

Úvodem

Milé řešitelky, milí řešitelé,

s blížícími se Vánocemi na Vás čekají i úlohy z další série FYKOSu. Budete se zabývat Mišovým radioaktivním zářičem, Markovou dvouštěrbinou nebo odhadem plochy vnitřních prostor chleba. V experimentu změříte měrnou tepelnou kapacitu soli a v seriálu se podíváte na kinetiku a účinnost reakcí a znalosti si poté procvičíte v úloze.

V poslední době proběhly dvě velké soutěže, a to Fyzikální Náboj a Fyziklání Online. Náboj probíhal prezenčně v Praze a Ostravě a v rámci ČR v obou kategoriích vyhrálo Wichterlovo gymnázium Ostrava. Fyziklání Online, které proběhlo ve středu 20. listopadu, se opět setkalo s rekordní účastí více než 1 500 týmů z více než 70 států světa. Zadání i řešení letošních úloh naleznete na webu soutěže.

V příštím roce nás čeká soutěž Fyziklání 2025, která se bude konat 14. února v PVA Praha. Registrace do soutěže je již spuštěna, na nic tedy nečekejte, sežeňte si tým a přihlašte se! Kromě samotné soutěže se již tradičně můžete těšit na bohatý doprovodný program čítající přednášky, panelovou diskusi s vědci nebo návštěvu hvězdárny.

Přejeme všem veselé Vánoce a těšíme se na viděnou v novém roce.

Organizátoři



Zadání III. série

Termín odeslání: 12. 01. 2025 23.59

Úloha III.1 ... líná řeka

3 body

Jarda si v akvaparku jen tak leží na svém lehátku a nechává se unášet proudem v místní umělé řece, když tu si všimne, že k němu plave rychlostí $0,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ vůči proudu jeho kamarád, aby jej převrhnul. Už je vzdálený jen 3 m od Jardy, když tu náhle se zúží plocha průřezu koryta z 4 m^2 na 3 m^2 . Kolik má Jarda času připravit se na převrnutí, jestliže byla počáteční rychlost proudu $0,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$?

Úloha III.2 ... Mišo nechce zemřít

3 body

Mišo našel v práci starý zářič, který obsahuje ^{90}Sr a v roce 1974 měl aktivitu 5 mCi. Jak dlouho by se Mišo musel nechat rovnoměrně ozařovat tímto zářičem, aby dosáhl smrtelné dávky 10 Sv? Předpokládejme, že všechny následné rozpady jsou okamžité a že všechny produkty rozpadu Mišo pohltí rovnoměrně. Mišo váží 65 kg a zářič objevil v roce 2020.

Úloha III.3 ... necoulombická

6 bodů

Pták Fykosák objevil v laboratoři dosud neznámý druh interakce. V zapadlé skříni našel malý sférický předmět a zjistil, že pokud do jeho blízkosti postaví hmotný bod o hmotnosti m a pustí jej, vždy se s neznámým předmětem srazí za stejný čas t . Určete, jakou silou je hmotný bod přitahován k neznámému předmětu v závislosti na vzájemné vzdálenosti. Uvažujte, že vše

probíhá na vodorovné ploše bez odporových sil, a to v rámci klasické mechaniky. Pták Fykosák navíc neznámý předmět upevnil k podložce, takže se vůči místnosti nepohybuje.

Nápověda: Zkuste najít analogii s nějakou silou, kterou znáte.

Úloha III.4 ... forever Young

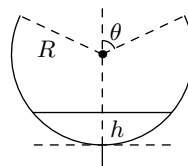
7 bodů

Marek má dvouštěrbinu, jejíž otvory mají zanedbatelnou šířku, jsou velmi vysoké a jejich vzájemná vzdálenost je b . Na štěrbinu dopadá světlo o vlnové délce λ . Blízké stínítko, na kterém se tvoří interferenční obrazec, ujíždí malou rychlostí v pryč od dvouštěrbiny. Jakou rychlostí se bude na stínítku pohybovat maximum m -tého řádu?

Úloha III.5 ... přípitek u protinožců

10 bodů

Jakou úhlovou rychlostí ω musíme roztočit skleničku na víno otočenou dnem vzhůru, abychom v ní udrželi její obsah? Stěny skleničky modelujte jako tenkou kulovou slupku o poloměru R , ze které byl odstraněn vrchlík o polárním úhlu $\theta \in \langle 0, \pi \rangle$. Stojí-li sklenička v klidu na stole, sahá hladina do výšky $h \in \langle 0, R(1 + \cos \theta) \rangle$. Skleničkou rotujeme kolem její osy symetrie.



Úloha III.P ... chleba

9 bodů

Chleba dokážeme poměrně dobře zmáčknout, je v něm totiž mnoho prostoru naplněného plynem. Určete vnitřní povrch všech dutin pro chléb Šumava.

Úloha III.E ... se solí

12 bodů

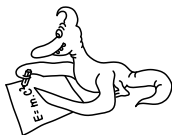
Určete měrnou tepelnou kapacitu kuchyňské soli.

Úloha III.S ... elektrochemie 3 – kinetika a účinnost

10 bodů

1. V seriálu jsme pro výpočet změny aktivačních bariér pro dopřednou i zpětnou reakci použili model, kdy Gibsova volná energie lineárně roste a následně klesá v závislosti na reakční souřadnici. Uvažujme, že sklony těchto přímých úměrností na obrázku 4 v seriálu jsou $s_f > 0$ pro dopřednou reakci a $s_b < 0$ pro zpětnou. Najděte vztah mezi α a právě s_f a s_b . – 3 body
2. Ke stlačování plynů můžeme místo mechanických pístů použít elektrochemickou celu. Uvažujme zjednodušený model takové cely pro kompresi vodíku. Mějme dvě standardní vodíkové elektrody v kádinkách s roztokem o koncentraci $[H^+] = 1$ M. U jedné elektrody je rezervoár plynného vodíku o tlaku 1 bar, u druhé je také vodík o stejném tlaku, ale pouze o objemu 10l. Na celu připojíme napětí o velikosti 25 mV tak, že na druhé jmenované elektrodě se začne vytvářet plynný vodík. Na tlak 2 bar v láhvi jsme se dostali za čas $t_{2\text{ bar}} = 1,2$ h. Za jak dlouho se tlak zvýšil na 90 % své maximální hodnoty? Kádinky s H^+ jsou tak velké, že se v průběhu procesu jejich koncentrace nemění, a vše probíhá při teplotě 25 °C. – 5 bodů
3. Uvažujme Carnotův tepelný stroj s odpovídající účinností, kde teplota chladiče je $T_c = 40$ °C. Od jaké teploty T_h bychom získali vyšší účinnost pro tento tepelný zdroj než pro elektrochemickou reakci vodíku za vzniku vody, která by také probíhala za teploty T_h ?

Pro vodní páru počítejte s $\Delta G_{100} = 225 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $\Delta H_{100} = 248 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, které jsou platné při teplotě 100°C . – 2 body



Řešení II. série

Úloha II.1 ... ekologický bitcoin

3 body; průměr 2,85; řešilo 158 studentů

Jistý student Matfyzu těžil bitcoiny. Jeho grafické karty vytěží 0,2 BTC za rok a mají spotřebu 3000 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 1000 Kč a každý strom přijme průměrně $25 \text{ kg} \cdot \text{rok}^{-1}$ 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 $0,012 \text{ kg} \cdot \text{kWh}^{-1}$. V Jonášovi se probudilo jeho ekologické já.

Nejprve vypočítáme energii, kterou spotřebujeme těžbou bitcoinu za rok. Předpokládejme, že stroje těží po celou dobu bez přestání, potom

$$E = Pt \doteq 9,47 \cdot 10^{10} \text{ J} = 26,3 \text{ MWh}.$$

Pokud tuto hodnotu vynásobíme emisemi a cenou za kilowatthodinu, dostaneme (jestliže pracujeme s nezaokrouhlenou hodnotou z předchozího výpočtu) hodnoty uvedené v tabulce 1.

Tabulka 1: Cena a emise pro různé zdroje energie.

Zdroj	$\frac{\text{Emise}}{t}$	Počet stromů	$\frac{\text{Cena}}{\text{Kč}}$
Uhlí	21,6	863	140 000
Vodní	0,316	13	105 000

Pokud budeme mít dostatek peněz na zasazení potřebného počtu stromů, budou se náklady rovnat našemu vytěženému 0,2 BTC. Označme si N počet stromů, C náklady na těžbu a B cenu bitcoinu v CZK. Pro tyto veličiny bude platit vztah

$$1000N + C = 0,2B,$$

ze kterého můžeme vyjádřit hledané B jako

$$B = \frac{1000N + C}{0,2}.$$

Pro uhlí dostáváme minimální cenu $5,0 \cdot 10^6 \text{ Kč}$, ale pro vodní elektrárnu nám stačí cena $0,59 \cdot 10^6 \text{ Kč}$, což je pod aktuální cenou bitcoinu¹ – FYKOS zřejmě vyřešil klimatickou krizi!

¹ $1,52 \cdot 10^6 \text{ Kč}$ ke dni 15. 10. 2024

Ceny elektřiny a provozu jsou samozřejmě jenom odhady a situace je značně variabilní v závislosti na čase a místě. Také samotná stavba elektrárny vyprodukuje emise a není jednoduché najít dodavatele elektřiny, který je závislý jen na jediném zdroji. Každopádně se jedná o zajímavý myšlenkový experiment.

Jonáš Dej

jonas.dej@fykos.cz

Úloha II.2 ... (ne tak docela) kapilární 3 body; průměr 2,44; řešilo 144 studentů

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 $d = 0,1$ 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?

Monča se pokusila dokázat, že biologie není důležitá.

Výšku hladiny v kapilárním stromu spočítáme pomocí vzorce pro výšku hladiny v kapiláře o průměru d jako

$$h_{\text{voda}} = \frac{4\sigma}{d\rho g} \doteq 0,294 \text{ m},$$

kde $\sigma \doteq 7,27 \cdot 10^{-2} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ je povrchové napětí vody, $\rho \doteq 1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ je její přibližná hustota a $g \doteq 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ je tíhové zrychlení. Voda v tomto kapilárním stromě tedy dosáhne maximální výšky 29,4 cm.

Vypočítaná hodnota výšky stromu je od výšky normálních stromů natolik odlišná díky evidentnímu zanedbání všech biologických faktorů. Rovněž zanedbává vypařování vody z periferních částí stromu (primárně listů), kvůli kterému je celý sloupec vody v kapiláře tažen nahoru. Tento fyzikální jev má mnohem větší efekt na výšku stromů než kapilární elevace.

Abychom zjistili, pro kterou kapalinu bude náš strom nejvyšší, musíme v použitém vzorci pro výšku hladiny v kapiláře diskutovat závislost konstant charakteristických pro danou kapalinu. 2 , g a R zůstávají stejné, takže nám zbývá povrchové napětí a hustota kapaliny. K tomu si vytvoříme tabulku 2, kde pro nejběžnější kapaliny tyto veličiny vypíšeme a spočítáme si poměr jejich povrchového napětí a hustoty, σ/ρ , tak, jak je v původním vzorci. Poté v tabulce najdeme kapalinu, pro níž je tento poměr největší, bude pro ni tedy i výška h kapiláry vycházet jako nejvyšší.

Z Tabulky 2 vyplývá, že největší číslo stejně vychází pro vodu. Druhý největší údaj je dále pro glycerol, tento strom by byl druhý nejvyšší.

Monika Drexlerová

monika.drexlerova@fykos.cz

Úloha II.3 ... plavající jehlan

5 bodů; průměr 2,36; řešilo 121 studentů

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 $h = 20$ cm a plocha jeho podstavy je $S = 49 \text{ cm}^2$.

Lego sa zamýšľal nad úlohou, kde ten jehlan kmitá.

Tabulka 2: Hodnoty povrchového napätí a hustoty rôznych kapalin.

kapalina	σ	ρ	σ/ρ
	$10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$10^{-5} \text{ N}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$
acetón	23,3	784	3,0
anilín	40,5	1 020	4,0
benzén	28,9	876	3,3
diethyleter	16,4	713	2,3
etanol	22,6	789	2,9
glycerol	62,5	1 260	5,0
chloroform	26,5	1 490	1,8
kys. mravenčí	37,8	1 220	3,1
kys. octová	28,0	1 050	2,7
metanol	22,7	792	2,9
<i>n</i> -hexán	18,4	661	2,8
<i>n</i> -pentán	16,0	626	2,6
olivový olej	33,0	910	3,6
ricínový olej	36,4	960	3,8
terpentínový olej	27,0	855	3,2
petrolej	27,0	800	3,4
propanol	23,7	803	3,0
rtuť	476,0	13 534	3,5
sírouhlík	33,8	1 260	2,7
tetrachlormetan	25,9	1 590	1,6
toluén	28,4	867	3,3
voda	72,8	1 000	7,3

Majme homogénny ihlan s hustotou ρ_j , ktorý pláva vo vode s hustotou ρ (čiže $\rho_j < \rho$). Pláva tak, že jeho os je zvislo. Otázkou ale je, či je v stabilnej polohe, keď smeruje špicom nahor alebo nadol.

Ak máme porovnať stabilitu dvoch polôh, stačí porovnať ich potenciálnu energiu. Nakoľko ihlan vytlačí v oboch prípadoch rovnako veľa vody, hladina vody bude v oboch prípadoch v rovnakej výške, preto je rozumné zvoliť hladinu ako nulovú hladinu potenciálnej energie. Nestačí ale uvažovať iba potenciálnu energiu samotného ihlana (inak by predsa ihlan vôbec neplával a ležal by na dne), ale súčet potenciálnej energie vody a ihlana. Zadanie nehovorí nič o tom, koľko vody celkovo je v nádrži, tento údaj ale ani nepotrebuje, nakoľko nás skutočne zaujíma len porovnanie tých dvoch prípadov, nie presne koľko energie majú. Zvolíme si teda, že budeme v oboch prípadoch počítvať o koľko je potenciálna energia vyššia, než keby tam namiesto ihlana bola navyše voda s rovnakou hmotnosťou (čiže by hladina mala zas rovnakú výšku).

Objem ihlanu je $V_j = (1/3)Sh$. Jeho hmotnosť teda je $m_j = V_j\rho_j = (1/3)Sh\rho_j$. Preto objem vody vytlačenej ihlanom je $V_v = m_j/\rho = (1/3)Sh\rho_j/\rho$.

Pri výpočtoch budeme potrebovať polohu ťažiska ihlanu. Nie je zložité dohľadať na internete, že ťažisko ihlanu je v $1/4$ jeho výšky nad podstavou. K tomuto výsledku sa dá samozrejme dôjsť aj pomocou integrálov.

Špicom nadol

Ponorená časť ihlanu bude mať tiež tvar ihlanu. Konkrétne, vďaka podobnosti trojuholníkov vidno, že zmenšenej verzii samotného ihlanu. Označme koeficient podobnosti k . Potom výška ponorenej časti ihlanu je kh a obsah podstavy je $k^2 S$. Čiže objem ponorenej časti ihlanu je $V_p = (1/3)k^3 Sh$. Tento objem musí byť rovný objemu vody vytlačenej ihlanom V_v , čiže

$$\frac{1}{3}k^3 Sh = \frac{1}{3}Sh \frac{\rho_j}{\rho} \Rightarrow k = \left(\frac{\rho_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Tým pádom podstava ihlanu sa nachádza vo výške $h - kh = h[1 - (\rho_j/\rho)^{1/3}]$ nad hladinou. A nakoľko ťažisko je o štvrtinu výšky nižšie (lebo ihlan je natočený špicom nadol), tak ťažisko ihlanu je vo výške $h - kh - h/4 = h[3/4 - (\rho_j/\rho)^{1/3}]$. Potom potenciálna energia samotného ihlanu je

$$E_{j1} = m_j gh \left[\frac{3}{4} - \left(\frac{\rho_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \right].$$

Čo sa vody týka, tak oproti prípadu, v ktorom by hladina mala rovnakú výšku ako teraz, len by v nej nebol ten ihlan, musíme odobrať vodu tam, kde je ponorený ihlan, čo matematicky ide spraviť tak, že „pridáme“ ihlan so zápornou hustotou $-\rho$, ktorý teda bude mať hmotnosť $-m_j$. Zároveň podstava tohoto pomyselného ihlanu je na vodnej hladine a jeho výška je kh , čiže ťažisko bude $kh/4$ pod hladinou, presnejšie vo výške $-kh/4$. Príspevok do potenciálnej energie od vody teda bude

$$E_{v1} = -m_j g \left[-\frac{1}{4}h \left(\frac{\rho_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \right], = \frac{1}{4}m_j gh \left(\frac{\rho_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Celková potenciálna energia je v tomto prípade voči nulovej hladine

$$E_1 = E_{j1} + E_{v1} = \frac{3}{4}m_j gh \left[1 - \left(\frac{\rho_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \right].$$

Špicom nahor

V tomto prípade bude mať ponorená časť ihlanu tvar zrezaného ihlanu. Časť ihlanu trčiaca nad hladinou bude zmenšenina samotného ihlana. Označme si koeficient podobnosti q , potom objem ponorenej časti bude

$$V_p = V_j - V_{nad} = \frac{1}{3}Sh - \frac{1}{3}q^3 Sh = \frac{1}{3}(1 - q^3)Sh.$$

A tento objem sa musí rovnať objemu vytlačenej vody

$$\frac{1}{3}(1 - q^3)Sh = \frac{1}{3}Sh \frac{\rho_j}{\rho},$$

$$q = \left(1 - \frac{\rho_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Kedže výška ihlanu nad hladinou bude qh , podstava ihlanu bude zvyšných $(1-q)h$ pod hladinou. Ťažisko ihlanu bude o štvrtinu výšky nad podstavou, čiže vo výške $-(1-q)h + h/4 = -(q-3/4)h$. Potom potenciálna energia samotného ihlanu je

$$E_{j2} = m_j gh \left[\left(1 - \frac{\rho_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} - \frac{3}{4} \right].$$

Avšak čo teraz s vodou? Objem „chýbajúcej vody“ má tvar zrezaného ihlanu, pre ktorý tak ľahko ťažisko nenájde. Jedna možnosť je priamo použiť integrály. Druhá možnosť je pridať ako „zápornú vodu“ celý ihlan (polohu jeho ťažiska už vieme) a následne pridať „normálnu vodu“ do ihlanu nad hladinou (čo sa odčíta so „zápornou vodou“), ktorú sme tam pridali predtým a v súčte sme pridali len zápornú vodu pod hladinou. Potenciálnu energiu zodpovedajúcu pridaniu zápornej vody do celého ihlanu dostaneme úplne rovnako ako E_{j2} , len za hmotnosť dosadíme $-V_j\rho$

$$E_{v2-} = -\frac{1}{3}Sh\rho gh \left[\left(1 - \frac{\rho_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} - \frac{3}{4} \right].$$

Potenciálnu energiu zodpovedajúcu pridaniu vody do časti ihlanu nad hladinou dostaneme zas podobne, len za hmotnosť dosadíme $V_{nad}\rho = (1/3)q^3Sh\rho$ a ťažisko je vo výške $qh/4$ nad hladinou

$$E_{v2+} = \frac{1}{3}q^3Sh\rho gh \frac{1}{4} \left(1 - \frac{\rho_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Spolu teda príspevok k potenciálnej energii od vody je

$$\begin{aligned} E_{v2} &= E_{v2-} + E_{v2+} = -V_j\rho gh \left[\left(1 - \frac{\rho_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} - \frac{3}{4} \right] + q^3V_j\rho gh \frac{1}{4} \left(1 - \frac{\rho_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \\ &= V_j\rho gh \left[-\left(1 - \frac{\rho_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} + \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \left(1 - \frac{\rho_j}{\rho} \right) \left(1 - \frac{\rho_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \\ &= m_j \frac{\rho}{\rho_j} gh \left[\frac{3}{4} - \frac{1}{4} \left(3 + \frac{\rho_j}{\rho} \right) \left(1 - \frac{\rho_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \\ &= m_j gh \left[\frac{3\rho}{4\rho_j} - \frac{1}{4} \left(3\frac{\rho}{\rho_j} + 1 \right) \left(1 - \frac{\rho_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \right]. \end{aligned}$$

Celková potenciálna energia voči nulovej hladine je v tomto prípade

$$\begin{aligned}
 E_2 &= E_{j2} + E_{v2} = m_j g h \left[\left(1 - \frac{\rho_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} - \frac{3}{4} \right] + m_j g h \left[\frac{3\rho}{4\rho_i} - \frac{1}{4} \left(3 \frac{\rho}{\rho_j} + 1 \right) \left(1 - \frac{\rho_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \\
 &= m_j g h \left[\frac{3}{4} \left(\frac{\rho}{\rho_j} - 1 \right) - \frac{1}{4} \left(3 \frac{\rho}{\rho_j} - 3 \right) \left(1 - \frac{\rho_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \\
 &= \frac{3}{4} m_j g h \left(\frac{\rho}{\rho_j} - 1 \right) \left[1 - \left(1 - \frac{\rho_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \right].
 \end{aligned}$$

Porovnanie

Ostáva teda otázka, kedy je ktorá z týchto energií väčšia, čiže napríklad kedy je väčšia E_2

$$\begin{aligned}
 E_1 &< E_2, \\
 \frac{3}{4} m_j g h \left[1 - \left(\frac{\rho_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \right] &< \frac{3}{4} m_j g h \left(\frac{\rho}{\rho_j} - 1 \right) \left[1 - \left(1 - \frac{\rho_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \right], \\
 1 - \left(\frac{\rho_j}{\rho} \right)^{1/3} &< \left(\frac{\rho}{\rho_j} - 1 \right) \left[1 - \left(1 - \frac{\rho_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \right],
 \end{aligned}$$

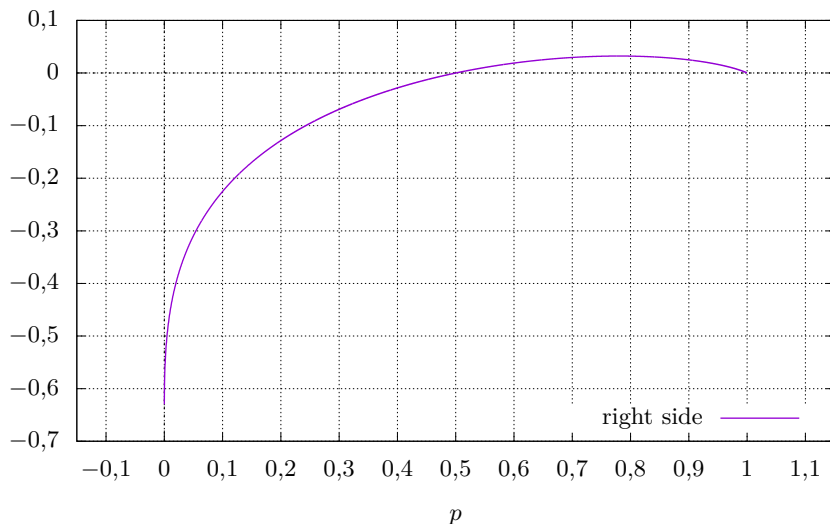
označme si pomer $\rho_j/\rho = p$. Potom dostávame nerovnicu

$$0 < p^{\frac{1}{3}} - 1 + \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left[1 - (1-p)^{\frac{1}{3}} \right],$$

pričom keď je táto nerovnica splnená, znamená to, že E_2 je väčšia, teda že poloha špicom nahor je menej stabilná. Už nám teda nič nebráni dosadiť sem hodnoty zo zadania, konkrétne iba hustotu. Vidíme totiž, že otázka nezávisí na h a S . Keď ρ_j dosadíme (čiže dosadíme, že $p = 0,25$), dostávame napravo $-0,1$. Rovnosť nie je splnená, teda $E_2 < E_1$, z čoho plynie, že poloha špicom nahor je viac stabilná než poloha špicom nadol.

Tu by mohlo riešenie kľudne skončiť, ale nakoľko toto je vzorové riešenie, rozoberieme si výsledok ešte trochu viac. Tú nerovnicu je asi potrebné vyriešiť numericky, napríklad nechať počítač nakresliť graf toho, ako závisí pravá strana na p . Výhodný je napríklad WolframAlpha, ktorý nám po zadaní pravej strany rovno napíše aj jej koreň. Tu ale použijeme gnuplot.

Vidíme, že pre $p = \rho_j/\rho < 1/2$ je stabilnejšia poloha špicom nahor, pretože v takej polohe je ťažisko ihlanu nižšie (predstavte si napríklad nafukovací ihlan: jeho hustota je zanedbateľná a je celkom intuitívne, že nebude „stáť na špici“). Pre $p = \rho_j/\rho > 1/2$ je stabilnejšia poloha špicom nadol, pretože tam preváža to, ktorá poloha je výhodnejšia pre vodu. Dokonca vidíme, že pre $p = \rho_j/\rho = 1$ sú obe polohy energeticky rovnako stabilné, čo dáva úplný zmysel, pretože vtedy je hustota ihlanu rovná hustote vody, a teda je celý pod hladinou, preto bez ohľadu na jeho natočenie musí byť celková potenciálna energia rovnaká.



Obrázek 1: Graf hodnoty pravej strany v závislosti od p .

Integrovanie

V tejto sekcii si integrovaním odvodím najprv polohu ťažiska ihlana a potom ťažisko zrezaného ihlana, ktorú sme museli v časti špicom nahor riešiť dosť trikovo.

Majme ihlan s výškou h a podstavou S . Jeho prierez vo výške x nad podstavou bude (z podobnosti, pretože dĺžka strán klesá lineárne) $S(x) = S((h-x)/h)^2 = S(1-x/h)^2$.

Jeho hmotnosť teda bude

$$\begin{aligned} m_j &= \int_0^h \rho_j S(x) dx = \rho_j S \int_0^h \left(1 - \frac{x}{h}\right)^2 dx = \rho_j S \int_0^h \left(1 - 2\frac{x}{h} + \frac{x^2}{h^2}\right) dx \\ &= \rho_j S \left[x - \frac{x^2}{h} + \frac{x^3}{3h^2} \right]_0^h = \rho_j S \left(h - h + \frac{h}{3} \right) = \frac{1}{3} S h \rho_j \end{aligned}$$

a to sedí. Teraz výšku ťažiska h_t spočítame tak, že každý element hmotnosti vynásobíme jeho výškou a potom to celé vydelíme hmotnosťou

$$\begin{aligned} h_t m_j &= \int_0^h \rho_j S(x) x dx = \rho_j S \int_0^h x \left(1 - \frac{x}{h}\right)^2 dx = \rho_j S \int_0^h \left(x - 2\frac{x^2}{h} + \frac{x^3}{h^2} \right) dx \\ &= \rho_j S \left[\frac{x^2}{2} - \frac{2x^3}{3h} + \frac{x^4}{4h^2} \right]_0^h = \rho_j S \left(\frac{h^2}{2} - \frac{2h^2}{3} + \frac{h^2}{4} \right) = \frac{1}{12} S h^2 \rho_j, \end{aligned}$$

čiže potom $h_t = (1/12) S h^2 \rho_j / m_j = h/4$, ako sme mohli nájsť na internete.

Hmotnosť a výšku ťažiska zrezaného ihlanu dostaneme analogickým postupom s jediným rozdielom: nebudeme integrovať až po h ale iba po výšku, v ktorej je ihlan zrezaný. V našom

příklade bol ihlan zrezaný vo výške $(1-q)h$ nad svojou podstavou. Hmotnosť vytlačenej vody je teda

$$\begin{aligned} m_v &= \rho S \int_0^{(1-q)h} \left(1 - 2\frac{x}{h} + \frac{x^2}{h^2}\right) dx = \rho S \left[x - \frac{x^2}{h} + \frac{x^3}{3h^2} \right]_0^{(1-q)h} \\ &= \rho S \left[(1-q)h - (1-q)^2h + (1-q)^3\frac{h}{3} \right] \\ &= Sh\rho \left[(1-q) - (1-2q+q^2) + \frac{1}{3}(1-3q+3q^2-q^3) \right] \\ &= Sh\rho \frac{1}{3}(1-q^3) = \frac{1}{3}Sh\rho p = \frac{1}{3}Sh\rho_j = m_j, \end{aligned}$$

čo sedí, lebo tiaž vytlačenej vody sa musí rovnať tiaži ihlanu.

Teraz už len obdobne zrátame polohu ťažiska

$$\begin{aligned} h_t m_v &= \rho S \int_0^{(1-q)h} \left(x - 2\frac{x^2}{h} + \frac{x^3}{h^2}\right) dx = \rho S \left[\frac{x^2}{2} - \frac{2x^3}{3h} + \frac{x^4}{4h^2} \right]_0^{(1-q)h} \\ &= \rho S \left[(1-q)^2\frac{h^2}{2} - (1-q)^3\frac{2h^2}{3} + (1-q)^4\frac{h^2}{4} \right] \\ &= Sh^2\rho \left[\frac{1}{2}(1-2q+q^2) - \frac{2}{3}(1-3q+3q^2-q^3) + \frac{1}{4}(1-4q+6q^2-4q^3+q^4) \right] \\ &= Sh^2\rho \left(\frac{1}{12} - \frac{q^3}{3} + \frac{q^4}{4} \right), \end{aligned}$$

z čoho je výška nad podstavou

$$h_t = \frac{Sh^2\rho}{m_v} \left(\frac{1}{12} - \frac{q^3}{3} + \frac{q^4}{4} \right) = \frac{3h}{p} \left(\frac{1}{12} - \frac{q^3}{3} + \frac{q^4}{4} \right).$$

Avšak kvôli tomu, že podstava je $(1-q)h$ pod hladinou, bude aj hĺbka ťažiska vzhľadom na hladinu o $(1-q)h$ menšia, než koľko sme práve spočítali, čiže

$$\begin{aligned} h_h &= h_t - (1-q)h = 3h\frac{1}{p} \left(\frac{1}{12} - \frac{q^3}{3} + \frac{q^4}{4} - (1-q)\frac{1-q^3}{3} \right) = 3h\frac{1}{p} \left(-\frac{1}{4} + \frac{q}{3} - \frac{q^4}{12} \right) \\ &= h \left[-\frac{3}{4p} + \frac{q}{p} \left(1 - \frac{q^3}{4} \right) \right] = h \left[-\frac{3}{4p} + \frac{q}{4} \left(\frac{4-q^3}{p} \right) \right] = h \left[-\frac{3}{4p} + \frac{q}{4} \left(\frac{3}{p} + 1 \right) \right]. \end{aligned}$$

Aby sme z tohoto dostali príspevok k energii od vody, musíme to vynásobiť $-m_j g$ (mínus pretože toto je oblasť, kde voda „chýba“). Keď ešte dosadíme späť za $q = (1-p)^{1/3}$ a $p = \rho_j/\rho$ dostávame

$$E_{v2} = m_j g h \left[\frac{3\rho}{4\rho_j} - \frac{1}{4} \left(3\frac{\rho}{\rho_j} + 1 \right) \left(1 - \frac{\rho_j}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \right],$$

čo sedí s výsledkom, ktorý sme pred tým dostali trikovejším spôsobom. Čiže ako sa dalo čakať, je jedno aký postup človek zvolí.

Pripomíname, že výsledok je, že pre zadanú hustotu je stabilnejšia poloha špicom nahor.

Šimon Pajger
legolas@fykos.cz

Úloha II.4 ... kohoutek a nádoba

8 bodů; průměr 4,81; řešilo 108 studentů

Máme prázdnou nádobu vysokou H se čtvercovou podstavou o straně a . Těsně nad nádobou se nachází vodovodní kohoutek, ze kterého v čase $t = 0$ 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. Adam má rád kohoutka a slepičku.

Objem vody ve sklenici je $V = Qt$. Problémem však je, že toto není objem pod vodní hladinou. Ten je totiž nižší, protože v každém okamžiku je část objemu vody ještě v padajícím proudu někde mezi hladinou a kohoutkem, a to až do chvíle, kdy dojde k naplnění nádoby.

V padajícím proudu ovšem objem není přímo úměrný jeho délce, protože s rostoucí vzdáleností od kohoutku se zvyšuje rychlost, se kterou voda padá, takže se musí zmenšovat průřez proudu. Jestliže je u kohoutku rychlost vody v_0 a průřez proudu S_0 , pak samozřejmě platí $Q = S_0 v_0$. Rychlost se pak ale zvyšuje se vzdáleností d od kohoutku jako $v = \sqrt{2gd + v_0^2}$, průřez je pak $S = Q/v$.

Nechť do vzdálenosti d letí voda od kohoutku čas t_d . Pak je objem proudu mezi bodem d a kohoutkem roven Qt_d . Vztah mezi t_d a d lze ale najít řešením kvadratické rovnice, přičemž výsledek je

$$t_d = \frac{\sqrt{v_0^2 + 2gd} - v_0}{g}.$$

Ke stejnému výsledku dojdeme integrováním vody v proudu do vzdálenosti d od kohoutku

$$V_d = \int_0^d S(d') dd' = \int_0^d \frac{Q}{\sqrt{2gd' + v_0^2}} dd' = \frac{Q}{g} \left(\sqrt{2gd + v_0^2} - v_0 \right).$$

Uvažujme čas $t_1 > t_0$, kde t_0 je čas, kdy se poprvé voda dotkla dna nádoby. V takovém případě nechť je hladina ve výšce h a proud je dlouhý d , přičemž zřejmě platí $H = h + d$. Dále zavedme plochu podstavy $A = a^2$. Celkový objem ve sklenici je $V = Qt$ a je to součet objemu pod hladinou hA a objemu v proudu V_{H-h} , takže

$$Qt = Ah + \frac{Q}{g} \left(\sqrt{2g(H-h) + v_0^2} - v_0 \right).$$

Tuto rovnici pro h začneme upravovat

$$\begin{aligned} \left(gt - \frac{Ahg}{Q} + v_0 \right)^2 &= 2g(H-h) + v_0^2, \\ g^2 t^2 - 2gt \frac{Ahg}{Q} + 2v_0 gt + \frac{A^2 h^2 g^2}{Q^2} + v_0^2 - 2 \frac{Ahg v_0}{Q} &= 2gH - 2gh + v_0^2, \\ \frac{A^2 h^2 g^2}{Q^2} - 2gh t \frac{Ag}{Q} - 2gh \frac{Av_0}{Q} + 2gh + g^2 t^2 + 2v_0 gt - 2gH &= 0, \\ \frac{A^2 g^2}{Q^2} h^2 - \frac{2g}{Q} (Agt + Av_0 - Q) h + g^2 t^2 + 2g(v_0 t - H) &= 0. \end{aligned}$$

Toto je kvadratická rovnice pro h , která má řešení

$$h = \frac{(Agt + Av_0 - Q) \pm \sqrt{(Agt + Av_0 - Q)^2 - 2A^2 g(v_0 t - H) - g^2 t^2 A^2}}{\frac{A^2 g}{Q}}.$$

Úpravou výrazu v odmocnině dostáváme

$$h = \frac{(Agt + Av_0 - Q) \pm \sqrt{A \left(Av_0^2 + \frac{Q^2}{A} - 2gtQ - 2v_0Q + 2gHA \right)}}{\frac{A^2g}{Q}}.$$

Musíme ještě vybrat správný kořen a okomentovat tento výsledek. Funkce h v závislosti na t platí pro $t > t_0 = (\sqrt{v_0^2 + 2gH} - v_0)/g$, do té doby je výška hladiny nulová a náš předpoklad $H = h + d$ neplatí. Dále je zřejmé, že pro čas $t_f = V/Q = AH/Q$ se sklenice naplní, takže platí $h = H$. Tento výsledek by nám měl vyjít z naší rovnice pro h , zkusme proto dosadit $t = t_f$

$$\begin{aligned} h &= \frac{\left(\frac{A^2gH}{Q} + Av_0 - Q \right) \pm \sqrt{A \left(Av_0^2 + \frac{Q^2}{A} - 2v_0Q \right)}}{\frac{A^2g}{Q}}, \\ &= H + \frac{(Av_0 - Q) \pm (Av_0 - Q)}{\frac{A^2g}{Q}}. \end{aligned}$$

Odsud je evidentní, že musíme volit záporný kořen řešení kvadratické rovnice, aby v čase $t = t_f$ platilo $h = H$.

Konečně tedy můžeme zapsat závislost hladiny vody na čase od spuštění kohoutku

$$f(t) = \begin{cases} 0 & \text{pro } t < t_0, \\ \frac{Qt}{A} + \frac{v_0Q}{Ag} - \frac{Q^2}{A^2g} - \frac{Q}{A^2g} \sqrt{A \left(Av_0^2 + \frac{Q^2}{A} - 2gtQ - 2v_0Q + 2gHA \right)} & \text{pro } t_0 < t < t_f, \\ H & \text{pro } t > t_f. \end{cases}$$

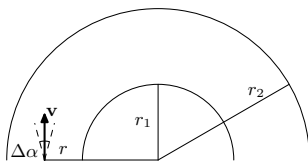
Jaroslav Herman
jardah@fykos.cz

Úloha II.5 ... ohnisko ve válci

9 bodů; průměr 4,30; řešilo 37 studentů

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.

Jarda slyšel o různých analyzátorech pro elektronovou spektroskopii.



Protože elektrony se pohybují v elektrickém poli kondenzátoru, nejprve si vyjádříme toto elektrické pole a elektrostatický potenciál. Vyjdeme z Gaussova zákona, který říká, že elektrické

pole procházející přes plochu je úměrné náboji uzavřenému touto plochou. Pokud uvažujeme válcovou plochu se stejnou osou jako kondenzátor, pak pro poloměry menší než r_1 dostáváme nulové pole, protože náboj uvnitř této plochy je nulový. Pro $r_1 > r > r_2$ máme plochou uzavřený náboj o délkové hustotě (na jednotku délky podél válce) σ , tedy vyjádříme Gaussův zákon

$$2\pi r E = \frac{\sigma}{\varepsilon_0},$$

kde E je elektrické pole a ε_0 permitivita vakua. Elektrické pole tedy vyjádříme jako

$$E = \frac{\sigma}{2\pi\varepsilon_0 r}.$$

Vně válce s poloměrem r_2 je pak uzavřený náboj nulový, tedy nulové je i elektrické pole. Nyní dopočítáme velikost náboje σ . A to tak, že vypočítáme potenciál a stanovíme rozdíl potenciálů mezi vnitřním a vnějším poloměrem rovný napětí V .

$$\begin{aligned} V &= \varphi_2 - \varphi_1 = \int_{r_1}^{r_2} \frac{\sigma}{2\pi\varepsilon_0 r} dr \\ V &= \left[\frac{\sigma}{2\pi\varepsilon_0} \ln r \right]_{r_1}^{r_2} = \frac{\sigma}{2\pi\varepsilon_0} \ln \frac{r_2}{r_1} \\ \sigma &= \frac{2\pi\varepsilon_0 V}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \end{aligned}$$

Z toho můžeme vyjádřit elektrické pole E jako funkci poloměru

$$E(r) = \frac{V}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \frac{1}{r}.$$

Situaci s elektrickým polem tedy známe a můžeme se pustit do popisu pohybu elektronů. Jediná síla, která na nabitě částice působí, je elektrická síla. Ta působí radiálně, tedy buď ve směru do středu, nebo od středu. Pro popis pohybu použijeme tedy polární souřadnice. Protože se však jedná o neinerciální vztažnou soustavu, musíme započítat i odstředivou sílu. V souřadnicích r a θ tedy dostáváme pohybovou rovnici pro elektron se záporným elementárním nábojem e

$$m\ddot{r} = m r \dot{\theta}^2 - \frac{eV}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \frac{1}{r}. \quad (1)$$

Protože zde máme jednu rovnici pro dvě neznámé, potřebujeme doplnit další rovnici, kterou bude zákon zachování momentu hybnosti. Ten platí, protože elektrická síla působí radiálně (do středu) – tedy s nulovým momentem síly. Máme tedy rovnici

$$L = m r^2 \dot{\theta} = \text{konst.} \quad (2)$$

Nyní můžeme z rovnice (2) vyjádřit úhlovou rychlost $\dot{\theta}$ jako

$$\dot{\theta} = \frac{L}{m r^2}$$

a dosadit do rovnice (1)

$$\begin{aligned} m\ddot{r} &= mr \left(\frac{L}{mr^2} \right)^2 - \frac{eV}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \frac{1}{r}, \\ \ddot{r} &= \frac{L^2}{m^2 r^3} - \frac{eV}{m \ln \frac{r_2}{r_1}} \frac{1}{r}. \end{aligned} \quad (3)$$

Máme tedy diferenciální rovnici pro poloměr r , kterou však neumíme analyticky řešit. Nás však zajímá svazek, který má úzké úhlové rozdělení $\Delta\alpha$, tedy se pohybuje téměř po trajektorii s konstantním poloměrem. Aby se částice pohybovaly po konstantním poloměru, musí být pravá strana rovnice (3) nulová. Musí tedy platit

$$\frac{L^2}{m^2 r^3} = \frac{eV}{m \ln \frac{r_2}{r_1}} \frac{1}{r}.$$

Z toho již můžeme vyjádřit rovnovážný poloměr r_0^2

$$\begin{aligned} \frac{L^2}{m^2 r_0^2} &= \frac{eV}{m \ln \frac{r_2}{r_1}}, \\ r_0^2 &= \frac{L^2 \ln \frac{r_2}{r_1}}{m eV} \end{aligned}$$

Nyní tento rovnovážný poloměr odpovídající momentu hybnosti L dosadíme do rovnice (3)

$$\ddot{r} = \frac{L^2}{m^2} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_0^2} \right) \frac{1}{r}.$$

Teď provedeme drobný trik. Rovnici sice neumíme řešit pro libovolné r , známe však řešení pro stabilní trajektorii ve vzdálenosti r_0 a víme, že úhel $\Delta\alpha$ je malý. Rozepíšeme si tedy $r = r_0 + \Delta r$ a rovnici linearizujeme.

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2}(r_0 + \Delta r) &= \frac{L^2}{m^2} \left(\frac{1}{(r_0 + \Delta r)^2} - \frac{1}{r_0^2} \right) \frac{1}{(r_0 + \Delta r)} \\ \frac{d^2}{dt^2}(\Delta r) &= \frac{L^2}{m^2} \left(\frac{r_0^2 - r_0^2 - 2r_0\Delta r - \Delta r^2}{r_0^2(r_0 + \Delta r)^2} \right) \frac{1}{(r_0 + \Delta r)} \\ \frac{d^2}{dt^2}(\Delta r) &= \frac{L^2}{m^2} \left(\frac{-2\Delta r - \frac{\Delta r^2}{r_0}}{r_0(r_0 + \Delta r)^2} \right) \frac{1}{(r_0 + \Delta r)} \end{aligned}$$

Nyní již můžeme použít předpoklad, že $\Delta r \ll r_0$ a zanedbáním vyšších mocnin Δr dostaneme

$$\frac{d^2}{dt^2}(\Delta r) = \frac{L^2}{m^2} \frac{-2\Delta r}{r_0^4}.$$

V tom již můžeme poznat rovnici pro harmonický oscilátor s úhlovou frekvencí $\omega = \sqrt{2}L/(mr_0^2)$. Nás ale zajímá, kdy se elektrony vrátí opět do poloměru r_0 , což nastane za polovinu periody, tedy za čas

$$\frac{T}{2} = \frac{\pi}{\omega} = \frac{\pi m r_0^2}{\sqrt{2}L}.$$

Pro malé rozbíhavé úhly svazku $\Delta\alpha$ můžeme předpokládat, že všechny elektrony mají stejný moment hybnosti $L = mr_0^2\dot{\theta}_0$, kde $\dot{\theta}_0$ je počáteční úhlová rychlost. Pokud v přiblížení malých úhlů budeme považovat úhlovou rychlost za konstantní, pak pro úhel θ_1 , kde se všechny elektrony poprvé znovu setkají, dostaneme

$$\theta_1 = \dot{\theta}_0 \frac{T}{2} = \dot{\theta}_0 \frac{\pi m r_0^2}{\sqrt{2}L} = \dot{\theta}_0 \frac{\pi m r_0^2}{\sqrt{2} m r_0^2 \dot{\theta}_0} = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \doteq 127^\circ.$$

Toho se využívá například v 127° deflektorech, které slouží k měření energie elektronů.

Kateřina Rosická
kacka@fykos.cz

Úloha II.P ... spolek otužilců

10 bodů; průměr 8,33; řešilo 64 studentů

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

Úloha II.E ... napětí v kuchyni

12 bodů; průměr 7,21; řešilo 78 studentů

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

Úloha II.S ... elektrochemie 2 – potenciály

10 bodů; průměr 6,58;

řešilo 66 studentů

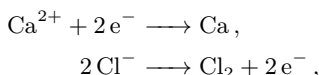
1. Určete napětí následujících elektrochemických reakcí za standardních podmínek. Probíhá daná reakce samovolně? (2 body)
 - (a) $\text{CaCl}_2(\text{l}) \longrightarrow \text{Ca}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$,
 - (b) $\text{Pb}(\text{s}) + \text{PbO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
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?

Jarda má velký potenciál.

Úloha 1

Podúloha 1a) Jednotlivé poloreakce jsou



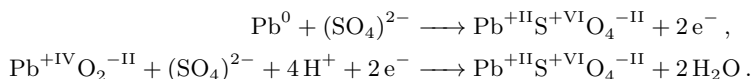
kde uvažujeme volné ionty, protože chlorid vápenatý se nachází v tekutém stavu. Vápník vzniká na katodě, protože se redukuje, chlor na anodě, protože se oxiduje. Standardní redukční potenciály reakcí jsou $E_{\text{red}}(\text{cathode}) = -2,84 \text{ V}$ a $E_{\text{red}}(\text{anode}) = 1,40 \text{ V}$ ².

Dosadíme do vztahu ze seriálu a dostáváme

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{red}}(\text{cathode}) - E_{\text{red}}(\text{anode}) = -2,84 \text{ V} - 1,40 \text{ V} = -4,24 \text{ V}.$$

Napětí je záporné, reakce takto samovolně za standardních podmínek neprobíhá. Jedná se o elektrolytickou celu.

Podúloha 1b) S touto chemickou reakcí jsme se seznámili při řešení první seriálové úlohy. Připomeňme si obě poloreakce



První poloreakce je oxidace a probíhá na anodě, druhá je redukce na katodě. Najdeme hodnoty standardního redukčního potenciálu pro obě reakce a dostáváme $E_{\text{red}}(\text{anode}) = -0,36 \text{ V}$ a $E_{\text{red}}(\text{cathode}) = 1,69 \text{ V}$.

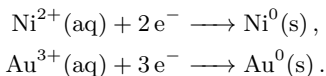
Celkové napětí na cele je proto

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{red}}(\text{cathode}) - E_{\text{red}}(\text{anode}) = 1,69 \text{ V} - (-0,36 \text{ V}) = 2,05 \text{ V}.$$

Napětí je kladné a reakce proto probíhá samovolně. V sérii zapojených 6 takových článků nám dá přibližně 12 V a používá se například jako baterie do automobilů.

Úloha 2

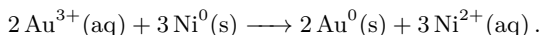
Podúloha 2a) Jednotlivé poloreakce ve formě redukci jsou



Pro nikl dostáváme standardní redukční potenciál $E_{\text{red}}^\circ(\text{Ni}^{2+} \longrightarrow \text{Ni}^0) \doteq -0,26 \text{ V}$, pro zlato je to $E_{\text{red}}^\circ(\text{Au}^{3+} \longrightarrow \text{Au}^0) \doteq 1,52 \text{ V}$. Vyšší hodnotu standardního redukčního potenciálu má zlato, redukuje se tedy zlato na katodě a oxiduje nikl na anodě. Celkové napětí na cele je proto

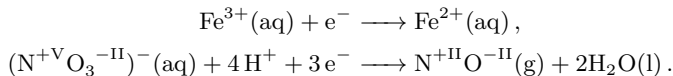
$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{red}}^\circ(\text{cathode}) - E_{\text{red}}^\circ(\text{anode}) = 1,52 \text{ V} - (-0,26 \text{ V}) = 1,78 \text{ V}.$$

Kompletní tvar reakce je



²https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Electrochemistry_Tables

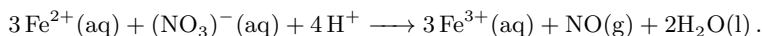
Podúloha 2b) Redukční reakce jsou



Pro železo je redukční potenciál $E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}) \doteq 0,77\text{ V}$, pro reakci aniontu dusičnanu $E_{\text{red}}^{\circ}((\text{NO}_3)^{-} \longrightarrow \text{NO}) \doteq 0,96\text{ V}$. Vyšší redukční potenciál má reakce s dusičnanem, proto se železo oxiduje na anodě. Napětí na cele pro samovolnou reakci pak je

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0,96\text{ V} - (0,77\text{ V}) = 0,19\text{ V}$$

a celá reakce má tvar



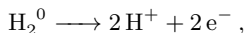
Úloha 3

V palivovém článku vzniká elektrická energie, napětí na cele by nám tedy mělo vyjít kladné. Zatím jej označme jako E_{cell} . Na jeden elektron můžeme získat práci $W = E_{\text{cell}}e$. Pro vyřešení úlohy nám teď již stačí určit E_{cell} a počet elektronů procházejících obvodem, jestliže necháme zreagovat jeden kilogram vodíku.

Začneme tedy hodnotou napětí. Nejprve si napíšeme (nebalancovanou) chemickou reakci, určíme oxidační čísla a zjistíme, co se oxiduje a co redukuje

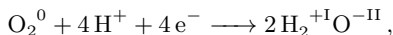


Kyslík se redukuje a vodík se oxiduje. V závislosti na typu palivového článku je více možností, jak jednotlivé poloreakce konkrétně probíhají, vždy ale musí vyjít stejné napětí na cele, protože máme stejné reaktanty a produkty. Na anodě může probíhat reakce



která má standardní redukční potenciál $E_{\text{red}}(\text{anoda}) = 0,00\text{ V}$, už z definice této stupnice.

Na katodě pak probíhá reakce



u které v tabulce zjistíme potenciál $E_{\text{red}}(\text{katoda}) = 1,23\text{ V}$. Nyní už dosadíme do naší rovnice pro výpočet napětí na cele a dostáváme

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{red}}(\text{katoda}) - E_{\text{red}}(\text{anoda}) = 1,23\text{ V}.$$

Celková elektrochemická reakce je samozřejmě



Nyní tedy můžeme přistoupit ke druhé části našeho řešení. Na jeden atom vodíku projde obvodem jeden elektron. Jestliže je uvolněná elektrická energie na jeden elektron $1,23\text{ eV}$, pak potřebujeme zjistit, kolik atomů je v jednom kilogramu vodíku. Počet molů atomů vodíku v kilogramu je

$$n = \frac{m}{M_{\text{H}}} \doteq 992\text{ mol},$$

kam jsme za molární hmotnost atomu vodíku dosadili $M_H = 1,00784 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Naše hledaná energie potom je

$$E_{H_2} = nN_A e E_{\text{cell}} = nF E_{\text{cell}} \doteq 118 \text{ MJ} \cdot \text{kg}_{H_2}^{-1}.$$

Žádné jiné palivo nemá tak vysokou hmotnostní hustotu energie jako vodík.

Ve druhé části úlohy se ptáme na situaci, kdy je napětí na cele nulové, tedy kdy $Q = K$. V takovém případě se nám Nernstova rovnice redukuje na tvar

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K,$$

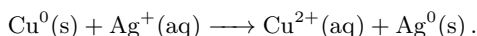
odkud

$$K = \exp\left(\frac{zF}{RT} E_{\text{cell}}^{\circ}\right) = 1,6 \cdot 10^{83}.$$

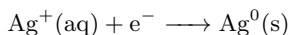
Toto číslo je extrémně vysoké a v praxi nerealizovatelné. I kdybychom uvažovali jen jednu molekulu kyslíku nebo vodíku jako reaktant, muselo by na ni připadat asi tolik molekul vody, kolik je atomů v celém viditelném vesmíru. Hodnota se výrazně liší podle toho, s jakou přesností dosazujeme veličiny v exponentu.

Úloha 4

Uvažujme směr reakce

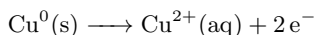


V tomto směru se měď oxiduje a stříbro redukuje. Pro reakci



je standardní redukční potenciál $E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Ag}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Ag}^0) = 0,80 \text{ V}$ a tato reakce by probíhala na katodě.

Na anodě by se pak v reakci



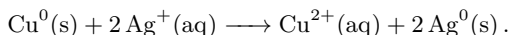
oxidovala měď, pro tuto reakci je standardní redukční potenciál $E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}^0) = 0,34 \text{ V}$. Reakce s vyšším redukčním potenciálem probíhá jako redukce, tedy stříbro se opravdu redukuje a měď oxiduje. Napětí na cele je pak

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ}(\text{cathode}) - E_{\text{red}}^{\circ}(\text{anode}) = 0,80 \text{ V} - 0,34 = 0,46 \text{ V}.$$

Nyní musíme z Nernstovy rovnice stanovit Q v okamžiku, kdy je napětí na cele $E_{\text{cell}} = 0,40 \text{ V}$. Dostáváme

$$Q = \exp\left(\frac{zF}{RT} (E_{\text{cell}}^{\circ} - E_{\text{cell}})\right) \doteq 107.$$

Následně musíme vyjádřit Q v závislosti na koncentracích jednotlivých reaktantů a produktů. K tomu musíme vybalancovat celou rovnici, a to na tvar



Pak Q najdeme jako

$$Q = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}.$$

Koncentrace reaktantů a produktů v pevném skupenství je podle naší konvence číselně vždy rovna 1, takže je v předchozí rovnici nemusíme uvažovat. Pořád však máme dvě neznáme koncentrace. Platí ale

$$[\text{Ag}^+] + 2 [\text{Cu}^{2+}] = [\text{Ag}^+]_0 + 2 [\text{Cu}^{2+}]_0,$$

kde dolní index $_0$ značí počáteční koncentrace zadané v zadání. Na každý uvolněný atom mědi se adsorbují 2 atomy stříbra. Koncentrace jsou tak pevně svázané vůči počáteční podmínce podle vztahu výše.

Dosadíme za koncentraci mědi do rovnice s Q a dostáváme rovnici

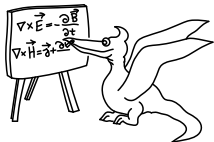
$$Q = \frac{[\text{Ag}^+]_0 + 2 [\text{Cu}^+]_0 - [\text{Ag}^+]}{2 [\text{Ag}^+]^2}.$$

Tuto kvadratickou rovnici pro $[\text{Ag}^+]$ upravíme a řešíme

$$\begin{aligned} 2Q [\text{Ag}^+]^2 + [\text{Ag}^+] - ([\text{Ag}^+]_0 + 2 [\text{Cu}^+]_0) &= 0, \\ [\text{Ag}^+] &= \frac{-1 + \sqrt{1 + 8Q ([\text{Ag}^+]_0 + 2 [\text{Cu}^+]_0)}}{4Q} \doteq 0,076 \text{ M}, \end{aligned}$$

kde jsme znaménko $+$ zvolili tak, aby nebyla koncentrace atomů stříbra záporná. Výsledný vztah není v pořádku rozměrově, ale s tím jsme se smířili už v okamžiku, kdy jsme za koncentrace elektrod dosadili číselně jedničku, namísto abychom s nimi počítali obecně až do konce.

Jaroslav Herman
jardah@fykos.cz



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. Věříme 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 rovnice³ 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 vztažena 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.⁴ Boltzmannovo rozdělení udává, že pro danou částici je pravděpodobnost p , že bude mít energii E , dána jako⁵

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

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

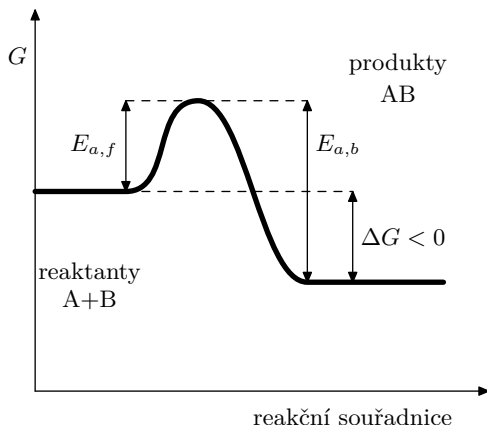
³Svante August Arrhenius byl švédský fyzik a chemik, jeden ze zakladatelů fyzikální chemie. V roce 1903 obdržel Nobelovu cenu za elektrolytickou teorii disociace.

⁴Tato rychlost jaksi průměruje velikosti rychlostí jednotlivých částic a popisuje kinetickou energii všech částic celého plynu.

⁵Tento 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 2: Závislost volné energie na reakční souřadnici s vyznačením aktivační bariéry jak pro dopředný, tak zpětný směr reakce.

Na obrázku 2 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 2 dále vidíme, že reaktanty mají vyšší Gibbsovu volnou energii G než produkty, ΔG 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 probíhá.

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 ΔG .

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.

Butlerova – 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 $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ 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 redukcí), 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.⁶ 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*

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

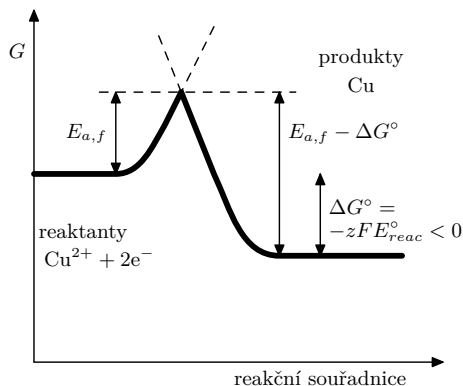
Proudová hustota je jednoduše podíl celkového proudu a plochy elektrody za uvažování homogenních povrchových koncentrací.

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_{reac}° . Tedy že celá situace je za standardních podmínek.

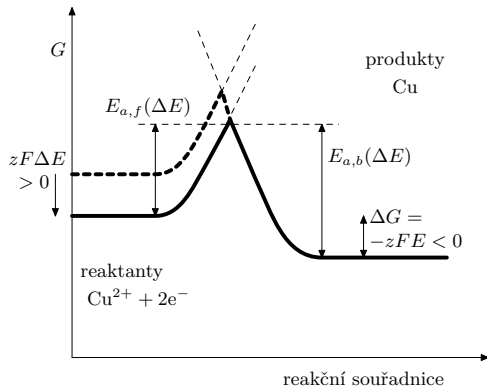
Uvažujme průběh volné energie takový, že podél reakční souřadnice v reaktantech je G konstantní, poté se lineárně zvedá, pak se začne ostře lineárně zmenšovat do doby, jakmile vytvoří energetickou bariéru, až je nakonec znovu konstantní u produktů (viz obrázek 3). Aktivační bariéra pro dopřednou reakci 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 *zvýšíme* napětí reakce na E , tedy o $\Delta E = E - E_{\text{reac}}^\circ > 0$. 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 4.

⁶Později uvidíme, že koncentrace u elektrod a v objemu roztoku se mohou lišit, proto je musíme uvažovat odděleně.



Obrázek 3: Uvažovaný tvar aktivační bariéry.



Obrázek 4: Posun Gibbovy 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 5 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 5. 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

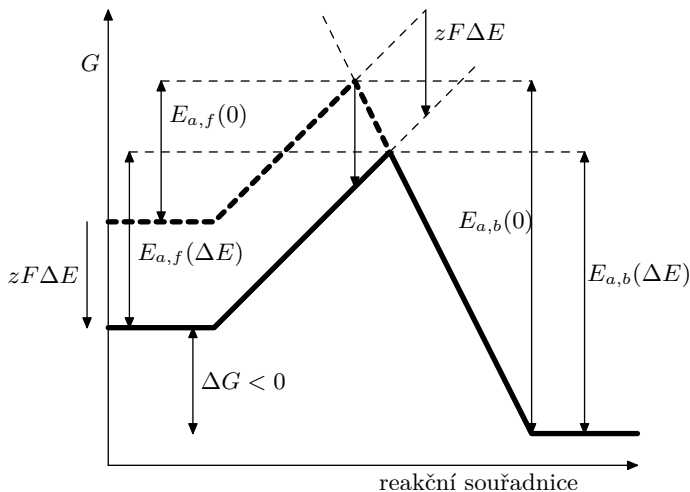
$$E_{a,f}(E) = E_{a,f}(0) + \alpha zF\Delta E, \quad E_{a,b}(E) = E_{a,b}(0) - (1 - \alpha) zF\Delta E,$$

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

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

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 5: Schematické zakreslení změny aktivačních energií, přiblížení obrázku 4.

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

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

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

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

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° je rychlostní konstanta reakce za standardních podmínek.

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

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

přičemž E je napětí reakce a E_{reac}° 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. Dosadíme do rovnice pro proudovou hustotu a dostáváme *Butlerova-Volmerovu rovnici* v jednom z jejích tvarů

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

kde tedy $\Delta E = E - E_{\text{reac}}^\circ$. Vidíme, že při $\Delta E > 0$ a $c_p^s = c_r^s$ 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^s a c_r^s . Při vysoké koncentraci reaktantů oproti produktům nebude pro záporný proud stačit ani kladné ΔE . Rovnice je pojmenována po anglickém Johnu Butlerovi a německém Maxi Volmerovi, oba byli fyzikální chemici.

Jak jinak může Butlerova-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 ΔE na tvar

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

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 .

Dosažením přepětí do Butlerovy-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

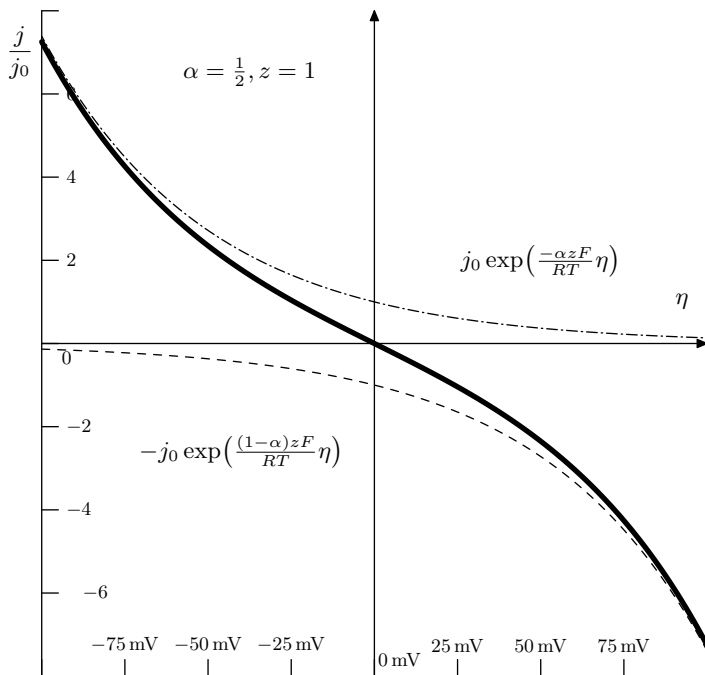
elektrolytu, bariéry E_a , teplotě i koeficientu α . V této rovnici vidíme, jak povrchové koncentrace reaktantů a produktů ovlivňují proud v obvodu. Pokud například vzniklé produkty brání přístupu nových reaktantů, povrchová koncentrace c_r^s klesne a reakce se začne zpomalovat. Dokonce může dojít i k takové situaci, kdy je reaktantů tak málo, že reakce může probíhat v opačném směru, než je přidané přepětí η .

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 6.



Obrázek 6: Závislost proudu na přepětí podle nejjednoduššího tvaru Butlerovy-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

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

proud tedy v okolí $E = E_{\text{reac}}$ klesá lineárně s přepětím. Můžeme proto v analogii s Ohmovým zákonem⁷ 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 preferované 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 η 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 odebírat vyšší proud, tak je to možné pouze za nižšího napětí!

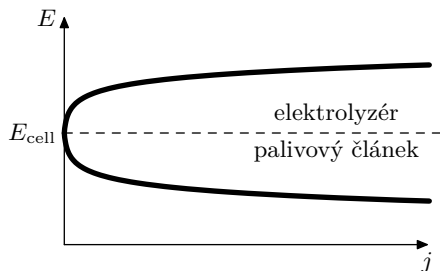
Na galvanické cele tedy se zvyšujícím se proudem klesá napětí. Jestliže výkon, který může zátěž ve vnějším obvodu spotřebovat, můžeme spočítat jako $P = UI$, tak dokud máme vysoké napětí kolem 1,10 V, tak máme nízký proud. Naopak pro vysoké proudy máme napětí jdoucí k nule. V obou případech je nízký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

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 $E_{\text{cell}} = -1,23 \text{ V}$, reakce tedy neprobíhá samovolně. Mezi elektrodami postupně zvyšujeme napětí. Při dosažení 1,23 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_{WE} je napětí mezi elektrodami. Indexem WE značíme, že se daná veličina týká elektrolyzéry vody (z angl. *water electrolyser*).

Příkon našeho elektrolyzéry je $E_{\text{WE}} I$. Necht 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 V. I kdybychom měli ideální palivový článek, který by dokázal vždy pracovat na napětí 1,23 V, tak by jeho výkon

⁷V tomto případě nám vychází odpor záporný, to je ale jen kvůli naší znaménkové konvenci, kdy za kladný směr reakce považujeme redukci.



Obrázek 7: Vztah mezi napětím a proudem pro elektrochemickou celu. Nad E_{cell} může fungovat jako elektrolytická cela, např. jako elektrolyzér vody. Naopak pod E_{cell} dostáváme napětí na galvanické cele (palivový článěk). V tomto příkladu uvažujeme dostatek reaktantů pro obě reakce. Zároveň proudovou hustotu bereme vždy v absolutní hodnotě. V bodě $j = 0$, $E = E_{\text{cell}}$ tak nastává ostrý zlom mezi dvěma lineárními konci křivek, jak plyne z Butlerovy-Volmerovy rovnice.

byl jen $I \cdot 1,23 \text{ V}$. Účinnost jednoho cyklu, tedy vyrobení vodíku v elektrolyzéru 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 elektrolyzéru. V palivovém článku proud roste s klesajícím napětím. Pokud je proud ze zařízení I při napětí E_{FC} , pak je výkon palivového článku $I E_{\text{FC}}$ 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 článěk (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 důležité⁸. 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 elektrolyzérů 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!

⁸Není 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.

Pokud si vzpomínáte, jak jsme v minulém díle definovali Gibbsovu volnou energii G pomocí entalpie, tak víte, že ΔG 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 zmiňovaných 1,23 V, ty jsou úměrné pouze ΔG . Musí se ještě dodávat teplo, aby produkty měly o ΔH větší energii. Toto teplo si může reakce brát z energetických ztrát při pohybu náboje.

Můžeme proto zavést *termoneutrální napětí* E_{TN} , které je potřeba k tomu, aby bylo potřebné teplo dodáno ztrátami elektrické energie. Pro elektrolyzu vodíku $E_{\text{TN}} \doteq 1,48 \text{ V}$. Při tomto napětí by žádné teplo vznikat nemělo. Pokud elektrolyzátor pracuje za vyššího napětí, tak vzniká přebytké 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_{cell} . Vždy se uvolní ve formě tepla. Pro vodík je však poměr

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

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 Butlerovy-Volmerově rovnici je totiž v exponentu závislost $1/T$. Snižuje se také napětí na cele kvůli definici Gibbsovy volné energie

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

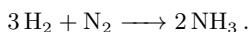
S rostoucí teplotou ΔG klesá, protože ΔH a ΔS se tolik nemění. Například při 80°C se napětí pro rozklad vody sníží z 1,23 V na 1,18 V.

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

Něco navíc – zpět k aktivací energii

Na konci tohoto seriálu se ještě vraťme na úplný začátek, kde jsme mluvili o aktivací energii pro reakci a o tom, jak její hodnota ovlivňuje rychlost reakce. Významnost tohoto faktu si ilustrujme 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 N_2 a 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 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 plynném 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 plynném stavu povrch opustí. 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 Butlerovu-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.



Pořadí řešitelů po II. 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/>.