

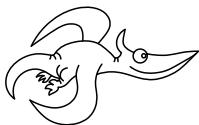
Úvodem

Milé řešitelky, milí řešitelé,

přišel čas na čtvrtou brožurku letošního ročníku FYKOSu. Najdete v ní zadání čtvrté série, kde se setkáte s přenosem signálu, válcovou Zemí i cestováním relativistickými rychlostmi. Problémová úloha se tentokrát zabývá separací látek ze směsi a v experimentu vás čeká měření syného úhlu.

Kromě samotného FYKOSu nezapomeňte ani na Fyziklání, které proběhne 14. února v PVA Letňany. Budeme se na Vás těšit a doufáme, že se setkáme v co nejvyšším počtu.

Organizátoři



Zadání IV. série

Termín odeslání: 23. 02. 2025 23.59

Úloha IV.1 ... pomalé spojení

3 body

Během pozorování dalekohledy na observatoři La Silla v Chile se často používá vzdálený přístup. Pokud změříme rychlost datového přenosu, obvykle dostaneme čas $t = 213$ ms pro cestu signálu z Prahy na observatoř a zpět. Jakým způsobem může být toto připojení realizované? Uvažujte přenos dat přes geostacionární telekomunikační družice nebo optickým kabelovým spojením.

Úloha IV.2 ... nudná Země

3 body

Dávno zapomenutí bohové se při koukání na Zemi náramně nudili, a tak se rozhodli, že změní její tvar z koule na válec, jehož osa otáčení prochází středem jeho podstavy a je na ni kolmá. Jaký bude poměr délky dne na nové Zemi ku původní délce dne? Považte, že to jsou sice bohové, ale rozhodně ne nějakí kouzelníci, a tak hmotnost, hustota i moment hybnosti válce zůstanou stejné jako hmotnost, hustota a moment hybnosti původní Země. Výška válce je rovna průměru původní Země.

Úloha IV.3 ... kulička ve stínu

5 bodů

Malá kulička se nachází v co největší vzdálenosti od Země tak, aby ji ještě celou pokrýval stín planety. Na jaké teplotě se kulička ustálí, pokud budeme Zemi považovat za dokonalé černé těleso o homogenní teplotě $T_z = 20^\circ\text{C}$? Zdroje světla jiné než Slunce zanedbejte a předpokládejte, že se paprsky světla šíří po přímkách, lom světla v atmosféře nebo relativistické jevy tedy neuvažujte.

Úloha IV.4 ... čas na zkoušku

7 bodů

Jarda se na svou zkoušku z STR připravuje na své chatě na jednom z Jupiterových měsíců. Nějak si nehlídal čas a najednou zjistil, že mu zkouška začíná už za dvě hodiny (čas má synchronizovaný s pozemským). Nasedl proto do své extrémně rychlé rakety a vydal se na cestu k Zemi, která je momentálně vzdálená 8 AU od jeho chaty. Po cestě se v raketě bude ještě učit. Jde mu to tam ovšem 1,5krát pomaleji než při čekání ve škole před zkouškou, protože se musí soustředit i na

řízení. Jak rychle musí letět, aby se toho stihl co nejvíce naučit? Loď se celou cestu pohybuje konstantní rychlostí. Čas na zrychlení a zpomalení zanedbejte.

Úloha IV.5 ... kuřák na zastávce

10 bodů

Jarda stojí na zastávce a čeká na tramvaj. Ta ale stále nepřijíždí, a proto se Jarda vydá rychlostí v k informační ceduli vzdálené d , aby se podíval na jízdní řád. Hned vedle cedule si ale někdo krátí čekání pokuřováním cigarety. Určete, kdy se Jarda dostane do takové vzdálenosti od kuřáka, že kouř ucítí. Koncentrace kouřových částic ve vzdálenosti $d_0 = 1$ m od kuřáka je c_0 . Jarda ho ucítí, jestliže u něj bude koncentrace kouřových částic c_0/N . Kuřáka považujte za sféricky symetrický zdroj smradu. Předpokládejte, že nefouká.

Úloha IV.P ... sítko

10 bodů

Navrhněte co nejvíce způsobů separace látek ze směsi a detailně popište fyzikální princip i experimentální postup u alespoň třech z nich (tak, aby každá rozepsaná možnost využívala jinou fyzikální/chemickou vlastnost látky).

Úloha IV.E ... antiduna

12 bodů

Najděte v kuchyni hladkou mouku a mák. Ověřte, jestli jejich synpý úhel závisí na výšce hromádky vytvořené sypaním. Dále změřte závislost synpého úhlu na hmotnostní koncentraci směsi hladké mouky a máku.

Úloha IV.S ... Elektrochemie 4 – kapacita a impedanční spektroskopie

 10 bodů

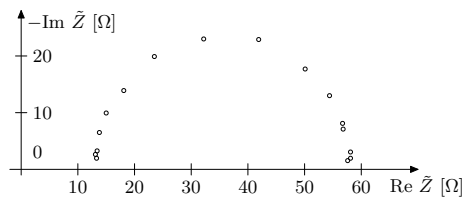
1. Geometrická plocha naší platinové elektrody je 4 cm^2 . Její povrch je ale členitý, takže jeho aktivní plocha může být vyšší. V experimentu jsme naměřili kapacitu celé elektrody $700\text{ }\mu\text{F}$. Jestliže vzdálenost adsorbovaných iontů v roztoku od povrchu platiny odhadneme na 1 nm , kolikrát větší je plocha aktivního povrchu ku geometrickému? Experiment probíhá ve vodě s $\varepsilon_r \doteq 80$. – 2 body

2. Nakreslete impedanční spektrum v Nyquistově grafu pro

- (a) rezistor $R = 23\text{ m}\Omega$,
- (b) kondenzátor s kapacitou $C = 0,5\text{ mF}$,
- (c) CPE s $Q = 0,3\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{s}^\alpha$ a $\alpha = 0,6$,

pro frekvence od $f_1 = 1\text{ kHz}$ do $f_2 = 10\text{ kHz}$. – 2 body

3. Z přiloženého spektra určete všechny parametry Randlesova obvodu. Jednotlivé body leží ve frekvenčním intervalu od 10 Hz do 10 kHz , kde jsou logaritmičky rozdělené a na jednu dekádu frekvencí připadá 5 bodů. – 3 body
4. Impedanční spektra jednoduché reakce popsatelné Randlesovým obvodem jsme naměřili při stejnosměrných proudech I uvedených v tabulce 1. Z fitování spekter jsme zjistili, že ohmický odpor byl pro všechna spektra $R_\Omega = 55\text{ }\Omega$. Odpor přenosu náboje R_{ct} má hodnoty uvedené níže v tabulce. Uvažujte, že měření probíhalo v Tafelově režimu. Určete

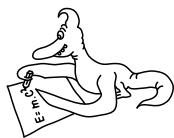


Obrázek 1: Naměřené spektrum.

parametr b v exponenciále v Tafelově rovnici tvaru $j = j_0 \exp(\eta/b)$, která byla odvozena ve třetím dílu seriálu. – 3 body

Tabulka 1: Hodnoty proudu a odporu.

měření	$\frac{I}{\text{mA}}$	$\frac{R_{\text{ct}}}{\Omega}$
1	0,13	208
2	0,24	99
3	0,57	45
4	1,11	22
5	2,04	14



Řešení III. série

Úloha III.1 ... líná řeka

3 body; průměr 2,41; řešilo 115 studentů

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 $0,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$? *Zásah, potopen!*

Označme počáteční rychlost řeky v_1 . Rychlost Jardova kamaráda je dána součtem jeho vlastní rychlosti v'_k a rychlosti řeky, tedy $v_k = v'_k + v_1$. Začneme měřit čas v momentě, kdy Jarda se svým lehátkem propluje do užší části řeky. Než se Jardův kamarád dostane k rozhraní s užším průřezem řeky, uplyne čas

$$t_1 = \frac{s_1}{v_k} = \frac{s_1}{v'_k + v_1} \doteq 2,31 \text{ s},$$

kde $s_1 = 3 \text{ m}$ je počáteční vzdálenost Jardy a jeho kamaráda. Ze zákona kontinuity plyne, že průtok oběma částmi řeky musí být za stejný čas stejný, což můžeme matematicky zapsat jako

$$S_1 v_1 = S_2 v_2.$$

Z toho pro rychlost v užší části řeky v_2 plyne

$$v_2 = \frac{S_1}{S_2} v_1.$$

Za čas t_1 ovšem řeka unese Jardu o vzdálenost

$$s_2 = t_1 v_2.$$

Tu bude nyní muset Jardův kamarád překonat. Můžeme uvažovat souřadnou soustavu spjatou s řekou, tedy takovou, vůči níž je Jarda v klidu a kamarád se pohybuje rychlostí v'_k . Čas, za který Jardův kamarád dráhu překoná, bude

$$t_2 = \frac{s_2}{v'_k} = \frac{S_1}{S_2} \frac{s_1 v_1}{(v'_k + v_1) v'_k} \doteq 4,92 \text{ s}.$$

Celkovým výsledkem je následně součet obou předchozích časů, tedy

$$t = t_1 + t_2 \doteq 7,23 \text{ s}.$$

Petr Sacher

petr.sacher@fykos.cz

Úloha III.2 ... Mišo nechce zemřít

3 body; průměr 2,52; řešilo 98 studentů

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.

Mišo našel v práci zářič.

^{90}Sr se podle rozpadové řady přeměňuje β -rozpadem na ^{90}Y , přičemž vyzáří energii $e_1 \approx 0,55$ MeV. ^{90}Y se pak následně přemění opět β -rozpadem na ^{90}Zr a vyzáří energii $e_2 \approx 2,28$ MeV. Protože máme všechny rozpady po přeměně ^{90}Sr považovat za okamžité, budeme počítat pouze s poločasem rozpadu ^{90}Sr , tedy $t_{1/2} \approx 29$ let, z čehož dostáváme rozpadovou konstantu $\lambda = \ln 2/t_{1/2} \approx 0,024$ (let) $^{-1}$. Energii E potřebnou k usmrcení Miša dostaneme ze vztahu

$$A = \frac{E}{m} \Rightarrow E = Am,$$

kde A je efektivní dávka na usmrcení Miša a m jeho hmotnost. Nyní již lehce zjistíme počet ΔN rozpadů, které vyzáří tuto energii

$$\Delta N = \frac{E}{e_1 + e_2} = \frac{Am}{e_1 + e_2}.$$

Dále potřebujeme zjistit, jakou bude mít zářič aktivitu R_1 v roce 2020, využijeme proto vzorce

$$R_1 = R_0 e^{-\lambda T} \doteq 1,7 \text{ mCi},$$

kde $T = 46$ let je doba, po kterou nás aktivita zajímá a R_0 je aktivita starého zářiče. Převodní vztah pro aktivitu R_1 a počet částic N_1 v roce 2020 je

$$R_1 = N_1 \lambda,$$

tedy pro N_1 platí

$$N_1 = \frac{R_0}{\lambda} e^{-\lambda T}.$$

Navíc $N_2 = N_1 - \Delta N$ je počet částic ve chvíli, když by Mišo umřel. Vyjdeme z rovnice

$$N_2 = N_1 e^{-\lambda t},$$

z čehož vyjádříme čas t , za jak dlouho by Mišo umřel

$$t = -\frac{\ln \frac{N_2}{N_1}}{\lambda} = -\frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{N_1 - \Delta N}{N_1} \right) = -\frac{1}{\lambda} \ln \left(1 - \frac{Am\lambda e^{\lambda T}}{(e_1 + e_2) R_0} \right) \doteq 2,7 \cdot 10^2 \text{ dní}.$$

Po dosazení nakonec dostaneme, že by Mišo umřel po zhruba 270 dnech ozařování zářičem.

Ivan Hudák
hudakivan@fykos.cz

David Škrob
david.skrob@fykos.cz

Úloha III.3 ... necoulombická

6 bodů; průměr 4,47; řešilo 74 studentů

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.

Pták Fykosák by měl za objev nové interakce dostat Nobelovu cenu.

Nejprve se zkusíme zamyslet, jestli úlohu nezvládneme vyřešit bez počítání integrálů či diferenciálních rovnic. I takové řešení si ale později ukážeme.

Řešení pomocí analogie

Jaké síly v přírodě známe? Například gravitační nebo elektrostatickou. Tam ale platí 3. Keplerův zákon, takže perioda nebo čas srážky závisí na počáteční vzdálenosti. Kdyby byla síla konstantní, z nějaké vzdálenosti r_1 by byl čas letu t_1 , ale z větší vzdálenosti r_2 by se hmotný bod za stejný čas přiblížil k předmětu pouze na vzdálenost $r_2 - r_1$. Co kdyby síla rostla lineárně se vzdáleností, jako je tomu u pružiny (neboli u harmonického oscilátoru)? Pružina po natažení začne kmitat s periodou T . A pozor, tato perioda nezávisí na natažení pružiny! Čas, kdy se pružina zkrátí do rovnovážné polohy, je nezávislý na amplitudě natažení. V našem řešení potřebujeme, aby se hmotný bod dostal k předmětu za čas, který je nezávislý na původní vzdálenosti. Můžeme si gratulovat – model harmonického oscilátoru přesně funguje pro řešení naší úlohy!

Označme r okamžitou vzdálenost mezi hmotným bodem a podivným předmětem a r_0 jako počáteční vzdálenost. Je zřejmé, že když pustíme hmotný bod z r_0 , má nulovou počáteční rychlost, zatímco maximální rychlost bude naopak v okamžiku $r = 0$. Situace je tedy analogická zkrácení pružiny z natažení do rovnovážné polohy. U předmětu na pružině dojde k překmitu na druhou stranu, zastavení, pohybu zpět k rovnovážné poloze a nakonec do výchozí polohy. Všechny čtyři části trvají stejně dlouho, a to jednu čtvrtinu periody. Cesta z amplitudy do rovnovážné polohy tedy trvá $T/4$, kde T je perioda.

Vztah pro periodu u harmonického oscilátoru je

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}},$$

kde m je hmotnost předmětu na pružině a k její tuhost, tedy jakou sílu potřebujeme na natahování pružiny. V našem případě známe $t = T/4$ a hmotnost m , potřebujeme tedy určit k . Dostaneme ji jako

$$t = \frac{\pi}{2}\sqrt{\frac{m}{k}} \Rightarrow k = \frac{\pi^2 m}{4t^2}.$$

U harmonického oscilátoru je závislost síly na vzdálenosti $F = -kx$, v našem případě pouze přepíšeme x na r , dosadíme za k a dostáváme

$$F(\mathbf{r}) = -\frac{\pi^2 m}{4t^2} \mathbf{r}.$$

Záporné znaménko značí vzájemné přitahování. Situaci jsme celou dobu řešili v 1D, ale úloha je sféricky symetrická, takže pracujeme s vektory.

Řešení výpočtem

Celé naše řešení zkusíme podpořit i výpočtem. Jak se ale ukáže, tento výpočet nebude úplně přímočarý a v jednu chvíli stejně budeme muset řešení „uhádnout“. V průběhu se ale pokusíme nastínit, proč jsou všechny zmíněné úpravy pro fyzika vlastně přirozené.

Začneme tím, že si vyjádříme čas, za který dojde ke srážce. Za tím účelem si označíme potenciální energii hmotného bodu vůči poli neznámé síly jako $V(r)$ a zapíšeme zákon zachování energie – ten má tvar

$$V(r_0) = V(r) + \frac{1}{2}mv^2.$$

Odsud můžeme vyjádřit rychlost v závislosti na vzdálenosti od předmětu jako

$$v(r) = -\sqrt{\frac{2}{m}(V(r_0) - V(r))},$$

kde před odmocninou volíme mínus, protože zatímco rychlost roste, vzdálenost od předmětu se zkracuje. Zmíňme, že aby toto mohlo platit, je nutné, aby potenciální energie směrem od neznámého předmětu rostla.

Čas, za který hmotný bod dorazí k předmětu, je potom

$$t = \int_{r_0}^0 \frac{1}{v(r)} dr = -\sqrt{\frac{m}{2}} \int_{r_0}^0 \frac{1}{\sqrt{V(r_0) - V(r)}} dr = \sqrt{\frac{m}{2}} \int_0^{r_0} \frac{1}{\sqrt{V(r_0) - V(r)}} dr. \quad (1)$$

Tento výraz bychom rádi zderivovali podle r_0 a položili rovný nule – tím bychom totiž dokázali, že čas je v závislosti na r_0 konstantní. Bohužel ale zjistíme, že tato derivace ve vší obecnosti neexistuje a situace proto není tak jednoduchá. Pokračujme tedy v úpravách.

Vytkneme $\sqrt{V(r_0)}$

$$t = \sqrt{\frac{m}{2V(r_0)}} \int_0^{r_0} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{V(r)}{V(r_0)}}} dr$$

a zavedeme substituci

$$\frac{V(r)}{V(r_0)} = \sin^2 x.$$

Pak

$$\frac{dV(r)}{dr} dr = V(r_0) 2 \sin x \cos x dx.$$

Dosadíme zpátky a máme

$$t = \sqrt{\frac{m}{2V(r_0)}} \int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{\frac{dV(r)}{dr} \cos x} V(r_0) 2 \sin x \cos x dx = \sqrt{2V(r_0)m} \int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{\frac{dV(r)}{dr}} \sin x dx.$$

Než budeme pokračovat, uvědomme si, že x závisí na r_0 , proto opět nemůžeme jen jednoduše derivovat. Musíme si také vyjasnit integrační meze. Pokud je rozdíl $V(r_0) - V(r)$ konečný, tedy v $r = 0$ potenciální energie nediverguje, můžeme položit $V(0) = 0$. Pak $x_1 = 0$. Pro $r = r_0$ je pak

$$\frac{V(r)}{V(r_0)} = 1 = \sin^2 x_2 \quad \Rightarrow \quad x_2 = \frac{\pi}{2}.$$

Integrujeme tedy výraz

$$t = \sqrt{2V(r_0)m} \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\frac{dV(r)}{dr}} \sin x \, dx.$$

Touto úpravou jsme zajistili, že zkoumaný integrál má konstantní meze. Nyní potřebujeme, aby byl jeho výsledek roven $d/\sqrt{V(r_0)}$ (kde d je konstanta nezávisající na r_0), aby nezáleželo na počáteční poloze. Vyzkoušíme proto snad nejjednodušší volbu – položíme

$$\frac{1}{\frac{dV(r)}{dr}} \sin x = \frac{c}{\sqrt{V(r_0)}}, \quad (2)$$

kde $c = 2d/\pi$ je konstanta nezávislá na poloze, která nám zaručí rovnost jednotek.

Za sinus dosadíme ze substituce $\sqrt{V(r)/V(r_0)} = \sin x$, takže máme

$$\frac{1}{\frac{dV(r)}{dr}} \sqrt{\frac{V(r)}{V(r_0)}} = \frac{c}{\sqrt{V(r_0)}},$$

což upravíme na

$$\sqrt{V(r)} = c \frac{dV(r)}{dr}.$$

Toto je jednoduchá diferenciální rovnice, stačí obě strany integrovat

$$r = 2c\sqrt{V(r)} + C,$$

kde $C = 0$, protože $V(0) = 0$. Konečně tedy dostáváme tvar

$$V(r) = \frac{r^2}{4c^2}$$

Potenciální energie je úměrná druhé mocnině vzdálenosti od předmětu, což odpovídá harmonickému oscilátoru!

Dále máme i $r = r_0 \sin x$. Můžeme tedy dosadit do vztahu pro čas

$$\begin{aligned} t &= \sqrt{\frac{2r_0^2 m}{4c^2}} \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\frac{dV(r)}{dr}} \sin x \, dx = \\ &= \sqrt{\frac{2r_0^2 m}{4c^2}} \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\frac{r}{2c^2}} \sin x \, dx = \\ &= \sqrt{\frac{2m}{4c^2}} \int_0^{\pi/2} 2c^2 \, dx = \sqrt{2mc^2} \frac{\pi}{2}. \end{aligned}$$

Pokud budeme chtít porovnat tento výsledek s výsledkem získaným dříve, srovnáme tvar potenciální energie s energií v harmonickém oscilátoru. Dostáváme

$$\frac{1}{2}kr^2 = \frac{1}{4c^2}r^2,$$

odkud můžeme vyjádřit c^2 jako

$$c^2 = \frac{1}{2k}$$

a dosadit do vztahu pro čas

$$t = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{m}{k}},$$

což je přesně výsledek, který dostáváme i z jednoduché úvahy. Tvar potenciální energie pole je tedy

$$V(r) = \frac{1}{2} \frac{\pi^2}{4} \frac{m}{t^2} r^2$$

a síla se pak chová dle závislosti

$$F = -\frac{dV(r)}{dr} = -\frac{\pi^2}{4} \frac{m}{t^2} r,$$

kde znaménko mínus odpovídá přitažlivé síle.

I matematicky jsme tedy dostali očekávaný výsledek – při řešení jsme ale učinili dva hlavní předpoklady a nemáme proto zaručeno, že jsme našli jediné řešení. Předpokladem, který nás eventuálně dovedl k řešení, byl vztah (2). Ač se mohlo v danou chvíli zdát rozumné něco takového předpokládat, nemáme matematicky dokázáno, že je to jediná možnost – integrandem mohlo být i něco úplně jiného, aby integrál vyšel stejně. Ještě předtím jsme také předpokládali, že můžeme bez újmy na obecnosti položit $V(0) = 0$. Zkusme se proto ještě v rychlosti podívat na případ, kdy potenciální energie v místě předmětu diverguje.

Položme $V(0) = -\infty$ a zvolme nyní $V(\infty) = 0$. V rovnici (1) z odmocniny vytkneme $-V(r)$ a dostáváme

$$t = \sqrt{\frac{m}{2}} \int_0^{r_0} \sqrt{-\frac{1}{V(r)}} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{V(r_0)}{V(r)}}} dr.$$

Znovu vyzkoušíme substituci, tentokrát

$$\frac{V(r_0)}{V(r)} = \sin^2 x,$$

pak

$$-\frac{V(r_0)}{V^2(r)} \frac{dV(r)}{dr} dr = 2 \sin x \cos x dx.$$

Dosadíme do integrálu a upravíme

$$\begin{aligned} t &= -\sqrt{\frac{m}{2}} \int_{x_1}^{x_2} V(r_0) \sqrt{\frac{-1}{V(r)}} \frac{1}{\sin x \frac{dV(r)}{dr}} 2 dx = -\sqrt{\frac{m}{2}} \int_{x_1}^{x_2} V(r_0) \sqrt{\frac{-\sin^2 x}{V(r_0)}} \frac{1}{\sin x \frac{dV(r)}{dr}} 2 dx = \\ &= -\sqrt{2m} \int_{x_1}^{x_2} V(r_0) \sqrt{\frac{-1}{V(r_0)}} \frac{1}{\frac{dV(r)}{dr}} dx = \sqrt{2m} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{-V(r_0)} \frac{1}{\frac{dV(r)}{dr}} dx. \end{aligned}$$

Integrujeme od $x_1 = 0$ do $x_2 = \pi/2$. Řešíme tedy podobný problém jako dříve. Zkusme proto opět položit

$$\sqrt{-V(r_0)} \frac{1}{\frac{dV(r)}{dr}} = c.$$

Úpravou dostaneme

$$\sqrt{-V(r_0)} = c \frac{dV(r)}{dr}.$$

Integrujeme a získáme

$$\sqrt{-V(r_0)}r = cV(r) + C.$$

Tato rovnice však nemůže splňovat podmínku $V(0) = -\infty$, z této části řešení tak tímto jednoduchým předpokladem nový výsledek nedostáváme – to ale neznamená, že žádné řešení neexistuje, pouze jej nelze najít takto snadno.

Jaroslav Herman
jardah@fykos.cz

Úloha III.4 ... forever Young

7 bodů; průměr 4,29; řešilo 66 studentů

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?

Marek soucítí s Mistrem.

Označme si vzdálenost dvouštěrbiny od stínítka jako x . Setkáme-li se s dvouštěrbinovým pokusem ve středoškolské fyzikální učebnici, většinou uvidíme vztah

$$\Delta y = \frac{x}{b} \lambda,$$

kde Δy značí vzdálenost mezi dvěma vedlejšími interferenčními maximy. Tento vztah ovšem platí pouze pro velké vzdálenosti, proto v našem řešení použít nejde – ponechme si tento vztah v paměti, na závěr si skutečně ověříme, že pro maximum m -tého řádu skutečně dostaneme rychlost

$$\tilde{v}_y = m \cdot \frac{v}{b} \lambda.$$

Abychom našli řešení úlohy pro blízké stínítko, zamysleme se nejprve nad geometrií celé situace. Interferenční maximum nastává právě když je dráhový rozdíl mezi dopadajícími paprsky roven celočíselnému násobku vlnové délky λ , pro maximum m -tého řádu se tedy bude jednat o rozdíl $m\lambda$. Když budeme měnit polohu stínítka a sledovat křivku, po které se body maxima m -tého řádu v prostoru pohybují, zjistíme, že se jedná o hyperbolu – z definice je totiž právě hyperbola množinou bodů, které mají od dvou ohnisek konstantní rozdíl vzdáleností. Odmysleme si proto na okamžik stínítko a zaměříme se na to, jak tato hyperbola vypadá.

Zavedme si takový souřadný systém, aby se štěrbin nacházely v bodech $[0, -b/2]$ a $[0, b/2]$. Nyní nás zajímá, jak bude vypadat hyperbola, jež je množinou bodů, které mají od jednotlivých štěrbin konstantní vzdálenost $m\lambda$. Z poznatků z geometrie kuželoseček víme, že hledáme hyperbolu s délkou hlavní poloosy (polovinou dráhového rozdílu) $m\lambda/2$ a excentricitou (vzdáleností ohnisek od středu) $b/2$, ta bude mít rovnici

$$\frac{4y^2}{m^2\lambda^2} - \frac{4x^2}{b^2 - m^2\lambda^2} = 1.$$

Nyní si můžeme uvědomit, co počítáme. Stínítko se vzdaluje rychlostí v ve směru vodorovné osy, můžeme proto psát, že tato rychlost je rovna časové derivaci $v = \frac{dx}{dt}$. Zkoumaná rychlost bodu maxima m -tého řádu pak bude rovna $v_y = \frac{dy}{dt}$, kde bod $[x, y]$ leží na naší hyperbole.

Pro určení v_y tedy můžeme zderivovat rovnici hyperboly podle času, přičemž x i y považujeme za závislé na čase (a derivujeme tedy vše jako složené funkce). Dostáváme

$$\frac{8y}{m^2\lambda^2} \frac{dy}{dt} - \frac{8x}{b^2 - m^2\lambda^2} \frac{dx}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad v_y = \frac{x}{y} \frac{m^2\lambda^2}{b^2 - m^2\lambda^2} v.$$

Z rovnice hyperboly ještě vyjádříme y

$$y = \pm \frac{m\lambda}{2} \sqrt{1 + \frac{4x^2}{b^2 - m^2\lambda^2}}.$$

Vyšly zde dvě hodnoty, protože v každém bodě x existují dva body interferenčního maxima. Z důvodu symetrie a pro jednoduchost stačí dále uvažovat jen kladnou hodnotu. Tento výsledek dosadíme do odvozeného vztahu pro v_y a upravme. Dostaneme vztah

$$v_y = \frac{2m\lambda x}{\sqrt{(b^2 - m^2\lambda^2 + 4x^2)(b^2 - m^2\lambda^2)}} v,$$

což je již výsledkem úlohy. Vidíme, že rychlost pohybu interferenčního maxima je závislá nejen na očekávaných parametrech, ale také na vzdálenosti od dvojštěrbiny.

Pro poněkud kompaktnější zápis můžeme zahrnout předpoklad, že platí $b \gg \lambda$ – ve skutečných situacích totiž bývá vlnová délka záření oproti vzdálenosti štěrbin zanedbatelná. V takovém případě můžeme použít aproximaci

$$\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{m^2\lambda^2}{b^2}}} \approx 1 + \frac{m^2\lambda^2}{2b^2} \approx 1,$$

díky čemuž dostaneme o něco jednodušší výsledek

$$v_y \approx \frac{2m\lambda x}{b\sqrt{b^2 + 4x^2}} v.$$

Nakonec, budeme-li navzdory předpokladům ze zadání uvažovat, že se dvouštěrbina nachází daleko a že platí $x \gg b \gg \lambda$, můžeme aproximovat

$$\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{b^2 - m^2\lambda^2}{4x^2}}} \approx 1 - \frac{b^2 - m^2\lambda^2}{8x^2} \approx 1,$$

díky čemuž máme

$$v_y \approx m \frac{v}{b} \lambda = \tilde{v}_y,$$

což odpovídá vztahu odvozenému „naivním“ přístupem na začátku.

Vojtěch David

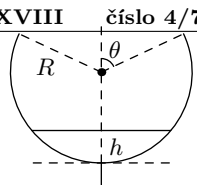
vojtech.david@fykos.cz

Úloha III.5 ... přípitek u protinožců

10 bodů; průměr 4,00; řešilo 43 studentů

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.

Radka musela čistit koberec.



Úvod

Hladina kapaliny v rotující nádobě bude taková, aby tečná rovina v každém bodě hladiny byla kolmá ke zrychlení působícímu na element kapaliny v tomto bodě. Na ten působí tíhové zrychlení g a odstředivé zrychlení o velikosti $a_o = \omega^2 r$. Označíme-li jako r vzdálenost od osy rotace a z výšku nad nějakou rovinou kolmou na osu rotace, můžeme pro směrnici tečny k hladině v daném bodě psát

$$\frac{dz}{dr} = \frac{a_o}{g} = \frac{\omega^2 r}{g}, \quad (3)$$

neboli

$$g \, dz = \omega^2 r \, dr.$$

Po zintegrování rovnice (3) zjistíme, že hladina kapaliny v nádobě má tvar rotačního paraboloidu s předpisem

$$z(r) = \frac{\omega^2 r^2}{2g} + C, \quad (4)$$

kde C je nějaká konstanta. Tu typicky zafixujeme na základě znalosti tvaru nádoby a množství kapaliny. Konkrétně budeme z měřit od místa pod převrácenou skleničkou, kde by kulová plocha stěny protнула osu z .

V případě skleničky popsané v zadání budeme hledat hodnotu ω takovou, aby stěnu rotující skleničky otočené vzhůru nohama hladina kapaliny protínala dvěma kružnicemi, z nichž jedna se bude shodovat s okrajem skleničky. Takto totiž najdeme nejmenší hodnotu ω takovou, aby se kapalina nevyhlila. Všimněme si, že pro úhel θ definovaný v zadání musíme nutně předpokládat $\theta \leq \pi/2$, jinak není možné protnout stěnu skleničky paraboloidem dle podmínek výše.

Při výpočtech bude výhodné používat bezrozměrné parametry $\rho = r/R$, $\zeta = z/R$, $\gamma = C/R$, $\chi = h/R$ a rotační parametr

$$\sigma = \frac{\omega^2 R}{g}.$$

Pomocí těchto proměnných můžeme rovnici (4) hladiny kapaliny v rotující nádobě přepsat jako

$$\zeta(\rho) = \frac{1}{2}\sigma\rho^2 + \gamma.$$

Objem v kapaliny ve skleničce můžeme bezrozměrně parametrizovat jako $\beta = v/R^3$.

Maximální výška kapaliny ve skleničce

Nejprve poznamenejme, že existuje maximální hodnota V objemu v kapaliny ve skleničce, pro kterou ještě existuje konečná hodnota úhlové rychlosti ω , aby se kapalina z převrácené skleničky nevyhlila. Tomuto objemu odpovídá jistá maximální hodnota H výšky h hladiny kapaliny nade

dnem skleničky ve stavu, kdy je v klidu a otočena dnem dolů. Objem V se rovná objemu $V(R, \theta)$ prstýnku, jehož vnitřní povrch je dán pláštěm válce o poloměru $R \sin \theta$ a výšce $2R \cos \theta$ a jehož vnější povrch je dán kulovou plochou o poloměru R . Na vnitřní válcový povrch prstýnku můžeme nahlížet jako na degenerovaný paraboloid, jehož tvar by hladina kapaliny zaujala při nekonečné úhlové rychlosti skleničky ω . Tento prstýnek vznikne tak, že od koule o poloměru R odečteme středový válec (o poloměru $R \sin \theta$ a výšce $2R \cos \theta$) a dvě kulové úseče (o poloměru $R \sin \theta$), které přiléhají na podstavy válce. Pro objem $V(R, \theta) \equiv \mathcal{B}(\theta)R^3$ tedy můžeme psát

$$\begin{aligned}\mathcal{B}(\theta) &= \mathcal{B}_{\text{koule}} - 2\mathcal{B}_{\text{kulová úseč}} - \mathcal{B}_{\text{válec}} \\ &= \frac{4}{3}\pi - \frac{2}{3}\pi(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 - 2\pi \sin^2 \theta \cos \theta \\ &= \frac{4}{3}\pi \cos^3 \theta.\end{aligned}$$

Pokud objem v překročí hodnotu $V(R, \theta)$, není možné kapalinu ve sklenici otočené dnem vzhůru udržet žádnou konečnou úhlovou rychlostí ω . Objem $v = \beta R^3$ kapaliny ve skleničce zároveň obecně spočítáme jako objem kulové úseče, tedy (v termínech parametru $\chi = h/R$)

$$\beta = \frac{\pi}{3}\chi^2(3 - \chi).$$

Maximální výška H v řeči bezrozměrného parametru $\mathcal{X} \equiv H/R$ tedy splňuje rovnici

$$\mathcal{X}^2(3 - \mathcal{X}) = 4 \cos^3 \theta. \quad (5)$$

V tomto bodě se zkusme nezaleknout faktu, že se jedná o kubickou rovnici, a pokusme se analyticky vyjádřit $\mathcal{X}$ jako funkci úhlu θ . Je možné si všimnout, že levou stranu rovnice (5) lze přepsat jako

$$\mathcal{X}^2(3 - \mathcal{X}) = (1 - \mathcal{X})^3 - 3(1 - \mathcal{X}) + 2.$$

Zavedeme-li proměnnou $x = (1 - \mathcal{X})/2$, dostaneme dosazením do (5) rovnici

$$4x^3 - 3x = 2 \cos^3 \theta - 1.$$

Pomohla nám tato substituce? Ano, tedy pokud si vzpomeneme na identitu

$$\cos 3\xi = 4 \cos^3 \xi - 3 \cos \xi$$

pro kosinus trojnásobného úhlu a zároveň si všimněme, že $2 \cos^3 \theta - 1 \in \langle -1, 1 \rangle$ pro $\theta \in \langle 0, \pi/2 \rangle$, což znamená, že úhlem ξ můžeme pokrýt všechny povolené hodnoty úhlu θ , a to dokonce trojnásobně. Identifikujeme-li $x = \cos \xi$, dostáváme 3 řešení

$$\mathcal{X}_k(\theta) = 1 - 2 \cos \left[\frac{1}{3} \arccos(2 \cos^3 \theta - 1) + \frac{2\pi k}{3} \right],$$

kde $k \in \{-1, 0, 1\}$. Nakonec se zamysleme, které z těchto tří řešení je fyzikální. Nejprve si uvědomíme, že lze očekávat $H = 2R$ pro $\theta = 0$, protože pro uzavřenou skleničku dokážeme udržet kapalinu i v případě maximálního naplnění. To nám vyloučí řešení dané indexem $k = 0$. Nao-pak vidíme, že musíme požadovat $H = 0$ pro $\theta = \pi/2$, protože tehdy nedokážeme udržet žádné množství kapaliny při jakékoliv úhlové rychlosti ω , což nám vylučuje i $k = 1$. Fyzikální řešení

je tedy dáno indexem $k = -1$. Pro maximální výšku kapaliny ve skleničce ve stavu dnem dolů tedy můžeme psát

$$H(\theta) = R \left\{ 1 - 2 \cos \left[\frac{1}{3} \arccos (2 \cos^3 \theta - 1) - \frac{2\pi}{3} \right] \right\}.$$

Pro $h > H(\theta)$ neexistuje úhlová rychlost ω , která by dokázala kapalinu ve skleničce otočené dnem vzhůru udržet.

Závislost ω na h a θ

V dalším případě budeme předpokládat $h \leq H(\theta)$. Jak jsme popsali v úvodním odstavci, vytíná hladina kapaliny na stěně rotující skleničky otočené dnem vzhůru dvě kružnice, z nichž jedna se shoduje s okrajem skleničky a je dána polárním úhlem θ . Označme jako $\psi > \theta$ polární úhel, který odpovídá druhé kružnici. Stejně jako v případě úhlu θ měříme úhel ψ ze středu kulové plochy skleničky od rotační osy mířící směrem dolů (viz obrázek 2). Protneme-li hladinu ve tvaru paraboloidu s kulovou plochou skleničky, dostáváme pro úhly θ a ψ rovnice

$$\frac{\sigma}{2} \sin^2 \theta + \gamma = 1 - \cos \theta, \quad (6)$$

$$\frac{\sigma}{2} \sin^2 \psi + \gamma = 1 - \cos \psi. \quad (7)$$

Pokusme se eliminovat γ a ψ . Odečtením rovnic (6) a (7) od sebe získáme podmínku

$$\frac{\sigma}{2} (\cos^2 \theta - \cos^2 \psi) = \cos \theta - \cos \psi.$$

Uvědomíme si, že pokud předpokládáme $\psi > \theta$, pak na intervalu $\langle 0, \pi \rangle$ platí $\cos \psi < \cos \theta$. Můžeme pak rozdílem kosinů rovnici vydělit a získáme výsledky

$$\cos \psi = \frac{2}{\sigma} - \cos \theta, \quad (8)$$

$$\gamma = 1 - \cos \theta - \frac{1}{2} \sigma \sin^2 \theta. \quad (9)$$

Dále se zaměříme na výpočet objemu kapaliny v rotující skleničce pro obecnou úhlovou rychlost ω . Tvar kapaliny je dán rotačním tělesem, které je omezeno povrchem paraboloidu a kulovou plochou skleničky. Pokud platí $\psi \leq \pi/2$, můžeme objem tohoto tělesa vyjádřit jako integrál rozdílu z -ových souřadnic bodů na povrchu paraboloidu a koule s vhodnou radiální mírou, kde meze tohoto integrálu jsou úhly θ a ψ . Pro názornost si integrál můžeme rozdělit na dvě části: první část β_1 je dána integrálem z polynomu a má význam objemu rotačního tělesa omezeného paraboloidem a rovinou $z = 0$. Dostaneme

$$\begin{aligned} \beta_1 &= 2\pi \int_{\sin \theta}^{\sin \psi} \rho \, d\rho \left(\frac{1}{2} \sigma \rho^2 + \gamma \right) \\ &= \frac{1}{4} \pi \sigma (\cos^2 \theta - \cos^2 \psi) (2 - \cos^2 \psi - \cos^2 \theta) + \pi \gamma (\cos^2 \theta - \cos^2 \psi). \end{aligned} \quad (10)$$

Od objemu (10) musíme odečíst objem β_2 rotačního tělesa omezeného kulovou plochou skleničky a rovinou $z = 0$, neboli

$$\beta_2 = 2\pi \int_{\sin \theta}^{\sin \psi} \rho \, d\rho \left(1 - \sqrt{1 - \rho^2} \right). \quad (11)$$

Jelikož stále předpokládáme, že $\theta \leq \pi/2$, $\psi \leq \pi/2$, můžeme integrál (11) vyhodnotit jako

$$\beta_2 = \pi(\cos^2 \theta - \cos^2 \psi) - \frac{2}{3}\pi(\cos^3 \theta - \cos^3 \psi).$$

Naopak pro $\psi > \pi/2$ musíme objem β počítat tak, že k cylindrickému integrálu připočteme objem $\mathcal{B}(\pi - \psi)$. Zároveň bude ale integrál (11) dán výrazem

$$\beta_2 = \pi(\cos^2 \theta - \cos^2 \psi) - \frac{2}{3}\pi(\cos^3 \theta - \cos^3 \psi) - \frac{4}{3}\pi \cos^3 \theta,$$

kde poslední člen je přesně roven $\mathcal{B}(\pi - \theta)$. Výraz pro celkový objem β pomocí θ , ψ a γ má tedy stejný tvar nezávisle na hodnotě ψ . Dosadíme-li navíc ze vztahů (8) a (9) za ψ a γ , můžeme β přepsat jako funkci θ a σ . Po několika algebraických úpravách dostáváme kompaktní výsledek

$$\beta = \beta_1 - \beta_2 = \frac{4}{3}\pi \left(\cos \theta - \frac{1}{\sigma} \right)^3.$$

Odtud můžeme vyjádřit rotační parametr σ skleničky jako funkci χ a θ . Pro $\theta \in \langle 0, \pi/2 \rangle$ a $h \in \langle 0, \mathcal{X}(\theta) \rangle$ dostáváme

$$\sigma(\theta, \chi) = \left\{ \cos \theta - \left[\frac{1}{4}\chi^2(3 - \chi) \right]^{\frac{1}{3}} \right\}^{-1}. \quad (12)$$

Vidíme, že pro $\chi = \mathcal{X}(\theta)$ skutečně dostáváme $\sigma = \infty$. Funkci danou vztahem (12) můžeme vizualizovat pomocí vrstevnic neboli křivek konstantní hodnoty ω . Výsledný graf vidíme na obrázku 3, kde modrá křivka odpovídá hodnotě $\omega = \infty$ a shoduje se tedy s grafem funkce $\mathcal{X}(\theta)$. Chceme-li, můžeme se rovněž vrátit k rozměrovým veličinám a vyjádřit úhlovou rychlost ω jako funkci h a θ

$$\omega(\theta, h) = \sqrt{g} \left\{ R \cos \theta - \left[\frac{1}{4}h^2(3R - h) \right]^{\frac{1}{3}} \right\}^{-\frac{1}{2}}.$$

Z grafu vidíme, že $\omega(\theta, h)$ je rostoucí ve všech povolených bodech (θ, h) v jakémkoliv směru, ve kterém θ i h rostou. To je ve shodě s intuicí, že přidáme-li do skleničky více tekutiny nebo pokud upilujeme kus jejího okraje, musíme se skleničkou o to více točit, aby se kapalina nevyhlila.

Radka Krížová

radka.krizova@fykos.cz

Úloha III.P ... chleba

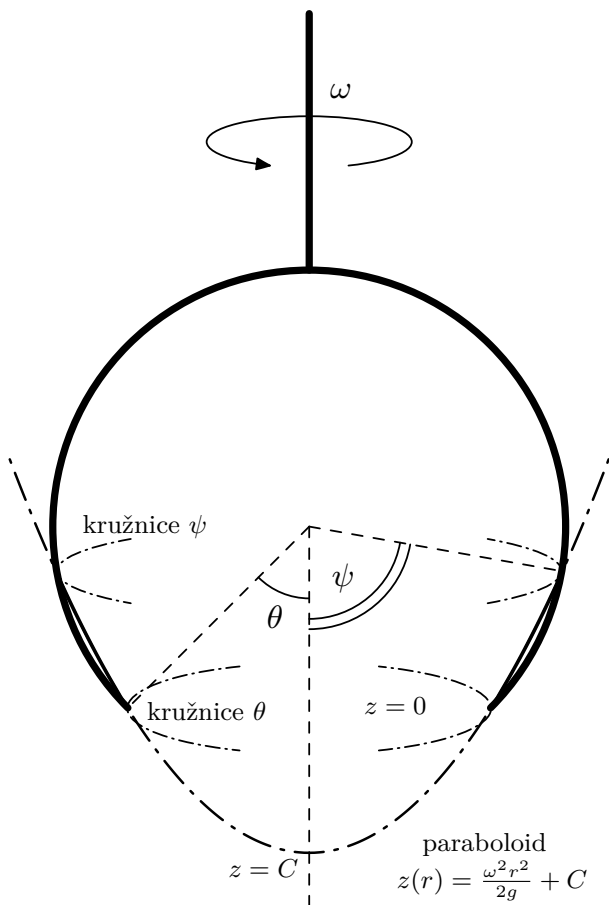
9 bodů; průměr 4,86; řešilo 49 studentů

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

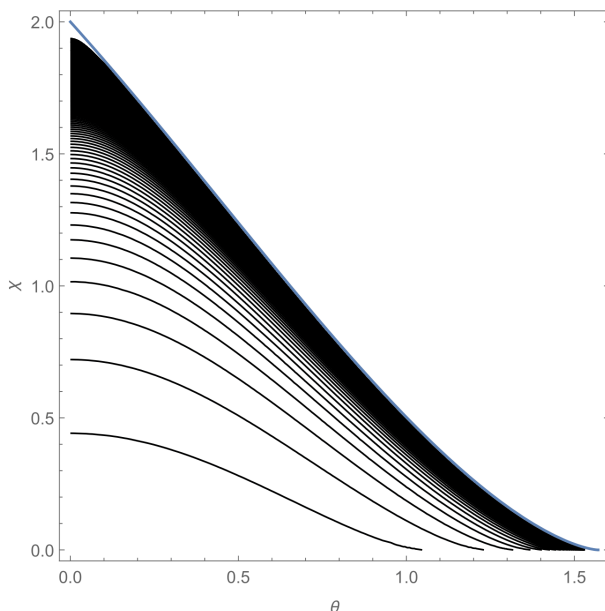
Úloha III.E ... se solí

12 bodů; průměr 8,84; řešilo 64 studentů

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



Obrázek 2: Schéma situace.



Obrázek 3: Graf závislosti dané vztahem (12).

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

10 bodů; průměr 4,61;

řešilo 38 studentů

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 $[H^+] = 1 \text{ M}$. 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 $t_{2 \text{ bar}} = 1,2 \text{ h}$. 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 $T_c = 40 \text{ °C}$. 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

Jarda si myslí, že 3. série by měla být nejtěžší.

Komentář k došlým řešením

V původním zadání 3. podúlohy nebyla specifikovaná teplota reakce vzniku vody a nebylo zadáno, k jaké teplotě se vztahují hodnoty ΔG_{100} a ΔH_{100} . Téměř všichni řešitelé porovnávali účinnost Carnotova stroje s reakcí vzniku vody při zadaných ΔG_{100} a ΔH_{100} , tedy při 100°C . Toto řešení jsme kvůli nejednoznačnosti zadání uznávali jako správné, tedy $T_h \doteq 3400 \text{ K}$.

V našem vzorovém řešení ale nyní uvažujeme také snížení účinnosti vlivem vztahu pro výpočet Gibbsovy volné energie z entalpie. Za nepřesné zadání se omlouváme.

Druhá podúloha byla zadána tak, abychom mohli pracovat se standardní vodíkovou elektrodou. Ta je definována pro tlak vodíku 1 bar, který ale u jedné z elektrod roste. Velikost tlaku tedy ovlivňuje koncentraci produktů a posouvá potenciál v Nernstově rovnici, takže rozdíl tlaků je nakonec kompenzován přiloženým napětím. Podobnou úvahou můžeme dospět k tomu, že v Butlerově-Volmerově rovnici máme použít místo koncentrací přímo tlak u jednotlivých elektrod. Někteří z řešitelů správně odhadli závislost tlaku v lahvi jako exponenciální, zdůvodnění Butlerovou-Volmerovou rovnicí ale chybělo.

Úloha 1

Výchozím se pro nás stane obrázek 4 v seriálu, který překreslíme i do našeho řešení. Uvažujeme nejprve situaci, kdy $\Delta E = 0$, pracujeme tedy za standardních podmínek. Aktivační energie pro dopřednou reakci nechť je $E_{a,f}(0)$, pro zpětnou je to $E_{a,f}(0) - \Delta G^\circ$ bez ohledu na to, jestli je reakce spontánní či nikoli.

Reakční souřadnici, ať už je její fyzikální smysl jakýkoli, označme jako x . Nechť pro $x < 0$ je G reaktantů rovno nule a od $x = 0$ začne lineárně růst podle zadání jako $G = s_f x$, dokud nedosáhne hodnoty $E_{a,f}(0)$. To nastane pro

$$x_1 = \frac{E_{a,f}(0)}{s_f}.$$

Poté začne G lineárně klesat, a to podle vztahu

$$G(x) = s_b (x - x_1) + E_{a,f}(0),$$

dokud nedosáhne hodnoty $-\Delta G^\circ$, kde je pak konstantní.

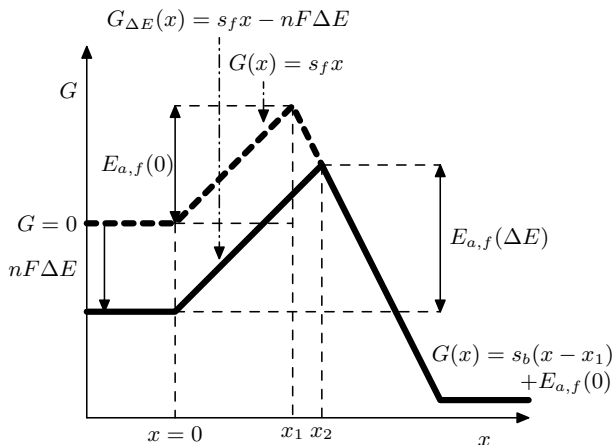
Nyní snížíme energii reaktantů o $nF\Delta E$ tak, jak jsme to udělali v seriálu. Růst G v oblasti energetické bariéry je nyní

$$G_{\Delta E}(x) = s_f x - nF\Delta E,$$

zatímco klesající část zůstává stejná. Průsečík, a tedy maximální hodnota G , se proto změnil. Souřadnice, kde je nyní nejvyšší bod energetické bariéry, je tak

$$s_f x_2 - nF\Delta E = s_b (x_2 - x_1) + E_{a,f}(0) \Rightarrow x_2 = \frac{E_{a,f}(0) + nF\Delta E - s_b x_1}{s_f - s_b}.$$

Vše je názorně vyobrazeno na obrázku 4.



Obrázek 4: Konkrétní závislosti volné energie na reakční souřadnici s vyznačením aktivační bariéry pro dopředný směr.

Výška dopředné energetické bariéry je tudíž

$$\begin{aligned} E_{a,f}(\Delta E) &= G_{\Delta E}(x_2) - G_{\Delta E}(0) = s_f x_2 - nF\Delta E - (-nF\Delta E) = s_f x_2 = \\ &= s_f \frac{E_{a,f}(0) + nF\Delta E - s_b x_1}{s_f - s_b} = \frac{(s_f - s_b) E_{a,f}(0) + s_f nF\Delta E}{s_f - s_b} \\ &= E_{a,f}(0) + \frac{s_f}{s_f - s_b} nF\Delta E. \end{aligned}$$

V seriálu jsme uvažovali výšku bariéry jako

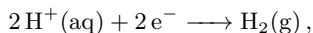
$$E_{a,f}(\Delta E) = E_{a,f}(0) + \alpha n F \Delta E,$$

takže srovnáním těchto dvou výrazů dostáváme hledaný vztah

$$\alpha = \frac{s_f}{s_f - s_b}.$$

Úloha 2

Na druhé kádince probíhá reakce



z roztoku bublá vodík do lahve. Na této elektrodě se redukuje vodík, takže se jedná o katodu. Na první elektrodě je reakce opačná, vodík z rezervoáru se rozkládá do vody ve formě iontů. Zde se vodík oxiduje a jedná se o anodu. Podle této rovnice budeme v celém dalším textu uvažovat $z = 2$.

Standardní redukční potenciál cely je

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{red}}(\text{katoda}) - E_{\text{red}}(\text{anoda}) = 0 \text{ V} - 0 \text{ V} = 0 \text{ V},$$

protože obě elektrody jsou z definice standardní vodíkové elektrody (za uvažovaných standardních podmínek). Toto není nic překvapivého, protože reaktantem a produktem je tatáž látka, H_2 .

Jakmile se ale na katodě vyloučí nějaký vodík, tlak v láhvi stoupne a přestaneme být ve standardních podmínkách. Změní se tedy napětí na cele, a to podle Nernstovy rovnice

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

kde Q je v našem případě

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

Koncentrace reaktantů (H_2 na anodě) je úměrná tlaku, který je $p_a = 1$ bar. Na katodě je situace podobná, zde tlak označíme jako p . Napětí na cele proto na tlaku v láhvi na katodě závisí podle Nernstovy rovnice jako

$$E_{\text{cell}} = -\frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{p}{p_a}\right).$$

Je tedy záporné při $p > p_a$, což znamená, že reakce neprobíhá spontánně tímto směrem a pro její chod je potřeba přiložit napětí. Toto napětí je totiž využité na vtlačování více a více vodíku do uzavřeného objemu, tedy na jeho stlačování. Je potřeba dodávat energii zvenčí. Pokud na celu přiložíme napětí $U = -25$ mV, které bude v absolutní hodnotě větší než $|E_{\text{cell}}|$, tak tlak poroste do doby, než bude platit

$$U = -\frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{p}{p_a}\right).$$

Maximální tlak při napětí U tak je

$$p_{\text{max}} = p_a \exp\left(-\frac{UzF}{RT}\right) \doteq 7 \text{ bar}.$$

Tolik k termodynamice. Protože se ale zajímáme o časovou závislost, je potřeba začít počítat kinetiku a zjistit, jaký v obvodu teče proud, tedy jak rychle se vodík vylučuje na katodě. Použijeme tedy Butler-Volmerovu rovnici, jen si musíme uvědomit, jaký její tvar si pro další výpočty půjčíme. Známe celkové napětí na cele U a standardní redukční potenciál $E_{\text{cell}}^{\circ} = 0$ V. To by mohlo poukazovat na první tvar Butler-Volmerovy rovnice. Přepětí $\eta = U - E_{\text{cell}}$ ovšem konstantní není, protože se potenciál na cele mění s tlakem, jak jsme si uvedli výše. Nemůžeme použít ani zavedený výměnný proud j_0 , který také závisí na koncentracích (tlacích).

Použijeme proto opravdu Butler-Volmerovu rovnici v základním tvaru

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

kde tedy $\Delta E = U - E_{\text{reac}}^{\circ} = U = -25$ mV.

Nalezený proud určuje, jak rychle se zvyšuje počet částic v lahvi na katodě, a tedy tlak uvnitř. Podle stavové rovnice ideálního plynu je počet částic N v prostoru o objemu V , teplotě T a tlaku p roven

$$N = \frac{pV}{kT}.$$

Koncentrace je pak jednoduše $c = p/(kT)$.

Změna tlaku za jednotku času proto je

$$\frac{dp}{dt} = \frac{kT}{V} \frac{dN}{dt} = \frac{kT}{V} \frac{I}{ze}.$$

Poslední rovnice plyne z počtu přenesených elektronů proudem I přes obvod, což je úměrné množství vyloučených molekul.

Použijeme jednoduchý vztah spojující proudovou hustotu j a proud I jako $I = jA$, kde A je plocha elektrody. Dosadíme z Butler-Volmerovy rovnice

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dt} &= \frac{kT}{V} \frac{AF}{e} k^\circ \left(c_r \exp\left(-\frac{\alpha zF}{RT} \Delta E\right) - c_p \exp\left(\frac{(1-\alpha) zF}{RT} \Delta E\right) \right) = \\ &= \frac{AF}{Ve} k^\circ \left(p_a \exp\left(-\frac{\alpha zF}{RT} \Delta E\right) - p \exp\left(\frac{(1-\alpha) zF}{RT} \Delta E\right) \right), \end{aligned}$$

kam jsme ve druhé části místo koncentrací dosadili tlaky. První člen na pravé straně je konstantní, neboť máme rezervoár tlaku. Druhý je úměrný tlaku na katodě. Pro časovou závislost proto musíme vyřešit tuto diferenciální rovnici.

Pro přehlednost zavedme konstanty

$$B_a = \frac{AF}{Ve} k^\circ p_a \exp\left(-\frac{\alpha zF}{RT} \Delta E\right), b_c = \frac{AF}{Ve} k^\circ \exp\left(\frac{(1-\alpha) zF}{RT} \Delta E\right).$$

Pak má naše diferenciální rovnice tvar

$$\frac{dp}{dt} = B_a - b_c p.$$

Budeme ji řešit separací proměnných. Jednoduchou úpravou dostaneme

$$\frac{dp}{B_a - b_c p} = dt,$$

kde obě strany budeme integrovat. Použijeme při tom substituci $x = B_a - b_c p$, $dx = -b_c dp$, což nám po dosazení změní tvar na

$$-\frac{1}{b_c} \frac{dx}{x} = dt.$$

Integrál z dx/x je tabulkový a jeho výsledek je $\ln x$. Po zpětné substituci za x máme

$$-\frac{1}{b_c} \ln(B_a - b_c p) = t + C_1,$$

kde C je integrační konstanta. Z rovnice budeme chtít vyjádřit závislost tlaku na čase. To vyjde po několika úpravách

$$p = \frac{1}{b_c} (B_a - C_2 \exp(-b_c t)),$$

V čase $t = 0$ je $p = p_a$, odkud dopočítáme konstantu C_2 jako

$$C_2 = B_a - p_a b_c.$$

Dosadíme zpět za konstanty B_a a b_c a máme

$$p = p_a \exp\left(-\frac{zF}{RT}\Delta E\right) \left(1 - \left(1 - \exp\left(\frac{zF}{RT}\Delta E\right)\right) \exp(-b_c t)\right),$$

Tlak tedy v závislosti na čase podle očekávání roste a limitně se blíží maximálnímu tlaku $p_{\max} = p_a \exp(-zF/(RT)\Delta E)$.

Jediné, co v této rovnici neznáme, je konstanta b_c . Najdeme ji ale z podmínky, že v čase $t_{2\text{ bar}}$ je tlak $p = p_2 = 2\text{ bar}$. Dosadíme tuto podmínku do naší závislosti a máme

$$b_c = \frac{1}{t_{2\text{ bar}}} \ln\left(\frac{1 - \exp\left(\frac{zF}{RT}\Delta E\right)}{1 - \frac{p_2}{p_{\max}}}\right).$$

Tady je výhodné si uvědomit, že stejný vztah dostaneme použitím dvojice $p_{90\%} = 0.9p_{\max}$ a $t_{90\%}$

$$b_c = \frac{1}{t_{90\%}} \ln\left(\frac{1 - \exp\left(\frac{zF}{RT}\Delta E\right)}{1 - \frac{p_{90\%}}{p_{\max}}}\right).$$

Porovnáním těchto dvou vztahů můžeme vyjádřit

$$t_{90\%} = t_{2\text{ bar}} \frac{\ln\left(\frac{1 - \exp\left(\frac{zF}{RT}\Delta E\right)}{1 - \frac{p_{90\%}}{p_{\max}}}\right)}{\ln\left(\frac{1 - \exp\left(\frac{zF}{RT}\Delta E\right)}{1 - \frac{p_2}{p_{\max}}}\right)}.$$

Do tohoto vztahu již stačí dosadit pouze $p_{90\%} = 0.9p_{\max}$ a dostáváme konečný výsledek

$$t_{90\%} = t_{2\text{ bar}} \frac{\ln\left(10\left(1 - \exp\left(\frac{zF}{RT}\Delta E\right)\right)\right)}{\ln\left(\frac{1 - \exp\left(\frac{zF}{RT}\Delta E\right)}{1 - \frac{p_2}{p_{\max}}}\right)} \doteq 14\text{ h},$$

který můžeme ještě přepsat do elegantního tvaru

$$t_{90\%} = t_{2\text{ bar}} \frac{\ln\left(\frac{p_{\max} - p_a}{p_{\max} - p_{90\%}}\right)}{\ln\left(\frac{p_{\max} - p_a}{p_{\max} - p_2}\right)}.$$

Dosazením jiného tlaku za $p_{90\%}$ bychom dostali čas pro tento jiný tlak.

Úloha 3

Pro Carnotův cyklus je účinnost daná známým vztahem

$$\eta_C = 1 - \frac{T_c}{T_h}.$$

Je vidět, že s rostoucí T_h tato účinnost roste. Porovnejme ji s poměrem ΔG a ΔH v naší reakci

$$\eta_{H_2} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T_h \Delta S}{\Delta H},$$

kde účinnost naopak klesá. V obou případech jde o účinnost, s jakou dokážeme získávat užitečnou práci z termodynamického systému.

Známe hodnoty $\Delta H_{100} = 248 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $\Delta G_{100} = 225 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ J při $T_{100} = 100^\circ\text{C}$. Abychom mohli najít ΔG pro všechny ostatní teploty, potřebujeme spočítat ΔS . To najdeme jako

$$\Delta S_{100} = \frac{\Delta H_{100} - \Delta G_{100}}{T_{100}} \doteq 0,048 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

Dostáváme

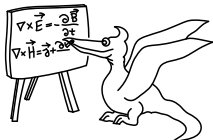
$$1 - \frac{T_c}{T_h} = \frac{\Delta H_{100} - T_h \Delta S_{100}}{\Delta H_{100}} \Rightarrow T_h = \sqrt{\frac{\Delta H_{100}}{\Delta S_{100}}} T_c.$$

Po dosazení za ΔS pak konečně můžeme vyjádřit hledanou teplotu

$$T_h = \sqrt{\frac{\Delta H_{100}}{\Delta H_{100} - \Delta G_{100}}} T_c T_{100} \doteq 1\,120 \text{ K} = 850^\circ\text{C}.$$

Za velmi vysokých teplot už je elektrochemická účinnost natolik nízká, že je výhodnější vodík používat jako palivo pro tepelný zdroj. Jedná se ale samozřejmě pouze o teoretický výpočet se zanedbáním, navíc by technická realizace takového zařízení mohla být složitá. Vyrobený vodík je proto lepší na vodu přeměňovat elektrochemicky za vzniku elektřiny.

Jaroslav Herman
jardah@fykos.cz



Seriál: Elektrochemie 4 – Kapacita a impedanční spektroskopie

V tomto dílu se setkáme s první experimentální metodou, díky které se můžeme dozvědět více o zkoumaném systému. Budeme si k tomu muset vysvětlit, jak se pracuje s obvody se střídavým proudem. Je to nutné kvůli tomu, že v obvodu s elektrochemickou celou se nevyskytují pouze rezistory, ale můžeme zde pozorovat i kapacitní jevy.

Elektrická dvojvrstva

V minulém díle jsme odvozovali Butlerovu-Volmerovu rovnici, která nám udává změnu proudu s napětím. Tento proud je stacionární, v ustáleném stavu, a reprezentuje rychlost, s jakou se reaktanty mění v produkty. Ne všechny elektrony, které naměříme v ampérmetru, se však účastní elektrochemické reakce.

Část náboje totiž nepřejde rozhraní mezi elektrodou a elektrolytem a zůstane na něm uvězněna. V kovu elektrody je to přebytek nebo nedostatek elektronů, v roztoku jsou u elektrody přiblížené ionty opačného znaménka. Vzniká tak situace analogická deskovému kondenzátoru. Ten se skládá ze dvou desek nabitých opačným nábojem. Vztah mezi napětím mezi deskami E a nábojem Q na nich je

$$Q = CE,$$

kde C je kapacita kondenzátoru, jeho primární vlastnost.

V případě elektrody je situace stejná. Jestliže je mezi elektrodou a elektrolytem napětí E , je počet nosičů náboje v okolí rozhraní dán předchozí rovnicí. Známe-li plochu elektrody, můžeme udat plošnou kapacitu, která udává vztah mezi plošnou hustotou náboje na rozhraní a napětím E .

Je ovšem model dvou rovinných desek dostatečně dobrou reprezentací toho, co se u elektrody děje? Elektrony se v kovu vzájemně odpuzují, takže se potřebují usídlit co nejvíce na jeho povrchu. Oproti atomům jsou to drobné částice, takže to zvládají v poslední atomové vrstvě struktury kovu. Tloušťka vrstvy, ve které najdeme přebytek (nebo nedostatek) elektronů v kovu, je velmi malá, v řádu 10^{-2} nm. Můžeme ji tedy myšlenkově sjednotit s povrchem.

V roztoku je situace ale složitější. Nositelé náboje jsou zde ionty, a to buď samotné atomy, nebo dokonce složité molekuly. Náboj se zde nedokáže uspořádat tak blízko rozhraní, jako je tomu v kovu. Pro popis této části dvojvrstvy bylo proto vymyšleno několik teorií.

Nejjednodušší z nich je *Helmholtzův model*. Jeho předpokladem je, že všechny ionty tvořící náboj dvojvrstvy jsou těsně přiblíženy k rozhraní a všude dále v roztoku je celková hustota náboje nulová, roztok je neutrální (viz obrázek 5).

Náboj je vázán na tyto ionty, takže jeho průměrná vzdálenost od rozhraní je r , kde r je poloměr iontů. Z analogie s deskovým kondenzátorem můžeme zapsat kapacitu dvojvrstvy jako

$$C = A \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{r},$$

kde A je plocha elektrody, ε_0 je permitivita vakua a ε_r je relativní permitivita roztoku. V tomto případě je kapacita velmi dobře definovaná, ale nezávisí jak na koncentraci náboje v roztoku, tak ani na napětí, což mnohdy neodpovídá výsledkům experimentu.

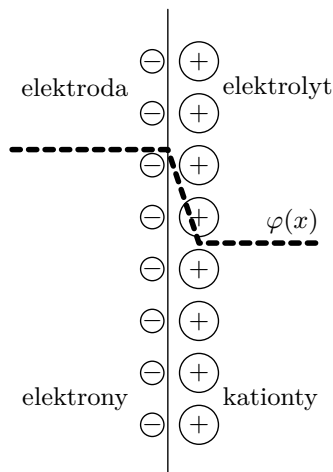
Je zřejmé, že předpoklady tohoto modelu tedy nejsou splněny. Koncentrace iontů s opačným nábojem, než je na elektrodě, se směrem do hloubi roztoku snižuje pozvolně, a nikoli skokově (obrázek 6). Vylepšení v tomto ohledu provedli Gouy a Chapman ve svém modelu. Dospěli k tomu, že potenciál $\varphi(x)$ se od elektrody směrem do roztoku exponenciálně snižuje (nebo zvyšuje) podle

$$\varphi(x) = \varphi(0) \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right),$$

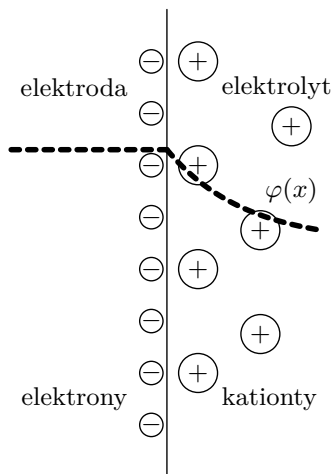
kde x je vzdálenost od elektrody. Parametr λ v exponentu se pak dá vyjádřit jako

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}{2n z_i^2 e^2}},$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta, T teplota, $z_i e$ náboj iontů a n je jejich koncentrace v roztoku. Parametr λ má rozměr délky a určuje charakteristickou vzdálenost, do které můžeme pozorovat jevy spojené s elektrickou dvojvrstvou. Čím větší je koncentrace iontů v roztoku n , tím více se jich dostane blíže k elektrodě a λ je nižší, takže šířka vrstvy u rozhraní je nižší. Pokud je ale koncentrace nízká, vliv náboje na elektrodě je odstíněn až po větší vzdálenosti od rozhraní. Pro n , které je rovno 1 M^1 , je ve vodním roztoku $\lambda \approx 0,3 \text{ nm}$, tedy řádově více než tloušťka náboje v kovu.



Obrázek 5: Helmholtzův model elektrické dvojvrstvy. Ionty se nachází jen v těsné blízkosti elektrody. Čárkovaně zobrazen průběh potenciálu.



Obrázek 6: Gouy-Chapmanův model. Koncentrace iontů pozvolně klesá se vzdáleností od elektrody.

¹Pozor, pro dosazení potřeba přepočítat do m^{-3} .

Kapacita podle tohoto modelu už závisí na napětí mezi elektrodou a elektrolytem. Ani tento model však dostatečně dobře nevysvětlil experimentální data. Další pokrok přišel se Sternovým modelem², který spojil oba předchozí – u elektrody je adsorbovaná vrstva iontů, jejich koncentrace se ale spojitě snižuje dále do objemu elektrolytu. Postupně se pak objevovaly další a komplexnější modely, které lépe vystihují podstatu konkrétních elektrochemických systémů. Pro vysvětlení příčiny kapacitních jevů na elektrodách a v celách nám však výše uvedený popis bude stačit. Obecně platí, že při rychlých změnách napětí pozorujeme výrazný nárůst proudu způsobený změnou náboje v elektrické dvojvrstvě. Tento proud ale nesouvisí s tím, který předpovídá Butlerova-Volmerova rovnice.

Elektrochemická impedanční spektroskopie

Doposud jsme se zabývali obecnými vlastnostmi elektrochemických systémů, a to spíše v teoretické rovině. Pro každou fyzikální teorii je ale potřeba najít způsob, jak ji měřením ověřit. Každá elektrochemická cela nebude charakterizována sadou jen elektrických parametrů, jako je reakční konstanta, výměnný proud nebo právě kapacita dvojvrstvy. Dostáváme se tedy k části letošního seriálu, kdy nakoukneme mezi různé experimentální a měřicí metody.

Jako první si zde zmíníme *elektrochemickou impedanční spektroskopii*. Naši celu obvykle provozujeme při stejnosměrném napětí a proudu. Zajímavé jevy ovšem můžeme pozorovat, jestliže k danému stejnosměrnému napětí přidáme střídavou složku s frekvencí f . Pak můžeme měřit *impedanci* naší zkoumané cely v závislosti právě na frekvenci, takže dostaneme *spektrum* datových bodů, ze kterého můžeme určit elektrické vlastnosti cely, například kapacitu dvojvrstvy.

Prvky v elektrických obvodech

Pojďme ale od základů. Naše cela je součástí elektrického obvodu, proto se zde chvíli zastavme u elektrických obvodů. Při jejich řešení nás obecně zajímá, jaký obvodem poteče proud, připojíme-li k němu napětí. Ve škole jste se již nejspíše setkali se základním prvkem elektrických obvodů, s rezistorem. Připomeňme, že pokud je na rezistoru o odporu R napětí U (pro začátek stejnosměrné), pak jím podle *Ohmova zákona* protéká proud

$$I = \frac{U}{R}.$$

Uvažujme nyní zdroj střídavého napětí o *frekvenci* f , které se v čase mění jako

$$U(t) = U_0 \cos \omega t,$$

kde $\omega = 2\pi f$ je *úhlová frekvence* daného zdroje a je pouze násobkem frekvence. Pro frekvenci a *periodu* kmitů T platí vztah

$$f = \frac{1}{T}.$$

²Vraťme se zde na chvíli ke všem zmíněným osobnostem. Hermann von Helmholtz byl německý fyzik, který se v 19. století zabýval termodynamikou, hydrodynamikou, ale např. i fyzikou lidského vidění.

Louis Georges Gouy byl francouzský fyzik, který se kromě elektrochemie věnoval i optice.

David Leonard Chapman byl anglický fyzikální chemik, který přispěl svými objevy k teorii o explozích v plynech.

A konečně, německo-americký fyzik Otto Stern získal v roce 1943 (po více než 80 nominacích) Nobelovu cenu za objevení magnetického momentu protonu a vývoj molekulárních svazků. Známější je však pro provedení Sternova-Gerlachova experimentu, který dokázal kvantování momentu hybnosti částic.

V rozvodech v našich domácnostech je střídavé napětí o frekvenci $f = 50$ Hz, jedna perioda (časový úsek, kdy se napětí vrátí do stejného stavu) tak za jednu sekundu proběhne padesátkrát, a trvá tedy $T = 0,02$ s.

Pokud k rezistoru připojíme zdroj střídavého napětí, tvar Ohmova zákona se nezmění. Proud bude měnit svůj směr se stejnou frekvencí jako napětí a jeho časová závislost bude

$$I = I_0 \cos \omega t = \frac{U_0}{R} \cos \omega t.$$

Zajímavější věci se začnou dít, připojíme-li ke střídavému napětí jiný prvek, například kondenzátor. Jaký bude nyní vztah mezi napětím a proudem? Z definice kondenzátoru je známý vztah mezi nábojem na jeho deskách Q , kapacitou C a napětím mezi deskami U

$$Q = CU.$$

Proud, jak víme, je průchod náboje vodičem za jednotku času. Pokud máme na kondenzátoru konstantní napětí, je i náboj na jeho deskách konstantní a obvodem neteče proud. Jestliže ale přiložíme střídavé napětí, mění se náboj na kondenzátoru a obvodem teče proud

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(CU)}{dt} = C \frac{dU}{dt} = U_0 C \omega \sin \omega t.$$

Změnu náboje za jednotku času jsme vyjádřili pomocí operátoru *derivative*. Ta z funkce *kosinus* v časové závislosti napětí udělala funkci *sinus* v závislosti proudu na čase. Je tedy evidentní, že proud a napětí nejsou v obvodu *ve fázi*, nejsou jen úměrné jejich velikosti, ale jsou v čase posunuté o čtvrt periody. Když je v maximu napětí, je nulový proud, když je v maximu proud, je nulové napětí.

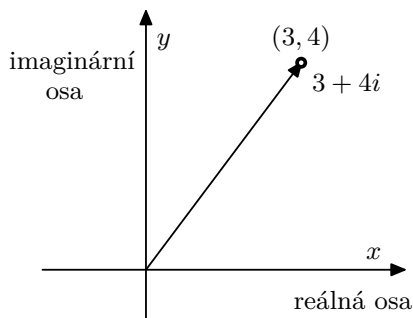
Pro vztah mezi napětím a proudem ve střídavých obvodech existuje velmi elegantní zápis pomocí *komplexních čísel*. Pokud ještě neznáte komplexní čísla, nebo si je chcete osvěžit, uděláme zde krátkou odbočku.³ Všichni známe *reálná čísla*, která jsou reprezentovaná bodem na reálné ose. Co když ale chceme popsat body ležící někde v rovině? Když umíme popsat bod na ose reálným číslem, zkusíme přidat do roviny druhou osu a bod kdekoli v rovině popíšeme pomocí jeho kolmých průmětů na obě osy. K popisu souřadnice bodu potřebujeme dvě čísla, neboli *vektor*. Každému bodu tak můžeme přiřadit jeho souřadnici, např. $(3, 4)$.

Nyní jednu osu, např. x , pojmenujeme slovem *reálná*, a tu druhou *imaginární*. Pak místo vektorem můžeme popisovat polohu bodu v této *komplexní rovině* také dvojicí čísel, ale uspořádanou do komplexního čísla. Náš bod s vektorem $(3, 4)$ nyní zapíšeme jako $3 + 4i$, kde písmeno i píšeme vždy k imaginární souřadnici. Tato situace je na obrázku 7.

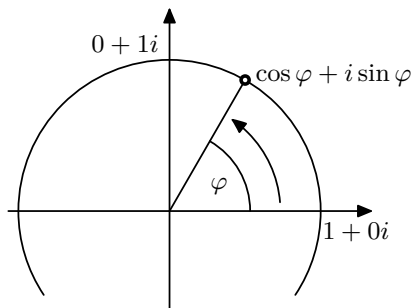
Důležitá je pro nás *velikost* komplexního čísla, což je stejné jako vzdálenost bodu v komplexní rovině od jejího středu. Pro komplexní číslo $a + ib$ ji určíme jako $a^2 + b^2$. Ještě si musíme ukázat, co vlastně znamená symbol i . Platí pro něj v reálných číslech kacířské pravidlo, a to

$$i \cdot i = i^2 = -1,$$

³Komu by tato část seriálu nestačila, najde rozšiřující a doplňující informace např. zde <http://fyzikalniolympiada.cz/texty/stpr1.pdf>



Obrázek 7: Poloha bodu zapsaná pomocí vektoru a komplexního čísla.



Obrázek 8: Jednotková kružnice v komplexní rovině a zápis pozice bodu na ní.

tedy že jeho kvadrát je roven mínus jedné. Proto je pro toto číslo zaveden speciální symbol. Komplexní čísla můžeme sčítat, odčítat, násobit, dělit a vůbec s nimi provádět všechny klasické matematické operace⁴

$$(a + bi) + (c + di) = (a + c) + (b + d)i,$$

$$(a + bi) \cdot (c + di) = ac + (ad + cb)i + bdi^2 = (ac - bd) + (ad + cb)i,$$

$$\frac{a + bi}{c + di} = \frac{a + bi}{c + di} \cdot \frac{c - di}{c - di} = \frac{1}{c^2 + d^2} \cdot (a + bi)(c - di).$$

Představme si v komplexní rovině *jednotkovou kružnici*, tedy kružnici s poloměrem 1 a se středem v počátku souřadnic. Uvažujme bod na ní. Jeho polohu můžeme popsat jediným parametrem, a to úhlem φ , který měříme od reálné osy směrem do kladných hodnot imaginární osy. Komplexní číslo, jehož velikost je rovna 1, tedy leží na této jednotkové kružnici a můžeme ho pomocí tohoto úhlu zapsat jako $\cos \varphi + i \sin \varphi$, protože jeho průměty na reálnou a imaginární osu jsou právě $\cos \varphi$ a $\sin \varphi$ (obrázek 8).

Věřte, že existuje ještě jiný zápis pro takové komplexní číslo. Bez důkazu zde uvedeme, že platí

$$\cos \varphi + i \sin \varphi = e^{i\varphi},$$

kde e je Eulerovo číslo.

Nyní se vraťme k popisu střídavého napětí. Celou předchozí rovnici vynásobme U_0 , takže poloměr naší jednotkové kružnice změňme na U_0 , a provedme substituci $\varphi = \omega t$. Dostáváme

$$U_0 e^{i\omega t} = U_0 \cos \omega t + i U_0 \sin \omega t.$$

Pro reálnou složku výrazu $U_0 e^{i\omega t}$ tak platí

$$\operatorname{Re}(U_0 e^{i\omega t}) = U_0 \cos \omega t = U(t),$$

⁴Náš seriál se této části matematiky bohužel dopodrobna věnovat nemůže. Pokud vám tato matematická vsuvka nestačí, můžete navštívit např. <https://www.matweb.cz/komplexni-cisla/>, nebo jiné zdroje.

což je střídavé napětí tak, jak jsme jej zavedli o několik odstavců výše. Napětí tedy můžeme popsat pomocí komplexního čísla $\tilde{U}(t) = U_0 e^{i\omega t}$, ale kdykoliv pomocí jeho reálné složky můžeme vytáhnout jeho aktuální hodnotu. Můžeme si to představit tak, že komplexní napětí $\tilde{U}(t)$ obíhá po kružnici s poloměrem U_0 s úhlovou rychlostí ω , přičemž jeho průmět na reálnou osu je roven opravdové hodnotě v čase t .

Už se pomalu dostaneme k tomu, k čemu je toto všechno ve střídavých obvodech dobré. Vratme se k rovnici pro proud v kondenzátoru $I = U_0 C \omega \sin \omega t$. Zde nemůžeme na pravou stranu psát reálnou složku komplexního napětí, protože zde vystupuje funkce sinus, a ne kosinus. Pokud ale výraz $\tilde{U}(t)$ vynásobíme hodnotou $-i$, pak dostáváme

$$-i\tilde{U}(t) = -iU_0 e^{i\omega t} = U_0 \sin \omega t - iU_0 \cos \omega t,$$

kde jsme využili $-i \cdot i = 1$. Reálná část z $-iU_0 e^{i\omega t}$ je $U_0 \sin \omega t$, což je přesně to, co pro popis proudu v kondenzátoru potřebujeme.

Zavedme po vzoru komplexního napětí také komplexní proud $\tilde{I}(t)$, jehož reálná část bude opět reprezentovat okamžitou hodnotu proudu. Pak můžeme elegantně zapsat

$$\tilde{I}(t) = iC\omega\tilde{U}(t).$$

Aplikujeme-li na obě strany reálnou část komplexních čísel, dostáváme přesně rovnici pro proud v kondenzátoru.

Nejdůležitější je však to, že v tomto zápisu platí přímá úměra mezi proudem a napětím, stejně jako je tomu v případě Ohmova zákona. Poměr komplexního napětí a proudu je pro kondenzátor

$$\frac{\tilde{U}(t)}{\tilde{I}(t)} = \frac{1}{iC\omega} = \tilde{Z}_C.$$

Vidíme, že výraz na pravé straně je nezávislý na čase a má jednotku odporu, Ω . Jedná se tedy o komplexní odpor, jemuž říkáme *impedance*. Impedance pro kondenzátor je tedy

$$\tilde{Z}_C = \frac{1}{iC\omega} = \frac{-i}{C\omega}.$$

Pro výše zmíněný rezistor je impedance reálné číslo, a to

$$\tilde{Z}_R = R.$$

Posledním prvkem, se kterým se často při řešení komplexních obvodů setkáváme, je *cívka*. Její charakteristickou vlastností je *indukčnost* L . Pro její impedanci platí

$$\tilde{Z}_L = iL\omega.$$

Pokud máme sériově zapojené tyto prvky, pak je celková impedance daná součtem impedancí jednotlivých prvků, tedy přesně jako u rezistorů při stejnosměrném napětí

$$\tilde{Z} = \tilde{Z}_1 + \tilde{Z}_2 + \dots \quad (13)$$

Pokud jsou prvky zapojeny paralelně, je celková impedance takto zapojených prvků daná jako převrácená hodnota součtu převrácených hodnot impedancí jednotlivých prvků, tedy

$$\tilde{Z} = \left(\frac{1}{\tilde{Z}_1} + \frac{1}{\tilde{Z}_2} + \dots \right)^{-1}. \quad (14)$$

Opět je to stejné pravidlo jako pro samotné odpory. Pomocí těchto pravidel tedy dokážeme stanovit, jak v závislosti na napětí probíhá v obvodu proud. Stačí najít komplexní impedanci celého obvodu a vydělit jí komplexní napětí

$$\frac{\tilde{U}(t)}{\tilde{Z}} = \tilde{I}(t). \quad (15)$$

Impedanční spektra

Po této dlouhé matematicko-fyzikální vsuvce se konečně vrátíme k impedanční spektroskopii. Již tedy víme, co je to impedance – je to komplexní odpor obvodu. V našem případě si pro názornost představme elektrolytickou celu. K ní připojíme zdroj střídavého napětí o frekvenci f . Změříme proudovou odezvu a pomocí vztahu 15 spočítáme impedanci celé cely. Jak jsme si ale mohli všimnout, impedance kondenzátoru a cívky závisí na frekvenci. Pokud tedy celé měření provedeme pro jinou frekvenci, dostaneme jinou hodnotu impedance. V impedanční spektroskopii měříme impedanci třeba pro několik desítek různých frekvencí v řádech od mHz do MHz, tedy pro velkou část frekvenčního spektra. Proto se této metodě obecně říká *impedanční spektroskopie*.

Naměřené komplexní impedance si můžeme zobrazit v komplexní rovině, protože jsou to komplexní čísla a každé má svou reálnou a imaginární část. Tyto body utvoří nějaký tvar, a to v závislosti na použitém obvodu, ve kterém měříme. Naším cílem je charakterizovat vlastnosti měřené cely, např. její odpor nebo kapacitu dvojvrstvy. Tvar impedančního spektra na těchto parametrech závisí. Pokud jej proložíme vhodnou křivkou, tedy provedeme tzv. *fitování*, můžeme tyto parametry najít.

Jak ale určit správný tvar křivky? Pro naši celu musíme vymyslet vhodný *model*, který bude vystihovat její elektrické vlastnosti. Uvažujme elektrodu v roztoku, na které bude probíhat chemická reakce. Náboj tak musí přejít do elektrody, zde vykonat chemickou reakci a pokračovat roztokem ke druhé elektrodě. Při pohybu ve všech těchto prostředích je mu však kladen elektrický odpor, který musí překonávat. V modelu naší cely tedy určitě bude rezistor, který tento odpor bude reprezentovat.

Rozlišujeme zde dokonce dva druhy odporu. Jednak je to klasický odpor, který musí náboj překovávat při pohybu v prostředí, ať už v drátu nebo v roztoku. Tento budeme označovat slovem *ohmický*. Druhý je odpor při přenosu náboje přes rozhraní elektrody, který je způsoben chemickou reakcí. Tomuto odporu budeme říkat *odpor přenosu náboje* (z ang. *charge transfer resistance*) a je fyzikálně odlišný od ohmického.

Jak jsme uvedli, náboje tekoucí přes naši celu musí překonat oba dva druhy odporu. Každý budeme v našem modelu reprezentovat rezistorem. Máme tedy dva rezistory v sérii za sebou. Ohmický bude mít odpor R_Ω a odpor přenosu náboje budeme značit R_{ct} . Při střídavém napětí se ale uplatní také kapacitní vlastnosti elektrické dvojvrstvy na povrchu elektrody, které bychom v našem modelu také neměli opomenout. Při přechodu mezi elektrodou a roztokem buď proběhne reakce, nebo se náboj usadí na rozhraní. Tyto dva procesy probíhají paralelně, k rezistoru, který reprezentuje odpor přenosu náboje, tedy paralelně v našem modelu připojíme kondenzátor s kapacitou elektrické dvojvrstvy C_{dl} . Schéma obvodu je na obrázku 9.

Toto je jedna z nejjednodušších reprezentací elektrody ve střídavém obvodu, vysloužila si proto své vlastní označení jako *Randlesův obvod*. Jaký bychom tedy očekávali tvar impedanč-

ního spektra? Musíme spočítat celkovou impedanci celého obvodu. Impedance paralelní části je podle výše zmíněného pravidla 14

$$\tilde{Z}_{\text{par}} = \left(\frac{1}{R_{\text{ct}}} + iC\omega \right)^{-1} = \frac{R_{\text{ct}}}{1 + iC\omega R_{\text{ct}}}.$$

Celkovou impedanci pak dostaneme přičtením sériově zapojeného rezistoru o odporu R_{Ω} podle pravidla 13

$$\tilde{Z}_{\text{Ran}} = R_{\Omega} + \frac{R_{\text{ct}}}{1 + iC\omega R_{\text{ct}}}. \quad (16)$$

Jak vypadá impedanční spektrum v závislosti na frekvenci v komplexní rovině? Pro frekvenci $\omega = 0$, tedy při stejnosměrném napětí, je celková impedance $\tilde{Z}_{\text{Ran}}(\omega = 0) = R_{\Omega} + R_{\text{ct}}$, což souhlasí s tím, že jsme tvrdili, že náboj musí překonávat oba dva druhy odporu. Při nekonečné frekvenci klesne impedance kondenzátoru na nulu a celková impedance je jen $\tilde{Z}_{\text{Ran}}(\omega \rightarrow \infty) = R_{\Omega}$. Tyto hodnoty impedance pro celý obvod jsou reálné. Pokud je ale nějaká frekvence mezi těmito krajními hodnotami, má impedance obvodu i složku imaginární.

Rovnou prozradíme, že závislost komplexní impedance tohoto obvodu na frekvenci tvoří v komplexní rovině body na půlkružnici o poloměru $R_{\text{ct}}/2$ se středem v bodě $R_{\Omega} + R_{\text{ct}}/2$. Pokusme se tento elegantní výsledek dokázat.

Upravujeme vztah pro impedanci Randlesova obvodu podle předpokladu o středu půlkružnice

$$\begin{aligned} \tilde{Z}_{\text{Ran}} &= R_{\Omega} + \frac{R_{\text{ct}}}{2} + \frac{R_{\text{ct}}}{1 + iC\omega R_{\text{ct}}} - \frac{R_{\text{ct}}}{2} = R_{\Omega} + \frac{R_{\text{ct}}}{2} + \frac{R_{\text{ct}}}{1 + iC\omega R_{\text{ct}}} \frac{1 - iC\omega R_{\text{ct}}}{1 - iC\omega R_{\text{ct}}} - \frac{R_{\text{ct}}}{2} = \\ &= R_{\Omega} + \frac{R_{\text{ct}}}{2} + \frac{1}{1 + C^2\omega^2 R_{\text{ct}}^2} \left(R_{\text{ct}} - iC\omega R_{\text{ct}}^2 - (1 + C^2\omega^2 R_{\text{ct}}^2) \frac{R_{\text{ct}}}{2} \right) = \\ &= R_{\Omega} + \frac{R_{\text{ct}}}{2} + \frac{R_{\text{ct}}}{2} \frac{1}{1 + C^2\omega^2 R_{\text{ct}}^2} (1 - C^2\omega^2 R_{\text{ct}}^2 - 2iC\omega R_{\text{ct}}). \end{aligned}$$

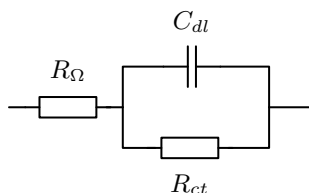
Poslední člen na pravé straně by měl reprezentovat body na půlkružnici. Pak musí mít všechny body na ní ležící velikost rovnu poloměru této půlkružnice. Spočítejme tedy velikost komplexních čísel

$$\begin{aligned} &\left| \frac{R_{\text{ct}}}{2} \frac{1}{1 + C^2\omega^2 R_{\text{ct}}^2} (1 - C^2\omega^2 R_{\text{ct}}^2 - 2iC\omega R_{\text{ct}}) \right| = \\ &= \frac{R_{\text{ct}}}{2} \frac{1}{1 + C^2\omega^2 R_{\text{ct}}^2} \sqrt{(1 - C^2\omega^2 R_{\text{ct}}^2)^2 + (2C\omega R_{\text{ct}})^2} = \frac{R_{\text{ct}}}{2} \frac{1}{1 + C^2\omega^2 R_{\text{ct}}^2} \sqrt{(1 + C^2\omega^2 R_{\text{ct}}^2)^2} = \\ &= \frac{R_{\text{ct}}}{2}. \end{aligned}$$

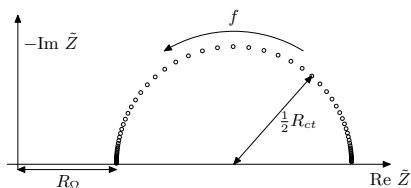
Ověřili jsme, že body v impedančním spektru Randlesova obvodu leží na půlkružnici. Celou kružnici bychom dostali, pokud bychom mohli pracovat se zápornou frekvencí jako parametrem. Protože je z rovnice 16 vidět, že imaginární část impedance bude pro libovolnou frekvenci záporná, a protože je takové impedanční spektrum v elektrochemii velmi časté a lidé nemají rádi záporná čísla, kreslí se komplexní rovina pro zobrazování impedančních spekter se zápornou imaginární osou směřující vzhůru. Takovému zobrazení se říká *Nyquistův graf*. Za odměnu si ukážeme impedanční spektrum jednoho Randlesova obvodu na obrázku 10.

Při zkoumání elektrochemického systému pomocí impedanční spektroskopie je klíčové zvolit si správný model pro fitování spektra. Randlesův obvod byl velmi jednoduchou reprezentací

chování elektrody. Měřit ovšem můžeme například i přes dvě elektrody, pak k Randlesovu obvodu přidáme další paralelně zapojený rezistor a kondenzátor, reprezentující parametry druhé elektrody. Ve spektru pak vidíme dva půloblouky, které se v závislosti na konkrétních hodnotách odporu a kapacity mohou překrývat a spojovat (obrázek 11).



Obrázek 9: Schéma pro Randlesův obvod.



Obrázek 10: Nyquistův graf pro Randlesův obvod s vyznačením charakteristických vlastností.

V modelech často musíme uvažovat i další prvky, abychom dostatečně dobře popsali naměřené spektrum. Může jít například o indukčnost, která způsobí, že imaginární hodnota naměřené impedance bude mít při vysokých frekvencích kladnou hodnotu. Dokonce je potřeba zavádět nové prvky do obvodu, které neznáme z tradičních střídavých obvodů.

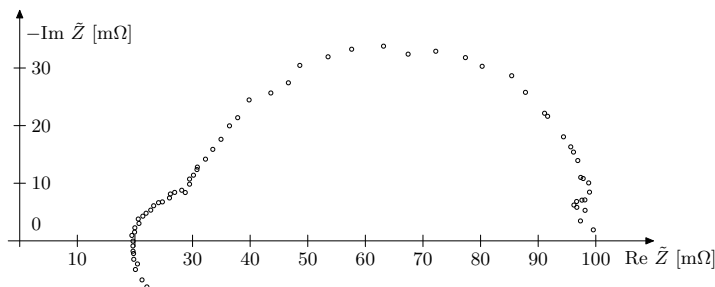
Jedním z nich je *prvek konstantní fáze* (z angl. *constant phase element*). Jeho impedance je zavedena v závislosti na frekvenci jako

$$\tilde{Z}_P = \frac{1}{Q(i\omega)^\alpha}.$$

Na rozdíl od předchozích prvků má dva parametry, a to Q a α . Jedná se o zobecnění všech tří dříve zmíněných prvků. Pro $\alpha = 1$ se jedná o kondenzátor o kapacitě $C = Q$. Pro $\alpha = 0$ není jeho impedance závislá na frekvenci, jedná se tedy o rezistor o odporu $R = 1/Q$. Pro $\alpha = -1$ reprezentuje čistou indukčnost. Jak přesně vypadá impedance pro hodnotu α mezi -1 a 1 si budete moci vyzkoušet určit v seriálové úloze.

Při zkoumání chování na elektrodách jej často musíme v modelu použít namísto kondenzátorů. Pro model s kondenzátory bychom nedokázali najít takové jejich kapacity, aby výsledná funkce dobře reprezentovala naměřená data. Přidáním dalšího parametru (α) však získáváme mnohem větší manévrovací prostor a dokážeme popsat mnohem lépe naměřené oblouky. S hodnotou např. v okolí $\alpha = 0,9$ v zapojení paralelně s rezistorem totiž také dostáváme půloblouky, je ale trochu zploštělý směrem k reálné ose, protože element konstantní fáze nemá čistě kapacitní účinky. V modelech tak sice reprezentuje elektrickou dvojvrstvu, ale zahrnuje její nehomogenitu a další jevy, které způsobují její nedokonalost v porovnání s klasickým kondenzátorem.

Ještě se na závěr této kapitoly vrátíme k odporu přenosu náboje. Pokud měříme impedance spektroskopii např. při elektrolýze, musíme mít napětí vyšší než E_{cell} . Na celou tedy přivedeme stejnosměrné napětí, například na elektrolyzátor vody třeba $1,5 \text{ V}$. K tomuto napětí přidáme složku střídavého napětí s nízkou amplitudou a měříme odezvu jako stejnosměrný proud se střídavou složkou. S rostoucím stejnosměrným přepětím ale roste proud, a to nelineárně (v minulém dílu jsme si ukázali, že to může být exponenciálně). Jak tedy definovat odpor přenosu náboje za takových podmínek?



Obrázek 11: Nyquistův graf pro data naměřená v elektrolyzáru vody. Dva oblouky v horní polorovině reprezentují anodu (pravý) a katodu (levý). V dolní polorovině vidíme vliv indukčnosti.

Amplitudu střídavého napětí používáme dostatečně nízkou, abychom mohli růst proudu v jejím rozmezí považovat za lineární. Za takových podmínek je amplituda proudu přímo úměrná amplitudě střídavé složky napětí (aspoň pro nízké frekvence, při kterých se neuplatňují kapacitní jevy) a můžeme zavést odpor, právě náš hledaný odpor přenosu náboje. Jeho definice je tedy

$$R_{\text{ct}} = \left(\frac{dI}{d\eta} \right)^{-1}.$$

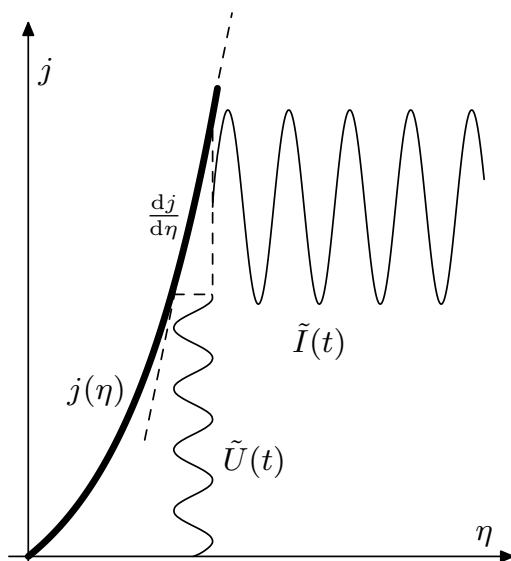
Odpor přenosu náboje tedy závisí na stejnosměrném přepětí η , za kterého impedanci měříme. S vyšším přepětím odpor klesá, což dokonce teoreticky dokážeme popsat pomocí Butlerovy-Volmerovy rovnice. Situaci znázorňuje obrázek 12.

Impedanční spektroskopie nám tedy umožňuje získávat data o elektrochemickém systému za jeho chodu, tzv. *in operando*. V průběhu času můžeme zkoumaný systém několikrát podrobit měření impedancí a sledovat, jak se vyvíjí jeho parametry při zátěži. Na základě toho dokážeme např. určit, které parametry podléhají rychlejší degradaci, a tedy kde je prostor pro zlepšení našeho systému pro naši zamýšlenou aplikaci.

Něco navíc – koroze

Vraťme se ještě na chvíli ke konkrétním elektrochemickým procesům a vysvětleme si *korozi*. Při ní se během samovolných elektrochemických reakcí v okolních podmínkách rozpouští některé materiály, např. kovy. Obecně tento jev daný materiál znehodnocuje, mění jej vizuálně, ale také může způsobovat jeho chemickou nebo mechanickou nestabilitu.

Jako příklad si uveďme korozi železa. Necht je tento kov vystaven vlhkosti a je na něm drobná kapka vody. V ní jsou v nějaké míře rozpouštěné ionty H^+ a OH^- . Z okolní atmosféry je dodáván kyslík, takže může probíhat reakce vzniku vody $4\text{H}^+(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ jako redukce kyslíku. Elektrony si ale tato reakce potřebuje odněkud vzít, a to od atomů železa v povrchu pevné látky. Při oxidaci atomů železa $2\text{Fe}^0(\text{s}) \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{e}^-$ ale dochází k jejich rozpouštění do vody, a tedy poruše povrchu. Tato reakce probíhá samovolně, protože standardní redukční potenciál redukce kyslíku je 1,23 V, zatímco pro oxidaci železa je to -0,44 V.



Obrázek 12: IV křivka pro danou elektrochemickou reakci. Proudová odezva na napěťový signál. Poměr napětí a proudu je dále komplexní impedancí, pro velmi nízké frekvence závisí na derivaci křivky.

Rozpuštěné ionty železa se dále slučují s ionty OH^- a vodou, až nakonec vzniká nám dobře známá *rez* (z $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Ta nemá tak dobré mechanické vlastnosti jako železo a snadno se odděluje, což znovu způsobuje vystavení dalších částí železa vlhkosti a kyslíku. Při dostatečně dlouhé době tak zrezne celý objem materiálu.

Korozi můžeme pozorovat i u jiných materiálů, např. u mědi. Ta má původně oranžovou lesklou barvu, ale při vystavení okolním podmínkám se na ní postupně vytvoří tenká vrstva sloučeniny mědi s kyslíkem, vodíkem i jinými prvky. To způsobuje změnu barvy měděných předmětů na světle zelenou. Na rozdíl od železa je ale tato vrstva stabilní, takže chrání čistou měď od dalšího působení vnějších vlivů. Slavná americká Socha svobody tedy při svém dostavení byla celá oranžově lesklá, až během několika let zhnědla a nakonec zezelenala.

Protože ale koroze obecně způsobuje rychlejší degradaci materiálů, vyvinulo lidstvo za svou existence některé metody, které s různou účinností korozi zabraňují nebo ji aspoň zpomalují. Jelikož je to elektrochemický proces složený z redukce i oxidace, stačí zastavit pouze jednu poloreakci, aby reakce vůbec nemohla proběhnout. Základní možností je mechanicky oddělit materiál, který by mohl korodovat, od vlhkosti a kyslíku, například pomocí různých nátěrů. Dokud je celý povrch materiálu takto chráněn, ke korozi nemůže dojít.

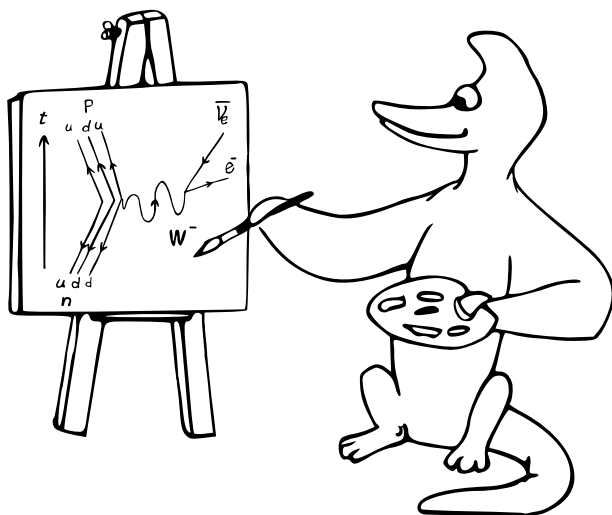
Elektrochemie nám ale poskytuje další možnosti, jak s korozí bojovat. Jednou z nich je *katodová ochrana* systému. Jak jsme zmínili výše, elektrony jsou z železa odebírány kladnými ionty vodíku a železo se přitom rozpouští jako Fe^{2+} . Pokud ale elektrony budeme dodávat z jiného zdroje, nebude v prostředí tolik H^+ , a železo tedy zůstane ušetřeno. Stačí nám tedy z vnějšího zdroje kontrolovaně dodávat proud. Tento způsob ochrany může být výhodný například pro velké potrubní systémy.

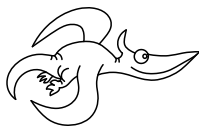
Existuje ale i pasivní přístup. Pokud v blízkosti chráněného materiálu (např. železa) přidáme objekt z látky s nižším standardním redukčním potenciálem (např. hořčík), bude se místo železa oxidovat a rozpouštět hořčík. Tato nová anoda se tedy obětuje na to, aby k neutralizaci okolních iontů nebylo potřeba rozpouštět ochráněný objekt.

Abychom celý tento příběh logicky uzavřeli, uvedeme si, že se koroze dá zkoumat pomocí impedanční spektroskopie. My jsme si výše uváděli jednoduché elektrické modely reakcí. Při korozi elektrod ale můžeme předpokládat, že na povrchu jsou různé prasklinky nebo místa pokrytá nereagující vrstvou. Pro vyhodnocení dat tedy volíme takový model, ve kterém se objevují různé paralelně zapojené větve podle toho, jakým místem s konkrétní strukturou proud zrovna prochází.

Několik slov závěrem

Setkali jsme se s velmi fyzikálním tématem, a to střídavými obvody. Měřením komplexní impedance dokážeme určit důležité parametry elektrochemických systémů, a to za jejich běhu, bez nutnosti rozebírání a zkoumání. Díky impedanční spektroskopii tak máme v rukou velmi mocný nástroj pro zkoumání jevů přímo uvnitř zkoumané cely za provozních podmínek.





Pořadí řešitelů po III. 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/>.