a zinkovou elektrodou a se solným můstkem s Na_2SO_4 . Takovou celu můžeme zapsat pomocí této notace jako



Vysvětleme si jednotlivé části. Dvojitá svislá čára uprostřed odděluje anodu a katodu a reprezentuje solný můstek. Nalevo od ní je anoda, napravo katoda. Jednoduché svislé čáry oddělují fázová rozhraní, tedy pevnou elektrodu a vodný roztok. Na každé straně jsou vždy nalevo reaktanty (Zn , Cu^{2+}), napravo produkty v dané elektrochemické cele (Zn^{2+} , Cu). Závorky udávají, v jakém skupenství se daná látka nachází (elektrody jsou pevné látky, ionty jsou rozpuštěné v roztoku). Pro roztoky udáváme jeho *koncentraci*, a to v jednotce M, což je počet molů dané látky, který je rozpuštěný v jednom litru vody. V zápisu výše je tedy koncentrace iontů zinku $1 \text{ M} \equiv 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, zatímco u iontů mědi je to $0,5 \text{ M} \equiv 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

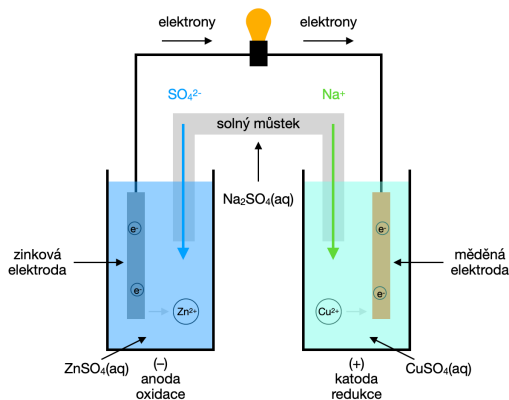
Materiál elektrody se někdy reakce přímo neúčastní. Produkty vznikají z částic v roztoku, zatímco elektroda zde slouží jako zdroj nebo úložiště elektronů, případně jako katalyzátor urychluje reakci. Příkladem může být platinová elektroda, na níž se redukují rozpuštěné H^+ jako v následující reakci



Hořčíková elektroda je aktivní, protože se její atomy přímo účastní elektrochemické reakce. Platinová elektroda je inertní, protože slouží jako zdroj elektronů pro reakce, ale platina v reakci přímo nevystupuje.

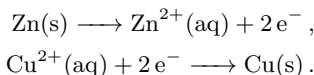
Napětí na cele

Jedna tradiční alkalická baterie nám dává napětí 1,5 V. Startovací baterie v autech nám dávají 12 V. Není to však jen 8 sériově zapojených alkalických baterií, uvnitř jsou úplně rozdílné látky. Jak tedy určit napětí, které nám v takové galvanické elektrochemické cele vzniká?



Obrázek 1: Připomenutí Daniellovy cely, se kterou jsme se seznámili v prvním díle seriálu.

Uvažujme naši oblíbenou celu se zinkem a mědí, kdy je jedna elektroda v jedné kádince, druhá ve druhé a jsou propojeny solným můstkem. Připomeňme obě dvě poloreakce, které začnou probíhat, propojíme-li obě elektrody vodivým drátkem



Místo vodivého drátku připojíme k elektrodám voltmetr. Jeho displej nám ukáže napětí 1,10 V. Vyměníme-li zinkovou část cely za železnou elektrodu a roztok síranu železnatého, ukáže nám voltmetr napětí 0,78 V. Různá kombinace materiálů nám dá různé napětí. Abychom mohli předpovědět celkové napětí na cele, použijeme tabulku *standardních redukčních potenciálů*⁴.

V každé takové tabulce jsou uvedena napětí, za kterých daná *redukce* probíhá. Pro redukci dvojmocných iontů mědi $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}$ je to $E_{\text{red}}(\text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}) = +0,34\text{ V}$, pro redukci zinku $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Zn}$ bychom našli hodnotu $E_{\text{red}}(\text{Zn}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}) = -0,76\text{ V}$. Pro celkové napětí na cele pak platí jednoduchý vztah

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{red}}(\text{katoda}) - E_{\text{red}}(\text{anoda}).$$

Vezmeme tedy redukční potenciál reakce na katodě (v našem případě +0,34 V) a odečteme od něj redukční potenciál na anodě (−0,76 V). Celková hodnota napětí na naší cele je tedy $+0,34\text{ V} - (-0,76\text{ V}) = 1,10\text{ V}$, jak jsme uvedli výše. V celé rovnici počítáme s redukčními potenciály, i když na anodě probíhá samozřejmě oxidace $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$. Mohli bychom uvažovat *standardní oxidační potenciál*, který je pro oxidaci zinku +0,76 V, kde tedy je pouze obrácené znaménko. V takovém případě pak napětí na cele spočítáme jako

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{red}}(\text{katoda}) + E_{\text{ox}}(\text{anoda}),$$

⁴Při všech našich výpočtech se odkážeme na tabulky [https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_\(data_page\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_(data_page)) a https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Electrochemistry_Tables, určité ale není problém najít některé další, které mohou být i obsáhlejší.

tyto potenciály tedy sčítáme. Samozřejmě ať zvolíme kterýkoli z těchto postupů, číselně dostáváme stejný výsledek.

Celou dobu mluvíme o *standardních* potenciálech. Naměřené hodnoty potenciálů (např. +0,34 V u redukce mědi) se totiž pro danou látku mění v závislosti na podmínkách, za kterých měření provádíme. V tabulkách jsou proto uvedené hodnoty naměřené za standardních podmínek, tedy za teploty $25\text{ }^{\circ}\text{C} \doteq 298\text{ K}$, tlaku všech plynů $1\text{ atm} \doteq 10^5\text{ Pa}$ a koncentraci všech rozpuštěných látek $1\text{ M} = 1\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Navíc uvažujeme, že měříme za nulového proudu, potřebujeme proto voltmetr, který má vysoký vnitřní odpor. S proudem se totiž napětí mění, přičemž zkoumání této závislosti bude předmětem příštího dílu seriálu.

V praxi ale nelze změřit potenciál jedné poloreakce. Uvažujeme kádinku s roztokem a elektrodou, na které probíhá nějaká poloreakce, jejíž potenciál chceme změřit. Přiložením voltmetru na elektrodu a do roztoku sice naměříme nějaké napětí, jeho hodnota ale nebude správná. Vložením voltmetru do roztoku totiž uzavřeme elektrický obvod, začne zde procházet (malý) proud a hrot voltmetru v roztoku slouží jako druhá elektroda, ať už aktivní nebo inertní. Probíhá zde tedy druhá z elektrochemických poloreakcí, opět tak měříme celkový potenciál cely, nikoli pouze potenciál poloreakce. Byl proto zaveden jednoduchý trik.

K měření elektrodě byla zvolena referenční elektroda, jejíž potenciál byl definován jako nulový. Měříme pak opět napětí na celé cele, ale redukční potenciál referenční elektrody je nulový, takže napětí na cele je číselně rovno potenciálu poloreakce. Jako referenční elektroda byla zvolena *standardní vodíková elektroda* SHE (z ang. *standard hydrogen electrode*). Kádinka s touto elektrodou obsahuje vodný roztok H^+ o koncentraci 1 M a platinovou elektrodu. Nad povrchem hladiny se nachází vodík H_2 o tlaku 1 atm.

Připojíme-li k této standardní vodíkové elektrodě naši kádinku s rozpuštěným CuSO_4 a měděnou elektrodou, začne se měď redukovat ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$) a plyný vodík u platinové elektrody se začne oxidovat ($\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$). Měděná elektroda je katoda a SHE je anoda. Na cele naměříme napětí +0,34 V, a protože potenciál SHE je z definice rovný nule, pak

$$E_{\text{red}}(\text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}) = E_{\text{red}}(\text{katoda}) = E_{\text{cell}} + E_{\text{red}}(\text{anoda}) = 0,34\text{ V} - 0\text{ V} = 0,34\text{ V}.$$

Tato hodnota standardního redukčního potenciálu reakce $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ je tedy zapsaná v tabulce.

Pokud k SHE připojíme naopak zinkovou elektrodu s ZnSO_4 , začne se oxidovat zinek a redukovat vodík v reakci $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$. SHE je nyní katoda a zinková elektroda je anoda. Voltmetr naměří +0,76 V. Opět tedy můžeme vyjádřit standardní redukční potenciál zinku jako

$$E_{\text{red}}(\text{Zn}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}) = E_{\text{red}}(\text{anoda}) = E_{\text{red}}(\text{katoda}) - E_{\text{cell}} = 0\text{ V} - 0,76\text{ V} = -0,76\text{ V}.$$

Vidíme, že jsme v obou případech naměřili kladnou hodnotu celkového napětí na cele, i když redukční potenciály mědi a zinku mají opačné znaménko. Není to ovšem žádný rozpor, protože se nám také změnilo, co je katoda a co anoda. Při měření standardních redukčních potenciálů je toto esenciální informace.

Nyní také vidíme, proč jsou elektrochemické rovnice uváděny ve zkráceném tvaru, který nesplňuje ani zachování náboje, ani zachování hmoty. Každá poloreakce má svůj vlastní potenciál, který nezávisí na zbytku reakce. I ze zkráceného tvaru tak dokážeme určit celkový potenciál na cele.

Až doposud jsme vždycky uváděli, co se v dané reakci děje. Řekli jsme, že měď se v reakci s vodíkem redukuje a zinek naopak oxiduje. Jak to ale poznat pro jinou reakci? Odpověď nám opět dává tabulka redukčních potenciálů. Poloreakce, která má vyšší redukční potenciál, probíhá jako redukce, druhá poloreakce je pak oxidací. Poloreakce $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ má vyšší redukční potenciál než $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ i $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}$ ($+0,34\text{ V} > 0\text{ V} > -0,76\text{ V}$), takže se měď v těchto reakcích redukuje. Vodík má vyšší redukční potenciál než zinek, takže se v reakci se zinkem redukuje, zatímco v reakci s měďí se oxiduje.

Další informací, kterou lze z tabulky vyčíst, je směr reakce. Jednoduché pravidlo je, že pokud nám z výpočtu vyjde napětí na cele kladné, reakce probíhá samovolně, spontánně. Pro naši oblíbenou reakci $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ vyšlo napětí $+1,10\text{ V}$, zinek se tedy rozpouští do roztoku a měď adsorbuje na elektrodě, vše probíhá samo od sebe. Dokonce toto napětí můžeme použít jako zdroj napětí pro vnější obvod. Taková cela je galvanická.

Pokud bychom ale chtěli postavit baterii založenou na obrácené reakci $\text{Cu} + \text{Zn}^{2+} \longrightarrow \text{Zn} + \text{Cu}^{2+}$, dostali bychom hodnotu napětí na cele $-1,10\text{ V}$. Taková reakce samovolně neprobíhá. Museli bychom tuto celu připojit ke vnějšímu zdroji napětí, aby tato reakce mohla nastat. Toto napětí by muselo být větší než zmíněných $1,10\text{ V}$. Cela by už ale podle naší terminologie nebyla galvanická, ale elektrolytická.

Z tabulky standardních redukčních potenciálů tedy dokážeme, co z produktů se v samovolné reakci oxiduje a co redukuje. Zjistíme tak, kterým směrem reakce bude probíhat. Pokud naopak máme reakci a zajímá nás, jestli bude spontánní, nebo ne, rozhodne o tom znaménko celkového napětí na cele. Dokonce dostáváme přesné hodnoty napětí, které nám daná reakce dává, nebo naopak které napětí musíme pro danou reakci použít.

Potenciály za nestandardních podmínek

Až doposud jsme se zabývali pouze případy, kdy elektrochemické reakce probíhaly za standardních podmínek. To ovšem v praxi bývá jen těžko proveditelné. Občas je vhodné pracovat za vyšších teplot nebo tlaků, v průběhu reakce se navíc mění koncentrace produktů i reaktantů, takže jejich koncentrace v roztoku nezůstane přesně 1 M , i kdyby tomu tak na začátku procesu bylo. Je proto nutné představit rozšířenou teorii, která dokáže vychýlení ze standardních podmínek náležitě popsat.

Nejprve si ale dovolme udělat krátkou odbočku k termodynamickým potenciálům. Uvažujme galvanickou celu, která nám dává napětí E_{cell} (za nějakých podmínek). Jeden elektron, který projde přes vnější obvod, tak může vykonat práci $-eE$, kde $-e$ je náboj elektronu. Na jednu reakci nechť připadá z elektronů ve smyslu, v jakém jsme toto číslo popsali v minulém seriálu v části o elektrolýze. Pak se na jednu elektrochemickou reakci uvolní energie $-zeE$ ve formě elektrické energie. Pokud tuto energii vynásobíme Avogadrovou konstantou N_A , získáme energii na jeden mol proběhnutých reakcí. S jedním molem reakcí budeme dále pracovat, protože je to tak v chemii zvykem.

Vykonaná práce je tedy

$$W = -eN_A z E_{\text{cell}} = -zFE_{\text{cell}},$$

kde znaménko mínus používáme pro situaci, kdy systém konal práci. Připomeňme, že $F = eN_A$ je Faradayova konstanta. Tato práce se koná na úkor jakési vnitřní energie systému.

Termodynamické potenciály

Není potenciál jako potenciál. V mechanice máme potenciální energii v gravitačním poli, která může konat práci a například urychlovat padající těleso. V elektrostatiice máme elektrický potenciál, který opět může urychlovat náboje. V termodynamice máme dokonce několik veličin, kterým říkáme *termodynamické potenciály*. Mají hromadu zajímavých vlastností, pro naši potřebu však opět budeme nejvíce zkoumat, jak popisují množství energie uchované v systému.

Možná jste nejvíce seznámeni s *vnitřní energií* systému U , která vystupuje v 1. *termodynamické větě*

$$\Delta U = Q + W,$$

kde změna vnitřní energie systému ΔU je dána jako součet přijatého tepla Q a práce W vykonané na systému. Tento zákon je intuitivní formulací zákona zachování energie.

S vnitřní energií se setkáváme např. u ideálního plynu, kdy se jedná o součet kinetických energií všech částic. Dodáním tepla, neboli zahřátím, se rychlost molekul zvýší, podobně jako rychlým stlačením, kdy na zmenšení objemu plynu je potřeba vykonat práci.

Jak jsme naznačili, vnitřní energie ovšem není jediným termodynamickým potenciálem. Jako další jmenujme *entalpii* H , jejíž definice je

$$H = U + PV,$$

kde P je tlak v okolí systému a V jeho objem. Jednoduchou interpretací této veličiny je energie, která je potřebná pro kompletní vytvoření systému o objemu V v okolí s konstantním tlakem P . Pro vytvoření systému je potřeba dodat jeho vnitřní energii U a stlačit okolní prostředí o tlaku P o objem V , odkud plyne druhý člen⁵

Entalpie je důležitou veličinou v chemických výpočtech. Rozdíl entalpie produktů a reaktantů v chemické reakci za konstantního tlaku je rovno teplu, které se během reakce uvolní, nebo spotřebuje

$$Q = \Delta H = H(\text{produkty}) - H(\text{reaktanty}).$$

Je-li Q záporné, pak se teplo uvolňuje a reakce je *exotermická*. V opačném případě je na reakci potřeba teplo dodávat, reakce je pak *endotermická*. Hodnota entalpie se obecně mění s tlakem i teplotou daného systému. Uvolňování tepla je dobré například pro topení v kamnech nebo v situacích, kdy se jeho část dá přeměnit v užitečnou práci, jako je tomu v parním stroji či ve spalovacích motorech.

V elektrochemii se ale všechna energie neuvolňuje pouze ve formě tepla. Viděli jsme, že na galvanické cele vzniká napětí, pomocí kterého můžeme konat elektrickou práci. Pro jeho popis zavedeme další termodynamickou veličinu, a to Gibbsovu volnou energii G .

Ta je definována jako

$$G = H - TS = U + PV - TS,$$

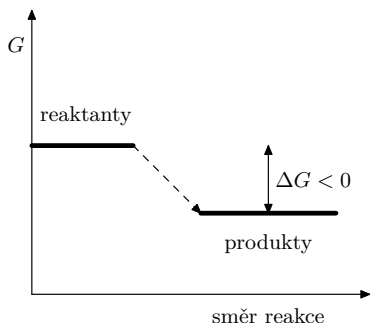
kde T je termodynamická teplota systému a S je jeho *entropie*. Protože termodynamická teplota a entropie systému jsou vždy kladné veličiny, je Gibbsova volná energie vždy menší než entalpie.

Rovnou si zde povíme velmi důležitou vlastnost Gibbsovy volné energie. Změna G je maximální chemická práce (tedy ne práce vykonaná tlakem a změnou objemu), kterou systém může vykonat za konstantního tlaku a teploty

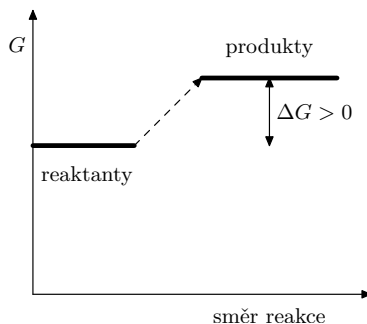
$$W = \Delta G = G(\text{produkty}) - G(\text{reaktanty}).$$

⁵Toto použití entalpie jste mohli vidět v 5. úloze 3. série 37. ročníku <https://fykos.cz/zadani/37/3>.

Rovnou jsme jako volný parametr systému (tlak a teplota jsou konstantní) zvolili to, jestli jsou v systému reaktanty nebo produkty vzniklé reakcí. Obecně však tento vztah platí pro libovolný systém, ne jen pro elektrochemickou celu. Rozdíl mezi ΔH a ΔG je tedy takový, že ΔH popisuje změnu tepla, ale ΔG vykonání chemické práce. Pro pohon ručičkových hodin klasickou baterkou je zřejmě důležitější práce vykonaná elektrochemickými reakcemi než uvolněné teplo, takže vidíme, že Gibbsova volná energie je velmi důležitou veličinou v elektrochemii.



Obrázek 2: Změna Gibbsovy volné energie pro samovolnou reakci, tato situace odpovídá galvanické cele.



Obrázek 3: Změna Gibbsovy volné energie pro reakci, která samovolně neprobíhá, tedy v elektrolytické cele.

Připomeňme, že všechny jmenované termodynamické potenciály mají jednotku joule – J. Můžeme jejich hodnoty ovšem vždy vztáhnout na systém, který by měl právě 1 mol částic. V takovém případě pak je jednotkou potenciálů $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$. U většiny systému je velmi problematické určit absolutní hodnoty potenciálů (zejména vnitřní energie), pracujeme proto s jejich rozdíly. Entropii sice ještě letmo potkáme v příštím dílu seriálu, její pochopení ale výrazně přesahuje rámec tohoto textu, proto ji nebudeme dále rozebírat.

Nernstova rovnice

Vraťme se k rovnici $W = -zFE_{\text{cell}}$, která popisuje elektrickou práci vykonanou jedním molem reakcí. Je to maximální práce, kterou může systém vykonávat, a proto ji můžeme ztotožnit s rozdílem Gibbsovy volné energie systému

$$\Delta G = G(\text{produkty}) - G(\text{reaktanty}) = -zFE_{\text{cell}}.$$

Uvedli jsme, že pokud je napětí na cele kladné, pak reakce probíhá samovolně. Z této rovnice tak plyne, že v takovém případě je ΔG záporné a že volná energie produktů je nižší než reaktantů. To dává smysl, protože systémy mají tendenci přecházet do stavu s nižší energií. Podobně jako se kulička samovolně kutálí z kopce a snižuje svoji potenciální energii, tak probíhá samovolná reakce a snižuje se Gibbsova volná energie látek v cele. Naopak pokud reakce není spontánní, musíme dodávat energii do systému, čímž zvyšujeme jeho volnou energii. Napětí na cele je proto záporné.

Nyní se konečně dostáváme k Nernstově rovnici, která popisuje napětí na cele za nestandardních podmínek, zejména v závislosti na koncentraci. Z termodynamiky můžeme odvodit⁶, že při reakci závisí změna ΔG na podmínkách následovně

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q,$$

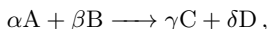
kde ΔG° je změna G při reakci za standardních podmínek. Od tohoto bodu budeme všechny veličiny uvažované při standardních podmínkách značit symbolem $^\circ$, abychom je odlišili od ostatních. Až doposud jsme pro jednoduchost zápisu toto značení nepoužívali. Hodnotu ΔG° můžeme zjistit v tabulkách nebo ji za standardních podmínek pro každou reakci naměřit.

Co ovšem znamená Q ? Tato veličina se nazývá *reakční kvocient* (angl. *reaction quotient*), je bezrozměrná a udává relativní zastoupení reaktantů a produktů. Pro naše účely ji zavedeme vztahem

$$Q = \frac{[\text{produkty}]}{[\text{reaktanty}]}.$$

Možná se opět děsíte, co znamenají ty hranaté závorky. V mnoha oblastech fyziky, které mají něco dočinění s chemií, se v hranatých závorkách $[A]$ označuje molární koncentrace látky A . Koncentraci iontů H^+ , která je 0,75 M, tak můžeme zapsat jako $[H^+] = 0,75 \text{ M}$. Jde jen o to, abychom se elegantně vyhnuli zápisům se složitými dolními indexy.

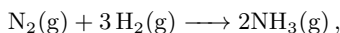
Pokud máme složitější reakci, např. ve tvaru



pak reakční kvocient nabývá tvaru

$$Q = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}.$$

Koncentraci každého z produktů umocníme na jeho stechiometrický koeficient, společně vynásobíme a podělíme stejně spočítanými koncentracemi reaktantů. Jako příklad uveďme rovnici pro vznik amoniaku (čpavku)



kde $Q = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$. Všechny tři látky jsou ale v plynné fázi. Jak tedy určíme koncentraci? Definujeme ji stejně, tedy jako počet molů v jednom litru. Navíc pokud stavovou rovnici ideálního plynu $pV = nRT$ vydělíme objemem V , dostáváme na levé straně tlak a na pravé právě koncentraci částic! Pro plyny tedy můžeme do Q dosazovat parciální tlaky jednotlivých látek. Pokud nám v reakcích vystupuje pevná látka nebo čistá kapalina, pak za její koncentraci dosazujeme číselně hodnotu 1 (v Pa nebo M). V reakčním koeficientu tak tyto látky číselně nehrají žádnou roli.

Abychom předložili Nernstovu rovnici, zbývá poslední jednoduchý krok – převést rovnici $\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln Q$ do řeči elektrického potenciálu. To uděláme vydělením celé rovnice zF , a dostáváme tedy *Nernstovu rovnici* ve tvaru

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q.$$

⁶Náznak odvození můžete najít na Wikipedii https://en.wikipedia.org/wiki/Nernst_equation, pro naše účely tato část není podstatná.

Tato rovnice tedy udává napětí na cele v závislosti na teplotě, koncentraci jednotlivých reaktantů a produktů a na napětí za standardních podmínek. Konstanty pro danou reakci jsou $R \doteq 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $F \doteq 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ a počet elektronů z . Znovu připomeňme, že tato rovnice je důsledkem termodynamických výpočtů a neuvažuje tak proud v obvodu. Při nenulovém proudu je napětí od takto předpokládaného odlišné.

Pokud je koncentrace všech reaktantů a produktů rovna 1 M, pak je $Q = 1$, celý logaritmus je nulový a napětí na cele je rovno napětí za standardních podmínek, Nernstova rovnice je tak vnitřně konzistentní.

Uvažujme nyní galvanickou celu (např. normální baterku) za standardních podmínek, pro kterou tedy platí $E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} > 0$. Reakci necháme běžet, ale neodvádíme produkty a ani nepřivádíme nové reaktanty (tedy stejně jako právě v baterce). Koncentrace produktů se nám zvyšuje tím, že v reakci vznikají z reaktantů nové a nové produkty, naopak koncentrace reaktantů se analogicky snižuje. Roste reakční kvocient Q , což znamená, že napětí na cele se snižuje, $E_{\text{cell}} < E_{\text{cell}}^{\circ}$. Dokud je však stále kladné, tak reakce probíhá dál, Q se zvyšuje a tak dále. V nějakém okamžiku už ale bude Q tak vysoké, že napětí na cele klesne na nulu $E_{\text{cell}} = 0$.

Nyní již nevidíme, že by probíhaly další reakce. Respektive, na mikroskopické úrovni reakce pořád probíhá, ale ve stejné míře probíhá i zpětná reakce. Reakční koeficient Q se tedy ustálí na hodnotě, které říkáme *rovnovážná konstanta* K .

Rovnovážná konstanta není jen specifická veličina v elektrochemii, ale používá se obecně v chemických rovnicích. Popisuje stav, ve kterém dopředná i zpětná reakce probíhají stejným tempem, koncentrace jednotlivých látek se tak při takovém stavu nemění. V elektrochemii můžeme K vyjádřit jako

$$E_{\text{cell}} = 0 \quad \Rightarrow \quad E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K \quad \Rightarrow \quad K = \exp\left(\frac{zFE_{\text{cell}}^{\circ}}{RT}\right).$$

Obecně pak pro libovolnou (ne jen elektrochemickou) reakci jako

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}}{RT}\right).$$

Jakmile se tedy koncentrace produktů a reaktantů změní natolik, že $Q = K$, ustálí se rovnováha mezi reaktanty a produkty, napětí na galvanické cele klesne na nulu a naše baterka se tak vybijí. V praxi samozřejmě efektivně dochází k vybití mnohem dříve, protože naše přístroje potřebují pro svou práci určité prahové napětí. Na druhou stranu, pokud bychom měli elektrolytickou celu, tak dostatečnou koncentrací reaktantů bychom dokázali zvýšit napětí na cele klidně i nad nulu a reakce by probíhala spontánně. Otázkou ovšem zůstává, jestli by v praxi toto bylo realizovatelné.

Něco navíc - vodíkové hospodářství

Před koncem tohoto dílu seriálu se trochu vraťme k motivaci studia celé elektrochemie a představme jednu z jejích potenciálně nejdůležitějších aplikací, a to *vodíkové hospodářství*. Tento koncept se věnuje výrobě a využití vodíku jako energetického média v průmyslu, energetice a dopravě.

Vodík je sice nejhojnějším prvkem ve vesmíru, na Zemi se však vyskytuje prakticky jen ve sloučeninách. Můžeme jej však vyrobit při elektrolýze vody pomocí elektřiny a následně jej zase spolu s atmosférickým kyslíkem sloučit zpátky na molekuly vody, a to za zisku elektrické

energie. Pokud využíváme elektřinu z obnovitelných zdrojů, je celý cyklus naprosto bezemisní a je jednou z cest k udržitelné energetice.

V rámci vodíkového hospodářství bychom mohli vyrovnávat elektrickou síť – v době nadprodukce výroby elektřiny z větrných nebo solárních elektráren můžeme energii ukládat do výroby vodíku, odkud ji naopak kdykoli opačnou reakcí uvolníme. Jako palivo jej můžeme využívat v dopravních prostředcích. Již dnes je vodík nezbytnou součástí při některých procesech v průmyslu a při výrobě amoniaku, který je základem pro produkci hnojiv. Naprostá většina jeho dnešní výroby ale pochází z fosilních paliv, přičemž je tento proces výrazně zastoupen v produkci emisí oxidu uhličitého. Elektrochemická výroba vodíku elektrolýzou vody by se tak mohla stát důležitou součástí celosvětového hospodářství, podobně jako jeho využití v galvanických celách pro výrobu elektřiny.

Existuje několik typů elektrolyzérů a palivových článků, které se liší svou účinností, potřebnými materiály pro jejich fungování i aplikacemi (velké stacionární elektrolyzéry nebo naopak palivové články v autech na vodík). Elektrochemické reakce ve všech z nich se ale řídí zákony, které si v letošním seriálu představujeme. Výzkum a pokrok v této oblasti může být jedním z klíčových faktorů při cestě k dekarbonizaci celé společnosti. Stále je však potřeba překonat řadu problémů týkajících se bezpečnosti, skladování, transportu nebo ceny a účinnosti výroby vodíku, proto je toto pole elektrochemie stále otevřené pro nové objevy. O účinnosti celého cyklu bude řeč v příštím dílu, kolik energie je schované v 1 kg vodíku si zase spočítáte ve třetí části seriálové úlohy.

Několik slov závěrem

V tomto dílu jsme se ještě vrátili k elektrochemickým celám a k tomu, jak zapsat reakce, které v nich probíhají. Z tohoto zápisu, ale i přímo z elektrochemických rovnic poznáme, co se redukuje a co oxiduje. Tato informace nám stačí k tomu, abychom zjistili, jestli daná reakce probíhá samovolně či nikoli, a dokonce pomocí standardních redukčních potenciálů dokážeme určit napětí na cele. Nakonec jsme však zašli ještě mnohem dál a nyní pro nás není problém určit napětí na cele v závislosti na koncentraci. Cestou jsme se zastavili u termodynamických potenciálů.

Všechny dnešní poznatky plynou z termodynamiky a ze struktury daných látek, nepopisují však *kinetiku* reakcí, tedy kolik reakcí za jednotku času může proběhnout. Po tomto dílu už víme, jaké napětí je potřeba pro elektrolýzu, ale v praxi musíme používat napětí i o několik desetin voltu vyšší, abychom dostali požadovaný proud. Zkoumání kinetiky reakcí a toho, jak proud závisí na napětí na cele tedy bude součástí příštího dílu seriálu, takže se máme na co těšit.



Pořadí řešitelů po I. sérii



Kompletní výsledky najdete
na <https://fykos.cz>.



FYKOS
UK, Matematicko-fyzikální fakulta
Ústav teoretické fyziky
V Holešovičkách 2
180 00 Praha 8

www: <https://fykos.cz>

e-mail: fykos@fykos.cz



/FYKOS



@fykosak

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/>.