

Úvodem

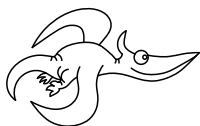
Milé řešitelky, milí řešitelé,

je tu poslední série FYKOSu a s ní poslední možnost, jak zlepšit své bodové hodnocení. V poslední sérii na vás čeká ořezávání tužky, spektrometr doby letu nebo kmitající elektrický obvod. V rámci experimentální úlohy vás čeká výzkum volného pádu a vlivu odporu vzduchu. Nebudete ochuzeni ani o závěr seriálu, kdy uzavřeme naši cestu elektrochemií.

Kromě semináře nás ještě v letošním ročníku čekají dvě prezenční akce. První z nich je soustředění, které proběhne již 26. 4. – 4. 5. v Bílém Potoku. Další akcí budou letní fyzikální stáže na MFF 11. – 22. 8., na které budeme v nejbližší době zvat nejlepší řešitele experimentálních úloh.

To je od nás pro letošek vše, přejeme hodně štěstí do závěru školního roku i k maturitám a těšíme se na vás v příštím roce, ať už jako na účastníky, nebo jako na nové organizátory.

Organizátoři



Zadání VI. série

Termín odeslání: 11. 05. 2025 23.59

Úloha VI.1 ... Planckova tužka

3 body

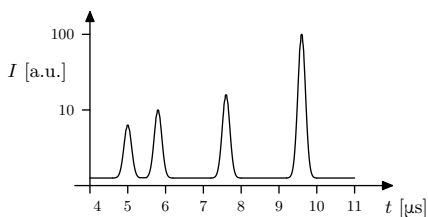
Na jakou nejkratší délku tužky se můžeme dostat jejím ořezáváním? Uvažujte, že ruka na tužku dokáže stiskem vyvolat maximální tlak p – ten je stejný pro celou plochu, na kterou ruka působí – na ořezávání je potřeba vyvolat moment síly M , průměr (válcovité) tužky je d , délka ořezávátka h a koeficient statického tření mezi rukou a tužkou je f . Můžete předpokládat, že jsme schopni tužku v každém okamžiku uchopit ideálně. Stačí uvažovat jen běžné rozměry rukou a tužek. Za ořezanou tužku považujeme takovou, která má ostrý kuželovitý hrot.

Bonus: Jaká je nejvyšší dosažitelná účinnost při psaní tužkou? Účinností je myšlen podíl objemu tuhy, který se opravdu využije na psaní. Tužka je ze začátku ořezaná, tj. vyčnívající tuha má ostrý kuželovitý hrot, při psaní má tuha tvar válce o výšce l a poloměru R . Po ořezání je hrot tužky vždy kuželovitý. Předpokládejte, že tužka bude při psaní na papír vždy kolmá.

Úloha VI.2 ... spektrometr doby letu

3 body

Jedním ze způsobů, jak zjistit složení vzorku, je hmotnostní spektroskopie. Uvažujme spektrometr doby letu, ve kterém jsou částice (atomy a molekuly) na začátku ionizovány odebráním elektronu, a poté urychleny napětím $U = 10$ kV. Konstantní rychlostí pak putují tělem spektrometru o délce $d = 2,0$ m až do detektoru částic, kde se zaznamenává jejich počet I v závislosti na čase letu tělem spektrometru t . Při ionizaci může dojít i k rozpadu molekuly na několik částí, které pak do detektoru putují také. Na grafu vidíte právě takovou naměřenou závislost pro jednu známou triatomovou dvouprvkovou molekulu. Odhadněte, jakým atomům nebo molekulám jednotlivě detekované



shluky částic náleží a jakou molekulu tvořily původně. Uvažujte, že všechny nabitě částice vstoupily do těla detektoru ve stejný okamžik.

Bonus: S přesnějším detektorem byly detekovány další částice v časech $9,7\mu\text{s}$ a $6,8\mu\text{s}$. Jak vysvětlíte přítomnost těchto částic, pokud jediným původním zdrojem je stále ta samá molekula jako v první části?

Úloha VI.3 ... fast and FYKOS

6 bodů

Auto v akčním filmu jede po silnici rychlostí v_0 . Před ním jede kamion rychlostí $v_k < v_0$, který má otevřený nákladový prostor připravený na to, aby do něj auto vjelo. Jakou rychlostí se bude pohybovat auto poté, co se jeho roztočená kola dostanou na pohybující se kamion?

Předpokládejte, že přední kola automobilu budou uvnitř kamionu velice krátkou dobu prokluzovat. Zajímá nás rychlost po tom, co prokluzovat přestanou. Zanedbejte veškeré tření kromě toho mezi koly a dnem kamionu. Hmotnost celého auta je M , poloměr jednoho jeho kola r a moment setrvačnosti J . Zároveň předpokládejte, že hmotnost kamionu je výrazně vyšší než hmotnost auta, kamion tedy svou rychlost nijak nemění a jeho kola po cestě neprokluzují.

Úloha VI.4 ... zásah, potopená!

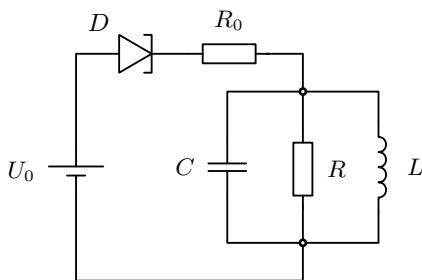
7 bodů

V trupu ponorky o objemu V se po zásahu torpédem objevila díra o ploše S . Stihne se ponorka vynořit? Na počátku se nachází v hloubce h_0 , k hladině stoupá rychlostí v , čerpadla zvládnou odčerpávat každou sekundu objem vody V_1 a kritický objem vody v ponorce je $V_{\text{krit.}} \ll V$? Předpokládejte, že rychlost v_v , kterou voda proudí do ponorky, lze vyjádřit Torricelliho vzorcem nezávisle na množství vody v ponorce a po překročení $V_{\text{krit.}}$ začne ponorka pozvolna klesat ke dnu, dokud ji nerozdrtí tlak okolní vody.

Úloha VI.5 ... DC-RLC

9 bodů

Věřte, nevěřte, existují i takové součástky, u kterých se může za určitých podmínek se zvyšováním napětí snižovat proud. Uvažujme diodu, u které se na intervalu napětí mezi $U_1 < U_2$ snižuje lineárně proud z I_1 na I_2 (všechny hodnoty kladné a $I_1 > I_2$). Takovou diodu zapojíme do série s rezistorem o odporu R_0 a paralelně zapojeným RLC obvodem (rezistor R , kondenzátor C a cívka L). K tomuto obvodu připojíme zdroj stejnosměrného napětí U_0 . Určete, jaký proud bude protékat obvodem. Při malém vychýlení z tohoto stavu však pozorujeme v obvodu harmonické kmity. Jaké musí být splněny podmínky a jaká je frekvence těchto kmitů? Uvažujte, že napětí a proudy na diodě jsou po celou dobu ve výše stanovených intervalech.



Úloha VI.P ... energie bouřky

10 bodů

Odhadněte, jakou energii s sebou nese velká červená skvrna na Jupiteru. Zamyslete se nad různými druhy energie (kinetickou, potenciální, chemickou atd.) a popište, jaké všechny parametry by mohly tuto energii ovlivnit a jak se může hladina energie vyvíjet v čase.

Úloha VI.E ... padající předmět

12 bodů

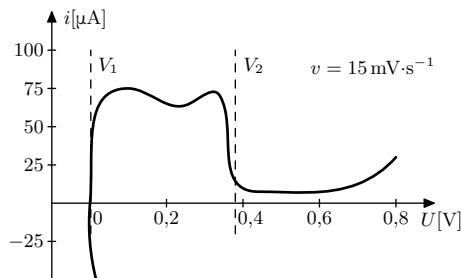
Změřte závislost dráhy a rychlosti na čase pro volný pád. Použijte lehký symetrický předmět (ideálně pingpongový míček) a pouštějte jej z výšky minimálně 5 metrů tak, aby se ve vašem měření projevil vliv odporu vzduchu. Naměřené závislosti porovnejte s vhodným teoretickým modelem.

Nápověda: Pád natočte na video, které zpracujete pomocí vhodného programu, např. *Tracker*.

Úloha VI.S ... elektrochemie 6 – migrace, voltametrie a pH

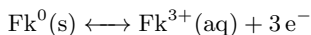
10 bodů

- Podle modelu uvedeného v seriálu vypočítejte dráhu, kterou elektron v mědi urazí mezi dvěma srážkami při intenzitě pole $E = 1,0 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ ve vodiči. Poté si hodnotu střední volné dráhy elektronu v mědi vyhledejte a diskutujte vznik rozdílu několika řádů v obou hodnotách. Pro výpočet použijte měrnou vodivost mědi $\sigma = 5,95 \cdot 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. – 3 body
- Na obrázku 1 vidíte část grafu měření cyklické voltametrie v oblasti adsorpce vodíku na platině. Určete elektrochemicky aktivní plochu platiny, víte-li, že monokrystal platiny má plošnou hustotu náboje $240 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Dále spočítejte plošnou kapacitu elektrody a porovnejte její hodnotu s modelem, který jsme použili v 1. podúloze 4. seriálové úlohy. Rychlost skenování je rovna $v = 15 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. – 4 body

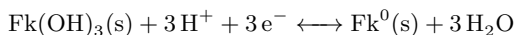


Obrázek 1: Graf z cyklické voltametrie.

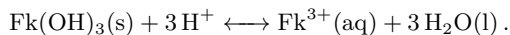
- Nakreslete Pourbaixův diagram hypotetického prvku fykosia za standardních podmínek. Pro tento kov jsou důležité tři reakce:



se standardním redukčním potenciálem $1,63 \text{ V}$,

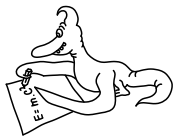


se standardním redukčním potenciálem $2,04 \text{ V}$,



– 3 body

Bonus: Určete, zda by se fykosium dalo použít jako materiál na anodě v elektrolyzáru vody s protonově vodivou membránou (tzv. PEM-WE). Podmínkou je stabilita v daném prostředí a kovová forma fykosia.



Řešení V. série

Úloha V.1 ... čtverec?

3 body; průměr 2,49; řešilo 51 studentů

Jindra vlastní list papíru s vyříznutým čtvercovým otvorem o délce strany $a = 3$ mm. Je krásný slunečný den, a tak vzal Jindra tento list papíru ven, aby si promítl svůj čtverec na chodník. Nejprve přiložil papír do vzdálenosti asi 2 mm nad osluněný povrch. Jaký tvar má světlá skvrna na chodníku způsobená čtvercovým otvorem v papíru? Poté Jindra svůj oblíbený papír oddálil do vzdálenosti zhruba 1,5 m nad chodníkem. Jaký tvar má světlá skvrna nyní? Vysvětlete, proč se stín chová právě tímto způsobem.

Jindra vyřešil kvadraturu kruhu.

Když se papír nachází těsně nad chodníkem ve vzdálenosti ~ 2 mm, má světlá skvrna tvar čtverce. Když ale papír oddálíme do velké vzdálenosti $\sim 1,5$ m, bude mít světlá skvrna kruhový tvar. Otvor v tomto případě funguje jako při zobrazení dírkovou komorou a promítá na chodník obraz Slunce.

Klíč tkví v porovnání úhlových rozměrů otvoru a Slunce při pohledu z chodníku. Slunce má úhlový průměr přibližně $\theta = 0,5^\circ$. Ve vzdálenosti $d = 2$ mm má čtvercový otvor úhlový průměr přibližně

$$\alpha \approx 2 \arcsin \left(\frac{a}{2d} \right) = 1,7 \text{ rad} = 97^\circ,$$

což je mnohem větší než úhlový průměr Slunce θ . Tudíž je Slunce při pohledu ze země skrz čtvercový otvor přibližně bodovým zdrojem a světlá skvrna má čtvercový tvar.

Naopak ve vzdálenosti $d = 1,5$ m má čtvercový otvor při pohledu ze země úhlový průměr

$$\beta = \frac{a}{d} = 0,002 \text{ rad} = 0,11^\circ,$$

přičemž jsme využili aproximace pro malé úhly $\sin(\beta) = \beta$. Tento úhlový průměr je naopak menší než úhlový průměr Slunce θ . V tomto případě se čtvercový otvor chová jako dírková komora a promítá kruhový obraz Slunce.

Jindřich Jelínek

jjelinek@fykos.cz

Úloha V.2 ... vodotah

3 body; průměr 2,85; řešilo 54 studentů

Hadici naplníme vodou – jeden konec necháme v rezervoáru vody, druhý hermeticky uzavřeme – a začneme vytahovat svisle nahoru. Jaký bude rozdíl výšek, do kterých se nám takto podaří vytáhnout vodu, pokud použijeme vodu o teplotě 20°C a 90°C ?

Nápověda: Zamyslete se, jak dobré vakuum se v uzavřeném konci vytvoří.

Jarda přemýšlel nad experimentálkou.

Voda bude v hadici zůstat, protože na hladinu rezervoáru působí atmosférický tlak p_a , který působí proti tíze vody. Situaci můžeme dobře porovnat na hladině rezervoáru, kde musí být rovnost tlaků $p_a = H\rho g$, kde H je maximální výška vodního sloupce, který může být nad hladinu vytáhnout, ρ hustota vody a g tíhové zrychlení. Mohlo by se zdát, že v této rovnici není nic, co by se měnilo s teplotou, a maximální výška je tak vždy stejná.

Co když ale posuneme uzavřený konec hadice nad výšku H ? Voda nevystoupá výše, takže se nad její hladinou vytvoří vakuum. To ale nebude dokonalé, protože se z hladiny vody v hadici budou vypařovat molekuly vody a vytvoří tak sytou vodní páru v tomto prostoru. Ta ale bude mít tlak p_{vap} , který musíme přičíst k hydrostatickému tlaku na hladině rezervoáru! Navíc, tlak sytých vodních par je funkcí teploty, takže výška opravdu začne záviset na teplotě. Dostáváme tedy

$$p_a = h\rho g + p_{\text{vap}} \Rightarrow h = \frac{p_a - p_{\text{vap}}}{\rho g}.$$

V rovnici je ale stále ještě jedna veličina, jejíž hodnota závisí na teplotě, a to hustota vody. Potřebné hodnoty dohledáme na internetu. Při $T = 20^\circ\text{C}$ je hustota vody $\rho_{20^\circ\text{C}} \doteq 998\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, při 90°C pak $\rho_{90^\circ\text{C}} \doteq 965\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ¹. Podobně musíme v tabulkách vyčíst tlak vodních par, a to $p_{\text{vap},90^\circ\text{C}} \doteq 70\text{ kPa}$ při vyšší teplotě a $p_{\text{vap},20^\circ\text{C}} \doteq 2,3\text{ kPa}$ ². Vidíme, že při pokojové teplotě bychom mohli tento tlak oproti atmosférickému zanedbat, což ale rozhodně není možné pro vyšší teploty.

Po číselném dosazení

$$\begin{aligned} h_{20^\circ\text{C}} &= \frac{p_a - p_{\text{vap},20^\circ\text{C}}}{\rho_{20^\circ\text{C}} g} \doteq 10,1\text{ m}, \\ h_{90^\circ\text{C}} &= \frac{p_a - p_{\text{vap},90^\circ\text{C}}}{\rho_{90^\circ\text{C}} g} \doteq 3,3\text{ m}, \\ \Delta h &= h_{20^\circ\text{C}} - h_{90^\circ\text{C}} = 6,8\text{ m}. \end{aligned}$$

Při 20°C dokážeme tímto způsobem vytáhnout vodu o 6,8 m výše než když má 90°C , tedy přibližně do trojnásobné výšky.

Jaroslav Herman
jardah@fykos.cz

Úloha V.3 ... vystoupili na oběžné dráze 5 bodů; průměr 3,83; řešilo 52 studentů

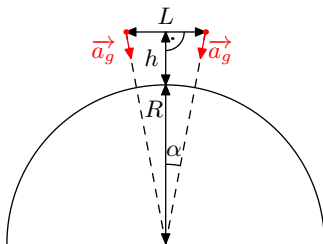
Tomáš nastoupil do vlakového vagónu a řekl si, že si zdřímně. Když se však vzbudil, zjistil, že je ve vagónu sám a spolu s vagónem obíhá Zemi ve výšce $h = 400\text{ km}$ nad zemským povrchem ve stavu beztíže. Vagón byl orientovaný kolmo na orbitu jeho těžiště a na radiální směr.

Tomáš se zaradoval, protože ho napadlo, že využije nehomogenitu gravitačního pole Země na změření délky vagónu. Vytáhl ze svého batohu dva kilogramové etalony, které pro podobné příležitosti nosí vždy při sobě. Umístil je na opačné konce vagónu a do středu mezi ně dal laserový měřič, díky kterému zjistil jejich vzájemnou vzdálenost. Zapnul stopky a po čase $t = 60\text{ s}$ zjistil, že se tato vzdálenost etalonů změnila o $\Delta l = 4\text{ cm}$. Jakou délku vagónu L naměřil? Uvažujte, že na závaží během pohybu působí konstantní síla. Hmotnost Země je $M = 5,97 \cdot 10^{24}\text{ kg}$ a střední poloměr Země je $R = 6371\text{ km}$.
Tomáš už dlouho necestoval vlakem.

Oba etalony sa voči Zemi pohybujú po svojich hlavných kružniciach s polomerom $R + h$, ktoré sa pretínajú práve v dvoch bodoch oproti sebe. Keď Tomáš začal meranie, boli od seba etalóny najďalej. Prierez ich trajektórie je znázornený na obrázku 2.

¹https://www.engineeringtoolbox.com/water-density-specific-weight-d_595.html

²<https://www.omnicalculator.com/chemistry/vapour-pressure-of-water>



Obrázek 2: Náčrt situácie v upravenej mierke, etalóny Zem obiehajú smerom von z obrázku.

V smere vzájomnej spojnice sa každý z etalónov pohybuje so zrýchlením

$$a_g \sin \alpha = \frac{MG}{(R+h)^2} \frac{L}{2(R+h)}.$$

Zo vzdialenosti, ktorú urazí jeden z etalónov za čas Δt , vypočítame dĺžku vagóna

$$\begin{aligned} \frac{\Delta l}{2} &= \frac{1}{2} a t^2, \\ \Delta l &= \frac{MG}{(R+h)^3} \frac{L}{2} t^2, \\ L &= 2 \frac{(R+h)^3 \Delta l}{MG t^2} = 17,3 \text{ m}. \end{aligned}$$

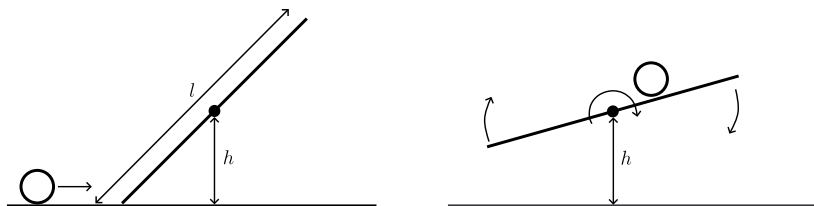
Tomáš Tuleja

tomas.tuleja@fykos.cz

Úloha V.4 ... houpačka na minigolfu

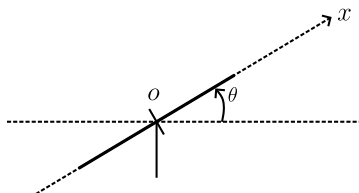
8 bodů; průměr 4,14; řešilo 35 studentů

Možná jste někdy byli na minigolfu, kde na jedné jamce byla překážka v podobě houpačky. Houpačku si můžeme představit jako desku s hmotností M a délkou l , která se může otáčet kolem horizontální osy, jež je ve výšce h nad zemí a prochází středem desky. Míček s hmotností m a poloměrem r na tuto rampu přijede ze směru kolmého na otáčející se osu a postupně desku převáží tak, aby se otočila a míček mohl sjet na druhou stranu. Míček se po celou dobu kutálí, aniž by došlo k prokluzu. Sestavte rovnice pohybu pro takový systém – řešit je nemusíte.



Úlohu řešili tři organizátoři dohromady 30 hod. – (ne)úspěšně.

Úloha se dá řešit několika způsoby. My si ukážeme ten více středoškolský. Předtím, než se pustíme do řešení úlohy, si projdeme, co se děje s kuličkou během přejezdu přes houpačku. Ze začátku bude kulička jenom zpomalovat s konstantním negativním zrychlením. V momentě, kdy přejede přes střed rampy, se houpačka začne přetáčet kvůli tíze kuličky a sklon nakloněné roviny se bude měnit. To zapříčiní také změnu zrychlení kuličky, což zase ovlivní rychlost otáčení houpačky. Vidíme, že systém bude vykazovat nějakou zajímavou dynamiku. Ještě si uvedeme jedno důležité pozorování – kulička s houpačkou bude po celou dobu svého přejezdu v kontaktu. O tom se můžeme přesvědčit následující úvahou: protože ze začátku se budou oba předměty dotýkat a nebudou se otáčet, bylo by pro jejich oddělení nutné, aby zrychlovaly jiným tempem. To se ale nestane, protože body houpačky budou zrychlovat právě kvůli tíze kuličky, a pokud kulička nebude v kontaktu, houpačka nebude zrychlovat a kulička ji „dožene“.



Obrázek 3: Zvolená souřadná soustava.

Teď už si můžeme s klidným svědomím zavést souřadný systém jako na obrázku 3. Počátek umístíme do těžiště rotující desky – souřadnice x určuje vzdálenost kuličky od středu houpačky – kladná je ve směru počátečního pohybu kuličky a θ značí úhel otočení houpačky. Děj si rozdělíme na dvě fáze: (1) pohyb kuličky až na střed houpačky, pokud má dostatek energie; (2) pohyb kuličky a houpačky poté, co se dostane za střed. První případ je jednoduché užití zákona zachování energie, jelikož houpačka zůstává stabilní a pohybuje se pouze kulička. Podívejme se nyní, s jakou energií kulička vstupuje do děje (1) Ta se skládá z potenciální, kterou položíme rovnu nule, a kinetické, která se skládá z energie posuvného pohybu a energie otáčení. Pro kouli o poloměru r platí, že její moment setrvačnosti je roven $J = (2/5)mr^2$. Využitím vztahu $\omega = v/r$, v němž ω je úhlová rychlost kuličky a v její rychlost, dostáváme vztah pro kinetickou energii

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}J\omega^2 = \frac{7}{10}mv^2.$$

Co se týče energie při pohybu po houpačce, vztah pro kinetickou energii jsme si odvodili. Pro výpočet potenciální energie využijeme goniometrických vztahů, abychom pomocí našich souřadnic zjistili změnu ve výšce. Je důležité si zde uvědomit, že θ_0 je konstantní, jelikož ve chvíli, kdy se začne houpačka otáčet, se mění výška jejího těžiště „nad houpačkou“ kvůli velikosti kuličky, ale o tom později. Potenciální energii tak vyjádříme členem

$$E_p = (l/2 + x) \sin(\theta_0)mg,$$

kde θ_0 je počáteční úhel náklonu houpačky a má hodnotu $\theta_0 = \arcsin(2h/l)$. Nyní jsme schopni vyjádřit pohyb kuličky rovnicí

$$(l/2 + x) \sin(\theta_0)mg + \frac{7}{10}m\dot{x}^2 = \frac{7}{10}mv_0^2.$$

Zde tečka nad proměnnou značí její časovou derivaci neboli její změnu v čase. V případě souřadnice x to pak značí její rychlost. Jelikož se jedná o diferenciální rovnici (rovnici s derivací), je dobré určit počáteční podmínky, a to $x(0) = -l/2$ a $\dot{x}(0) = v_0$.

Přejdeme nyní k druhé fázi, která nastane, pokud platí $(7/5)mv^2 > l \sin(\theta_0)mg$. První rovnici odvodíme z pohybu kuličky ve směru souřadnice x , tj. radiálního směru. Na kuličku působí v inerciální vztažné soustavě primárně dvě radiální síly – gravitační $F_g = mg \sin(\theta)$ a síla třecí, kterou budeme značit F_T . Protože však soustava, vůči níž vyjadřujeme pohyb kuličky (osa x), rotuje vzhledem k inerciální vztažné soustavě, přidávají se k působení těchto sil nepravé síly. Výslednou sílu působící na kuličku ve směru osy x v neinerciální rotující vztažné soustavě F_N můžeme dopočítat z rovnice

$$F_N = F_I - 2m\dot{\theta} \times \dot{x} - m\dot{\theta} \times (\dot{\theta} \times x) - m\ddot{\theta} \times x.$$

Nás ovšem zajímají pouze složky sil rovnoběžné s x . Po dosazení do vektorových součinů tedy vzniklé nepravé síly rozložíme do směru rovnoběžného s x a kolmého na x pomocí goniometrických identit v pravoúhlém trojúhelníku se stranami r , x a $r_k = \sqrt{x^2 + r^2}$, průvodičem těžiště kuličky. Dostáváme výsledek

$$F_N = -mg \sin \theta - F_T + m\dot{\theta}^2 x - m\ddot{\theta} r,$$

kde znaménko mínus u obou pravých sil působících v inerciální vztažné soustavě je dáno tím, že pro kladné θ obě pravé síly působí proti směru pohybu kuličky. Můžeme si povšimnout, že Coriolisova síla úplně vymizí, protože působí kolmo na x a že oproti pohybu hmotného bodu přibude člen $m\ddot{\theta} r$ – složka tzv. Eulerovy síly, která vzniká v důsledku zrychlování rotace vztažné soustavy – ze zápisu si můžeme všimnout, že její směr ve směru x je dán poloměrem kuličky, tedy pro hmotný bod by tento člen vymizel a dostali bychom typický vztah pro rotaci hmotného bodu okolo vnější osy, jenž je ovlivněn pouze setrvačnou silou. Zbývá dosadit za F_T , která v inerciální vztažné soustavě způsobuje rotaci míčku podle vztahu

$$F_{Tr} = \frac{2}{5}mr^2\varepsilon,$$

kde ε je úhlové zrychlení míčku, která můžeme přepsat z podmínky dokonalého odvalování na $r\varepsilon = \ddot{x}$. Spojením všech výše uvedených rovnic dostáváme výsledek

$$\frac{7}{5}m\ddot{x} = -mg \sin \theta + m\dot{\theta}^2 x - m\ddot{\theta} r. \quad (1)$$

Tím dostáváme první rovnici propojující dvě neznámé x , θ . Pro úplný popis pohybu této soustavy potřebujeme získat ještě druhou vazebnou podmínku, kterou dostaneme, budeme-li uvažovat druhou impulsovou větu

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mathbf{M}_F,$$

kde $\mathbf{L}$ je moment hybnosti hmotného středu kuličky kolem počátku naší souřadné soustavy a $\mathbf{M}_F$ je moment všech vnějších sil působících na těžiště kuličky. Nejprve vyjádříme $\mathbf{L}$

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} + J\boldsymbol{\omega},$$

kde $\mathbf{r}$ je průvodič hmotného středu kuličky, $\mathbf{p}$ je hybnost hmotného středu, $J = (2/5)mr^2$ moment setrvačnosti kuličky a $\boldsymbol{\omega} = \dot{x}/r$ je její úhlová rychlost. Rychlost hmotného středu kuličky

je dána vlastním pohybem kuličky po houpačce a rotací houpačky – kulička rotuje kolem počátku soustavy souřadnic se stejnou úhlovou rychlostí jako houpačka – vizte diskusi na začátku. Můžeme tedy psát

$$L = m(r^2 + x^2)\dot{\theta} + mr\dot{x} + \frac{2}{5}mr\dot{x},$$

kde jsme již L zapsali skalárně, vektor L by na nákrese výše mířil do nákresny. Nyní vyjádříme celkový moment vnějších sil, které ovlivňují pohyb těžiště.

$$\mathbf{M}_F = \mathbf{r} \times \mathbf{F}.$$

Do sil působících na těžiště se počítají obě složky gravitační síly a zároveň síla T , kterou na kuličku působí houpačka (ta je obecně jiná než $mg \cos \theta$ kvůli zrychlenému pohybu houpačky).

$$M_F = x(mg \cos \theta - T) - rmg \sin \theta,$$

kde jsme opět M již zapsali skalárně. Znaménka jsou dána tak, aby vektory $\mathbf{M}$ a $\mathbf{L}$ měly shodný směr. Stejnou rovnicí bychom popsali i výsledný moment sil v případě nepohyblivé nakloněné roviny, resp. kolem paty nakloněné roviny. V tomto případě by platilo, že síla, kterou kulička působí na houpačku, je stejná jako síla, kterou houpačka působí na kuličku $mg \cos \theta = T$, čímž by se tento člen vyrušil. V momentu hybnosti by v případě nepohyblivé houpačky zmizel člen obsahující $\dot{\theta}$. Odtud již pouhou derivací L podle času dostaneme druhou pohybovou rovnici

$$mr^2\ddot{\theta} + 2mx\dot{\theta}\dot{x} + mx^2\ddot{\theta} + \frac{7}{5}mr\ddot{x} = mxg \cos \theta - Tx - rmg \sin \theta.$$

V rovnici ovšem pořád vystupuje člen Tx , který nemáme nikde vyjádřen. Ten můžeme určit z rotace houpačky, protože ze zákona akce a reakce působí síla Tx i na houpačku a zároveň je jediná, právě tato síla tedy způsobuje rotaci houpačku, tzn.

$$Tx = J_h \ddot{\theta},$$

kde $J_h = (1/12)Ml^2$ značí moment setrvačnosti houpačky kolem počátku soustavy souřadnic. Druhá pohybová rovnice má tvar

$$\frac{1}{12}Ml^2\ddot{\theta} + mr^2\ddot{\theta} + 2mx\dot{\theta}\dot{x} + mx^2\ddot{\theta} + \frac{7}{5}mr\ddot{x} = mxg \cos \theta - rmg \sin \theta. \quad (2)$$

Rovnice (1) a (2) jsou dvě diferenciální rovnice pro dvě neznámé x , θ , jsou tedy pohybovými rovnicemi systému. Druhou možností, jak odvodit druhou pohybovou rovnici, je podívat se na situaci opět v neinerciální vztažné soustavě, ale tentokrát rozpracovat síly kolmé na houpačku. Ze vzorce převodu sil působících v inerciální vztažné soustavě do neinerciální, přičemž opět vezmeme v potaz pouze ty ve směru kolmém na x , dostaneme

$$F_N^k = -mg \cos \theta + T + 2m\dot{\theta}\dot{x} + m\ddot{\theta}x + m(\dot{\theta})^2r.$$

Protože se kulička neodlepí od houpačky (a ani neprojde skrz), v neinerciální vztažné soustavě musí platit, že síla F_N^k působící na kuličku kolmo k x je nulová. To znamená, že dostáváme rovnici

$$mg \cos \theta = T + 2m\dot{\theta}\dot{x} + m\ddot{\theta}x + m(\dot{\theta})^2r. \quad (3)$$

To se však neshoduje s předchozí rovnicí, znamená to problém? No, zkusme si s touto rovnicí ještě trochu pohrát, než vyneseme verdikt. Všimněme si, že oproti ostatním členům v rovnici (2) zde

vystupuje navíc člen $m(\dot{\theta})^2 r$, podobný člen najdeme i v rovnici (1) – zkusíme si jej tedy odtud vyjádřit

$$m\dot{\theta}^2 x r = \frac{7}{5} m r \ddot{x} + m g r \sin \theta + m \ddot{\theta} r^2,$$

Když rovnici (3) přenásobíme x , dosadíme předchozí člen a stejnou úvahou jako výše vyjádříme T_x , dostaneme

$$m g x \cos \theta = J_h \ddot{\theta} + 2 m x \dot{\theta} \dot{x} + m \ddot{\theta} x^2 + \frac{7}{5} m r \ddot{x} + m g r \sin \theta + m \ddot{\theta} r^2,$$

což je po přeuspořádání členů a dosazení za J_h stejná rovnice jako rovnice (2).

Jiří Sýkora

jiri.sykora@fykos.cz

Radovan Lev

radovan.lev@fykos.cz

Úloha V.5 ... vzhůru, entropie

9 bodů; průměr 6,57; řešilo 30 studentů

Marek má dvě stejné kovové kostky o konstantní tepelné kapacitě C , jednu o teplotě T_1 a druhou o teplotě T_2 . Na jaké nejvyšší a nejnižší teplotě se mohou obě ustálit, pokud je uvede do kontaktu a může je používat pouze na pohánění tepelného stroje?

Nápověda: Když už nebudete vědět, uvažte, že entropie nikdy neklesne.

Marek hledal alespoň tepelnou rovnováhu, když ne tu vnitřní.

Určitě se musí zachovat energie. Označme proto vnitřní energii první kostky U_1 , druhé U_2 a práci tepelného stroje W . Pak platí

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 + W = 0$$

Bez újmy na obecnosti můžeme uvažovat $T_2 > T_1$. Pokud se systém ustálí na teplotě T_f , změnu vnitřní energie kostek můžeme vyjádřit pomocí tepelné kapacity C jako

$$\Delta U_1 = C (T_f - T_1),$$

$$\Delta U_2 = C (T_f - T_2).$$

Dosazením dostaneme

$$2T_f - T_1 - T_2 + \frac{W}{C} = 0. \quad (4)$$

T_1 , T_2 a C máme zadané, T_f nás zajímá – jediná proměnná je tedy W . To je nezáporná veličina díky čemuž vidíme, že nejvyšší hodnota T_f bude, pokud $W = 0$. Maximální teplota tedy bude

$$T_{\max} = \frac{T_1 + T_2}{2},$$

jak bychom čekali.

Co umíme říct o nejnižší teplotě? Určitě bude vyšší než T_1 a nastane, když bude práce maximální. Tady přichází do hry to, že celková entropie nemůže klesnout

$$\Delta S \geq 0.$$

Pokud označíme entropii první a druhé kostky S_1 a S_2 a změnu entropie stroje S_s , platí

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_s \geq 0.$$

Ideální stroj bude mít $\Delta S_s = 0$, pro kostky platí Clausiův vztah

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \frac{\delta Q}{dT} dT = \frac{C}{T} dT.$$

Integrováním například pro první kostku získáme

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} dS = C \int_{T_1}^{T_f} \frac{1}{T} dT = C \log \frac{T_f}{T_1}.$$

Podmínka na entropii je pak

$$\begin{aligned} \log \frac{T_f}{T_1} + \log \frac{T_f}{T_2} &\geq 0, \\ \log \frac{T_f^2}{T_1 T_2} &\geq 0, \\ \frac{T_f^2}{T_1 T_2} &\geq 1, \\ T_f &\geq \sqrt{T_1 T_2}. \end{aligned}$$

Je dolní mez této nerovnosti dosažitelná? Vraťme se k zachování energie pro ověření toho, že toto řešení odpovídá nezáporné práci. Z rovnice (4) vidíme, že práce bude maximální, když bude T_f minimální (což je z fyzikální úvahy jasné). Z toho vidíme, že maximální práce

$$W_{\max} = C (T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2}) = C (\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2 \geq 0.$$

Pro ověření můžeme ještě dosadit do (4) a dostaneme minimální teplotu

$$T_{\min} = \frac{T_1 + T_2}{2} - \frac{1}{2} (\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2 = \sqrt{T_1 T_2}.$$

Marek Milička

marek.milicka@fykos.cz

Úloha V.P ... Dodo nechce umřít

9 bodů; průměr 6,63; řešilo 30 studentů

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

Úloha V.E ... gde proboha su?

13 bodů; průměr 10,84; řešilo 43 studentů

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

Úloha V.S ... Elektrochemie 5 – přenos hmoty a RDE

10 bodů; průměr 5,48;

řešilo 27 studentů

1. V Levičově rovnici se na pravé straně objevují fyzikální veličiny v neceločíselných mocnínách. Ověřte, že levá i pravá strana má stejnou jednotku. – 1 bod

2. V kádince určené pro rotační diskovou elektrodu jsme v 750 ml čisté vody rozpustili 0,63 g sedmdesátiprocentní kyseliny chloristé a vše promíchali. Na platinové pracovní elektrodě kruhového tvaru o průměru 5,0 mm jsme poté měnili napětí pro reakci vzniku vodíku, až jsme dosáhli limitního proudu 0,29 mA. Po jeho změření jsme elektrodu roztočili na frekvenci 3 600 rpm, kde velikost limitního proudu byla 11,5 mA. Určete difuzní koeficient a tloušťku difuzní vrstvy před roztočením. Kinematická viskozita vody je $\nu = 0,9 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. – 3 body
3. Najděte nejvyšší výkon, který může galvanická cela s následujícími parametry poskytnout, a určete odpovídající zátěž. Pro jednoduchost uvažujte Tafelův režim s Tafelovým sklonem 100 mV/dec a parametrem $I_0 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ A}$. Ohmický odpor je $R_\Omega = 55 \text{ m}\Omega$. Napětí při rozpojení obvodu je 1,18 V, difuzní režim neuvažujte. – 3 body
4. Odvoďte Kouteckého-Levičovu rovnici, kterou jsme uvedli v textu seriálu. Vyjděte z odvozování Levičovy rovnice za situace, kdy $c(z=0) = c^s \neq 0$. – 3 body

Jarda chtěl dostat do seriálu hydrodynamiku, ale ani on nepochopil, jak funguje.

Úloha 1

Z textu seriálu opíšeme Levičovu rovnici

$$I_{\text{lim}} = 0,62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}c_b$$

a postupně vypíšeme jednotky všech veličin v SI

$$\begin{aligned} [i_{\text{lim}}] &= \text{C} \cdot \text{s}^{-1}, \\ [0,62] &= 1, \\ [n] &= 1, \\ [F] &= \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ [A] &= \text{m}^2, \\ [D] &= \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, \\ [\nu] &= \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, \\ [\omega] &= \text{s}^{-1}, \\ [c_b] &= \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}, \end{aligned}$$

kde pro připomenutí i_{lim} je limitní proud elektrodou, 0,62 je bezrozměrná konstanta, n počet elektronů v reakci, F Faradayova konstanta, A plocha elektrody, D difuzní koeficient, ν kinematická viskozita roztoku, ω úhlová rychlost otáčení elektrody a konečně c_b objemová koncentrace reaktantů v roztoku.

Rovnici přepíšeme do řeči jednotek

$$\begin{aligned} A &= \text{C} \cdot \text{s}^{-1} = 1 \cdot 1 \cdot \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \text{m}^2 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})^{2/3} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})^{-1/6} \cdot (\text{s}^{-1})^{1/2} \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = \\ &= \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{m}^{4/3} \cdot \text{s}^{-2/3} \cdot \text{m}^{-2/6} \cdot \text{s}^{1/6} \cdot \text{s}^{-1/2} \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = \\ &= \text{C} \cdot \text{mol}^{1-1} \cdot \text{m}^{2-3+4/3-2/6} \cdot \text{s}^{1/6-1/2-2/3} = \\ &= \text{C} \cdot \text{mol}^0 \cdot \text{m}^0 \cdot \text{s}^{-1} = \text{C} \cdot \text{s}^{-1} = A. \end{aligned}$$

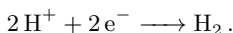
Rovnost jsme tedy dokázali.

Úloha 2

V případě, že se elektrolyt nehýbe, jsme v seriálu odvodili vztah pro limitní proud

$$I_{\text{static}} = nAF \frac{D}{\delta} c_b.$$

V této rovnici jsou momentálně dvě neznáme, a to difuzní koeficient D a tloušťka difuzní vrstvy δ . Plocha elektrody je $A = \pi d^2/4$, F je Faradayova konstanta a n je počet elektronů na jednu reakci, v našem případě $n = 2$, protože na platinové elektrodě probíhá reakce vzniku vodíku



Ještě musíme spočítat koncentraci reaktantů (tedy protonů) v objemu roztoku. Roztok jsme namíchali z $m_{\text{kys}} = 0,63$ g sedmdesátiprocentní kyseliny chloristé, což znamená, že hmotnost přímo HClO_4 je $m_{\text{HClO}_4} = 0,7m_{\text{kys}} = 0,44$ g. Kyselina chloristá se považuje za silnou kyselinu, takže můžeme uvažovat, že se ve vodě všechny její molekuly disociují na H^+ a $(\text{ClO}_4)^-$. Počet uvolněných H^+ (v molech) je tedy stejný, jako původní počet molekul kyseliny, a to

$$n_{\text{H}^+} = n_{\text{HClO}_4} = \frac{m_{\text{HClO}_4}}{M_{\text{HClO}_4}} = 0,0044 \text{ mol},$$

kde $M_{\text{HClO}_4} = 100,46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ je molární hmotnost kyseliny (neplést s počtem elektronů na reakci $n = 2$). Dále pro jednoduchost uvažujme, že se objem elektrolytu při přidání kyseliny nezměnil, protože jsme jí přidali oproti původnímu objemu málo (hustota čisté kyseliny je $1,67 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, což je hodnota blízká hustotě vody, takže náš předpoklad o malé změně objemu je odůvodněný). Molární koncentrace H^+ přidanych kyselinou je tedy

$$c_{\text{H}^+} = \frac{n_{\text{H}^+}}{V} = 0,0059 \text{ M} = 0,0059 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}.$$

Uvědomme si, že i čistá voda má v sobě vždy nějaké rozpuštěné množství iontů H^+ a $(\text{OH})^-$. Při pokojové teplotě je to ale řádově méně, než koncentrace, která nám vznikla rozpuštěním kyseliny.³ Proto tuto vlastní koncentraci protonů můžeme zanedbat.

Koncentraci reaktantů jsme tedy s úspěchem našli, stále ale potřebujeme spočítat D a δ . Zkusme se proto podívat, jestli nám k řešení úlohy nemůže pomoci Levičova rovnice při měření s rotující elektrodou. Pro limitní proud udává rovnice

$$I_{\text{RDE}} = 0,62nFA D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} c_b,$$

kde $\omega = 2\pi f$ je úhlová rychlost rotace s frekvencí $f = 3600 \text{ rpm} = 60 \text{ Hz}$. Kinematická viskozita vody je podle zadání $\nu = 0,9 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. V této rovnici tedy jako jediná neznámá zůstává difuzní koeficient

$$D = \left(\frac{I_{\text{RDE}}}{0,62nFA \nu^{-1/6} \omega^{1/2} c_{\text{H}^+}} \right)^{3/2} \doteq 8,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}.$$

³Všechny tyto úvahy souvisí s pH, o kterém bude řeč v 6. dílu seriálu.

Získali jsme tedy hodnotu difuzního koeficientu, kterou nyní využijeme pro stanovení difuzní délky δ

$$\delta = nAF \frac{D}{I_{\text{static}}} c_b = 0,66 \text{ mm}.$$

Tento výsledek je poměrně vysoký, zpravidla se difuzní délka pohybuje v řádu mikrometrů či desítek μm . Je proto vidět, že jednoduchý popis uvedený v seriálu zcela nepokrývá všechny děje, které se u povrchu elektrody odehrávají.

Úloha 3

V Tafelově režimu platí podle toho, co jsme uvedli v seriálu, závislost proudu na přepětí jako

$$I = I_0 10^{-\frac{\eta}{b}},$$

kde $b = 100 \text{ mV/dec}$ je Tafelův sklon. Pro standardní práci s exponenciálou můžeme psát

$$I = I_0 \exp\left(-\ln 10 \frac{\eta}{b}\right),$$

odkud vyjádříme přepětí jako

$$\eta = -\frac{b}{\ln 10} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right).$$

V galvanické cele klesá s rostoucím proudem napětí kvůli ztrátám způsobeným kinetikou elektrody, a to jako

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{reac}} + \eta,$$

kde $E_{\text{reac}} = 1,18 \text{ V}$ je napětí při rozpojeném obvodu, tedy nulovém proudu, a η je dle předchozích rovnic záporné. Hodnoty simulují palivový článek, ve kterém z kyslíku a vodíku vzniká voda a elektrická energie. Další ztráty způsobuje ohmický odpor systému R_Ω . Ten snižuje výstupní napětí o $R_\Omega I$. Pokud neuvažujeme další efekty, jako je přenos hmoty, je výsledné napětí na galvanické cele v závislosti na proudu dáno jako

$$E = E_{\text{reac}} - \frac{b}{\ln 10} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) - R_\Omega I.$$

Výkon pak bude

$$P = EI = E_{\text{reac}}I - \frac{bI}{\ln 10} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) - R_\Omega I^2,$$

Abychom našli maximální hodnotu pro výkon, výraz zderivujeme podle proudu a derivaci položíme rovnu nule

$$\frac{dP}{dI} = E_{\text{reac}} - \frac{b}{\ln 10} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) - \frac{b}{\ln 10} - 2R_\Omega I = 0,$$

což vede ke vztahu

$$\left(E_{\text{reac}} - \frac{b}{\ln 10}\right) - 2R_\Omega I_{\text{max}} = \frac{b}{\ln 10} \ln\left(\frac{I_{\text{max}}}{I_0}\right),$$

který analyticky není řešitelný. Numerická hodnota je $I_{\text{max}} \doteq 2,9 \text{ A}$.

Z podmínky nulové derivace můžeme dosadit do vztahu pro výkon, který se nám zjednoduší na

$$P_{\text{max}} = I_{\text{max}} \left(\frac{b}{\ln 10} + R_\Omega I_{\text{max}} \right) \doteq 0,59 \text{ W}.$$

Napětí při maximálním výkonu je pak jednoduše

$$E_{\max} = \frac{b}{\ln 10} + I_{\max} R_{\Omega} = 0,2 \text{ V}.$$

Odpovídající zátěží musí protékat proud $I_{\max}$ a zároveň na ní musí být napětí $E_{\max}$, musí proto mít odpor

$$R_{\max} = \frac{E_{\max}}{I_{\max}} = \frac{b}{I_{\max} \ln 10} + R_{\Omega} = 0,07 \Omega.$$

Za těchto podmínek se sice maximalizuje výkon, ale napětí je poměrně nízké a pro praktické aplikace nevhodné.

Úloha 4

Odvození této rovnice je snadné. Pravá strana integrované rovnice je stejná, na levé se objeví rozdíl $c^b - c^s$. Limitní proud v této situaci můžeme zapsat jako

$$I = 0,62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}(c^b - c^s) = I_{\lim}\left(1 - \frac{c^s}{c^b}\right).$$

Kinetika reakce lze popsat jako

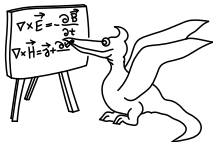
$$I = nFAkc^s = I_{\text{kin}}\frac{c^s}{c^b}.$$

Dosazením do předchozí rovnice

$$I = I_{\lim}\left(1 - \frac{I}{I_{\text{kin}}}\right) \Rightarrow \frac{1}{I} = \frac{1}{I_{\text{kin}}} + \frac{1}{I_{\lim}},$$

čímž jsme rovnici odvodili.

Jaroslav Herman
jardah@fykos.cz



Seriál: Elektrochemie 6 – migrace, voltametrie a pH

Gratuluujeme všem řešitelům, kteří si i v šesté sérii otevřeli text seriálu a pouští se do jeho čtení. Máme za sebou dlouhou cestu, kterou se nám za posledního více než půl roku podařilo během pěti sérií společně ujt. Než se ale pustíme do vzájemného loučení, měli bychom se pustit do textu posledního dílu našeho seriálu. V něm se seznámíme s ještě jednou metodou, která je užívána k charakterizaci elektrochemických reakcí, a to s cyklickou voltametrií. Následně si něco řekneme o indexu pH a seznámíme se s Pourbaixovými (čti „půrbézovými“) diagramy. To by nám mohlo pro tento rok stačit, ještě ale uzavřeme rubriku *Něco navíc* zajímavým okénkem, jak zkoumat elektrochemické jevy jinými, neelektrochemickými metodami.

Elektrický odpor

V minulém díle jsme slíbili, že si více přiblížíme migraci iontů v elektrolytu. Abychom si však v seriálu nepovídali pouze o elektrochemii, probereme si pohyb náboje trochu obecněji a představíme si Drudeho model⁴, který byl na začátku 20. století jedním z prvních vysvětlení elektrické vodivosti v kovech. Z mikroskopických parametrů při něm byly odvozené makroskopické, jako je měrný odpor nebo vodivost.

Uvažujme elektrostatické pole s potenciálem φ , jehož hodnota je dána funkcí $\varphi(\mathbf{r})$ v závislosti na poloze $\mathbf{r}$ v prostoru. V minulém díle jsme se trochu seznámili s pojmem gradient, takže zde můžeme uvést, že intenzita elektrického pole $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ souvisí s gradientem⁵ jako

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\varphi(\mathbf{r}).$$

Síla, která působí na náboj q v tomto elektrostatickém poli, je pak jednoduše úměrná elektrické intenzitě

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E}.$$

Podle Drudeho modelu se elektrony ve vodiči tepelně chaoticky pohybují stejně jako částice v plynech. Dokud není přiložené elektrické pole, tak potom ale v průměru zůstávají na svých místech. Jakmile na ně však začne působit vnější elektrické pole, tak sice jejich chaotický tepelný pohyb nepřestane, ale v průměru se začnou pohybovat podle elektrické síly $\mathbf{F}$, která na ně působí.

Částice, která se pod vlivem takové síly bude pohybovat ve vakuu, tak bude pořád zrychlovat podle Newtonova⁶ pohybového zákona $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$, kde m je hmotnost částice a $\mathbf{a}$ je její zrychlení. Takto se částice pohybuje, dokud s něčím nezačne interagovat, např. do něčeho nenarazí. V kovu,

⁴Paul Karl Ludwig Drude byl německý fyzik, jehož nejznámějším výsledkem byla právě teorie vodivosti kovů.

⁵Napětí je definováno jako rozdíl potenciálu ve dvou bodech. Gradient potenciálu je vlastně jen rozdíl potenciálu ve dvou velmi blízkých bodech vzdálených od sebe nekonečně malou vzdáleností dx . Touto vzdáleností je rozdíl potenciálu dělen.

⁶Isaac Newton je pro své pohybové zákony znám natolik, že jej nebudeme dále představovat.

kde pohyb elektronů způsobuje elektrický proud, ovšem taková doba mezi srážkami nemůže trvat velmi dlouho, protože je v okolí přítomno velké množství částic – atomů a ostatních elektronů.

Při srážce předají svoji kinetickou energii do okolí, což se v konečném důsledku projevuje jako Joulovo teplo. Vlivem elektrického pole však elektron znovu získá rychlost a energii, dokud se ovšem znovu s něčím nesrazí. Srážky jsou náhodný proces, ale můžeme zavést střední dobu mezi srážkami τ , která je jakýmsi zprůměrováním času mezi srážkami pro všechny elektrony.

Průměrnou rychlost elektronu tak můžeme psát jako $\mathbf{v} = \mathbf{a}\tau$. Zkusme nyní dosadit z předchozích rovnic a dostaneme vztah mezi touto rychlostí a intenzitou elektrického pole

$$\mathbf{v} = \mathbf{a}\tau = \frac{\tau}{m}\mathbf{F} = \frac{\tau q}{m}\mathbf{E} = \mu\mathbf{E},$$

kde jsme zavedli $\mu = \tau q/m$ jako nový parametr systému jménem *mobilita*. Tento vztah popisuje lineární závislost střední rychlosti elektronů na intenzitě elektrického pole.

Když ovšem tuto střední rychlost elektronů vynásobíme jejich koncentrací a nábojem, dostaneme proudovou hustotu $\mathbf{j}$ – náboj, který projde plochou za jednotku času. Dostáváme tak Ohmův zákon v takzvaném diferenciálním tvaru

$$\mathbf{j} = nq\mathbf{v} = nq\mu\mathbf{E} = \frac{n\tau q^2}{m}\mathbf{E} = \sigma\mathbf{E},$$

kde n je koncentrace elektronů v kovu. Dosazením za náboj elektronu $q = -e$ a jeho hmotnost $m = m_e$ můžeme navíc vyjádřit vodivost kovu jako

$$\sigma = \frac{n\tau e^2}{m_e},$$

kde na materiálu závisí koncentrace volných elektronů n a časová konstanta τ . Připomeňme ještě, že měrná vodivost souvisí s měrným odporem podle vztahu $\rho = 1/\sigma$, a že odpor R vodiče o délce l a ploše průřezu S pak můžeme spočítat jako

$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{S}.$$

Tento model dokázal spojit mikroskopické parametry, jako je střední doba mezi srážkami τ , a makroskopicky měřené, jako je vodivost σ nebo odpor R . Koncentrace elektronů závisí na počtu valenčních elektronů, které se mohou v kovu pohybovat volně a nejsou vázané k jednotlivým atomům. Původně se předpokládalo, že nejvíce ke srážkám přispívají srážky elektronů s atomy kovu. Dnes víme, že elektrony jsou sice ovlivněny periodickým potenciálem, který vytváří kladná jádra atomů s nezaplněným elektronovým obalem, ale rozptylují se spíše kvůli tepelným kmitům mříže a na nepravdělnostech v mříži atomů – defektech. Ačkoli však může být vysvětlení časové konstanty τ jakékoli, Drudeho jednoduchý model nám přichystal půdu, abychom se vrátili zpátky k migraci iontů v elektrolytu.

V Nernstově-Planckově rovnici, kterou jsme uvedli v minulém díle, se vyskytuje člen popisující migraci

$$\mathbf{J}_{\text{mig}} = -\frac{zF}{RT}Dc\nabla\varphi,$$

kde $\mathbf{J}_{\text{mig}}$ je tok iontů způsobený migrací, z je jejich náboj, F Faradayova konstanta, R molární plynová konstanta, T termodynamická teplota, D difuzní koeficient, c koncentrace iontů a φ elektrický potenciál. Jak souvisí tato rovnice se vztahem pro vodivost, který byl odvozen výše?

Celou rovnici vynásobíme nábojem iontů $q = ze$, takže se z toku iontů na levé straně stane proud. Zároveň použijeme vztah pro intenzitu pole $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$, takže dostáváme

$$\mathbf{j} = \frac{qzF}{RT} Dc\mathbf{E}.$$

Porovnáním se vztahem $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$ bychom měli dostat rovnost

$$\sigma = \frac{qzF}{RT} Dc.$$

Dostali jsme úplně jiné vyjádření pro vodivost. Takový vztah kupodivu opravdu platí a vychází z tzv. *Einsteinova vztahu*⁷

$$D = \frac{\mu k_B T}{q} = \mu \frac{R}{q N_A} T,$$

který spojuje difuzní koeficient, teplotu, náboj částic a mobilitu μ . Dosadme tento vztah do rovnosti

$$\sigma = nq\mu,$$

kterou jsme odvodili výše, místo n začneme psát c (jen jsme vyměnili koncentraci volných elektronů za koncentraci iontů v roztoku) a dostaneme

$$\sigma = cq\mu = cqD \frac{qN_A e}{TRe} = \frac{qzF}{RT} Dc.$$

Z tohoto vztahu je například patrné, že vodivost elektrolytu s rostoucí teplotou klesá.⁸

Migrace iontů v elektrolytu je tedy pouze pohyb částic v elektrickém poli. V rámci této kapitoly se nám podařilo najít nebo alespoň uvést některé zajímavé vztahy, které platí při zkoumání vodivosti látek. Na závěr je nutné dodat, že Drudeho model nedokázal vysvětlit některé parametry vodivosti látek, protože neuvažoval kvantovou povahu elektronů a atomů.

Cyklická voltametrie

V předchozích dvou dílech jsme si uvedli příklady dvou elektrochemických experimentálních metod – elektrochemickou impedanční spektroskopií a rotační diskovou elektrodu. V šestém díle zkompletujeme trojici doplněním *cyklické voltametrie*. Tato metoda je opět založena na třech elektrodách tak, jak jsme je popsali v minulém dílu. Dokonce není problém jí měřit přímo na rotační diskové elektrodě, tedy ve stejném experimentálním zařízení, jaké jsme popsali minule.

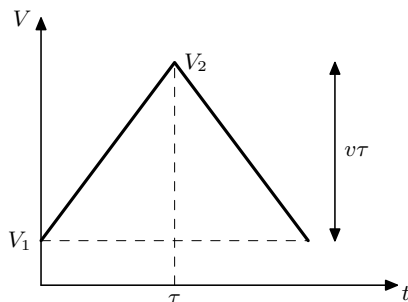
Základem této metody je změna potenciálu lineárně úměrná na čas. Nechť na začátku měření je napětí na dané elektrodě V_1 a na konci, po čase τ , je V_2 . Pak je hlavním parametrem *rychlost skenování*

$$v = \frac{V_2 - V_1}{\tau},$$

která má jednotku $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ a v průběhu celé změny potenciálu je tato veličina konstantní. Rychlost skenování může mít samozřejmě i zápornou hodnotu, pokud jdeme od vyššího napětí k nižšímu. Příklad zvyšování a snižování potenciálu vidíme na obrázku 4.

⁷ Alberta Einsteina netřeba dlouho představovat. Nobelovu cenu získal v roce 1921 za své příspěvky na poli teoretické fyziky, zejména pak za vysvětlení fotoelektrického jevu. Známý je především za vybudování speciální a obecné teorie relativity, je ale vidět, že se zabýval i klasickou fyzikou.

⁸ Na druhou stranu také záleží na tom, jak na teplotě přímo závisí difuzní koeficient.



Obrázek 4: Závislost napětí na čase pro jeden cyklus cyklické voltametrie.

Uvažujme, jaký proud budeme měřit, pokud začneme napětí na elektrodě zvyšovat z hodnoty V_1 konstantní rychlostí skenování v . Předpokládejme přitom vratnou reakci a že na začátku je povrchová koncentrace reaktantů vysoká a produktů nízká. Nejdříve se nemusí dít nic, protože napětí ještě není dostatečně vysoké, aby daná reakce začala probíhat. Po překonání napětí reakce E_{reac} pro dané podmínky začne růst proud, a to podle Butlerovy-Volmerovy rovnice. Se zvyšujícím se napětím pozorujeme stále větší a větší proud.

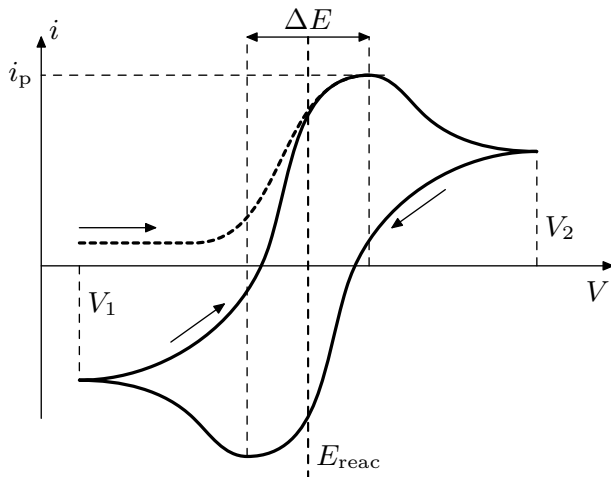
Dostaneme se ale do stavu, kdy v okolí povrchu elektrody začnou docházet reaktanty a je zde příliš mnoho produktů. Proud tedy přestane růst exponenciálně, rychlost zvyšování proudu se zpomalí, až nakonec dosáhne maxima. Při dalším zvyšování napětí rychlostí v se již hodnota proudu dokonce snižuje, protože u elektrody je jen velmi málo produktů. Nakonec se proud ustálí na nějaké hodnotě, ale napětí je pořád vyšší a vyšší, aby se reaktanty mohly dostat z větší a větší vzdálenosti od elektrody. V takovém okamžiku je obvykle zvyšování napětí zastaveno.

Protože ale mluvíme o *cyklické* voltametii, rychlost skenování je v tomto okamžiku (např. na hodnotě V_2) převrácena na opačnou stranu, na hodnotu $-v$. Napětí na elektrodě se tedy stejnou rychlostí vrací zpátky do výchozí hodnoty V_1 . Jakmile jí po stejném čase, jako se dostávalo na hodnotu V_2 , dosáhne, je uzavřený jeden cyklus (obrázek 4). Nic nám ale nebrání změnit rychlost skenování zpět na v a celý proces opakovat.

Napětí se tedy s časem mění vždy lineárně a v závislosti na čase vytváří pilovitý průběh mezi hodnotami V_1 a V_2 . Hodnota proudu se zpravidla v grafech nevykresluje v závislosti na čase, ale v závislosti na napětí, přičemž přepočítání mezi nimi je lineární. V grafu tak vidíme křivku, která reprezentuje proud při zvyšování napětí, ale zároveň je zde i křivka, která byla naměřena při zpětném chodu (obrázek 5). Tyto dvě křivky nejsou stejné, protože koncentrace reaktantů a produktů u elektrody reagují se zpožděním na napětí. Při stejné hodnotě napětí V_x je jiný proud, pokud měříme při dopředném směru skenování, a jiný při zpětném směru, právě kvůli rozdílné koncentraci reaktantů a produktů.

Co se dá z těchto naměřených grafů určit? Jednou ze základních informací o každé reakci je, jestli je *vratná*, tedy jestli vytvořené produkty stejně ochotně reagují zpět na reaktanty, a to z různých důvodů. Pokud reakce vratná není, tak proud při zpětném směru skenování nemusí ani změnit své znaménko, protože přeměna produktů zpět na reaktanty vůbec neprobíhá. Graf tak nemá symetrický tvar a je deformovaný.

Z grafu ale můžeme získat i kvantitativní informace o systému. Pro vratnou reakci, kdy nedochází k adsorpci reaktantů na elektrodě, je maximální proud i_p , který při skenování jedním



Obrázek 5: Závislost proudu na napětí v cyklické voltametii pro vratnou reakci. Počáteční část zvyšování napětí je zakreslena čárkovaně a je odlišná od zbytku grafu, protože je zde počáteční koncentrace reaktantů a produktů, dokud se vlivem reakcí koncentrace nezmění. Na této počáteční části můžeme vidět kapacitní proud i_{cap} . Jsou vyznačeny důležité kvantitativní parametry (i_p a ΔE), které se dají z grafu odečíst.

směrem elektrodou teče, popsán Randlesovou-Ševčíkovou rovnicí⁹

$$i_p = 0,446nFAc_r^b \sqrt{\frac{nFvD}{RT}}.$$

Zřejmá je úměra ploše elektrody A , počtu elektronů na jednu reakci n , Faradayově konstantě F a objemové koncentraci reaktantů c_r^b . Zároveň čím vyšší je difuzní koeficient D , tím větší proud můžeme naměřit, což platí i pro rychlost skenování v . Posledními parametry jsou teplota T a molární plynová konstanta R . Vidíme tedy, že difuze a migrace, jak jsme je popsali v minulém díle seriálu, hrají důležitou roli i v cyklické voltametii. Experimentálním parametrem, který můžeme snadno měnit, je rychlost skenování v . Naměřením maximální hodnoty proudu i_p v závislosti na rychlosti skenování v můžeme určit některý z ostatních parametrů popisující danou reakci.

České jméno u této rovnice patří Augustinu Ševčíkovi, který rovnici odvodil nezávisle na Randlesovi ve své dizertační práci roku 1947. O tomto československém vědci je však na Internetu dostupných jen velmi málo informací. Je tedy smutným dokladem toho, že ačkoli mohou vaše jméno a práce znát vědci i studenti po celém světě, nezaručuje to slávu ani uznání.

Toto selhání trochu napravme v následujícím odstavci:¹⁰ Augustin Ševčík vystudoval v roce 1935 reálné gymnázium v Praze a nastoupil na Fakultu strojního a elektrotechnického inžee-

⁹Ačkoli jsme se s Johnem Randlesem setkali díky jeho práci již ve čtvrtém dílu seriálu, zapomněli jsme jeho jméno více rozebrat. Tento anglický chemik se ve 20. století zasloužil o teoretický rozvoj polarografie, cyklické voltametrie a elektrochemické impedanční spektroskopie.

¹⁰Poděkování za pomoc při hledání ztracené stopy po tomto vědci patří archiváři Mgr. Vítu Šmerhovi z Archivu ČVUT v Praze, který nám dodal cenné informace a odkázal na patřičnou literaturu.

nýrství ČVUT, kde nakonec vypracoval i zmíněnou dizertační práci s výsledkem výtečný. Ačkoli se elektrochemii věnoval ještě několik let, nakonec svůj profesní život přeměroval na výzkum jaderných paliv.

Nyní zpět k maximálnímu proudu i_p . Jeden extrém v hodnotě proudu naměříme při dopředném směru skenování a jeden při zpětném. V případě vratné reakce je hodnota napětí reakce E_{reac} přesně uprostřed mezi napětími, při kterých extrémní hodnoty proudu nastávají. Navíc vzájemná vzdálenost těchto bodů na napěťové ose je

$$\Delta E = \frac{RT}{nF},$$

závisí tedy pouze na teplotě a počtu elektronů dané reakce, který tak můžeme jednoduše určit.

Výše uvedené vlastnosti grafu cyklické voltametrie platí pouze v některých případech. Zpravidla je naměřená závislost výrazně složitější a komplikují ji různé další jevy. To však nemusí být vůbec na škodu – dokážeme-li naměřený graf správně interpretovat, dostaneme další informaci o systému. Uvedme si některé příklady dalších vlastností systému, které se dají touto metodou určit.

Ve čtvrtém dílu seriálu jsme si představili kapacitu elektrické dvojvrstvy na povrchu elektrody. Náboj kondenzátoru Q , kterým jsme tuto vrstvu modelovali, je obvykle určen jako

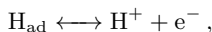
$$Q = CU,$$

kde C je jeho kapacita a U napětí mezi jeho deskami. Když začneme měnit napětí, začne obvodem s kondenzátorem téct proud. Pokud je změna napětí v čase daná konstantní rychlostí skenování v , můžeme psát

$$i_{\text{cap}} = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dU}{dt} = Cv.$$

Při konstantní rychlosti skenování tedy při měření proudu vždy měříme i kapacitní složku i_{cap} , která souvisí s nabíjením elektrické dvojvrstvy. Pokud tedy měříme v nějaké oblasti napětí, kde ještě neprobíhají žádné reakce, naměřený proud je dán čistě touto kapacitní složkou. Můžeme tak určit kapacitu elektrody a odfiltrvat tento vliv při měření na jiných napětích.

Na grafu se ale jako proud může projevit i jiná změna chemického stavu jednotlivých materiálů v systému, než je zkoumaná reakce. Uvedme si příklad s platinou ve vodním roztoku. Pokud je napětí na elektrodě větší než 1,23 V za standardních podmínek, dochází k reakci vzniku kyslíku. Pokud je napětí nižší než 0,0 V, je na platině naopak vylučován vodík. Obě dvě reakce na voltametrickém grafu vidíme, pokud skenujeme v dostatečně širokém napěťovém oknu. Také pozorujeme nabíjení dvojvrstvy. V okolí nuly, ale v kladných hodnotách potenciálu, však měříme výrazně větší proud. Jedná se o reakci



kdy se protonový iont vodíku adsorbuje na povrchu platiny a neutralizuje, nebo naopak. Změříme-li celkový náboj v této oblasti mezi napětími V_1 a V_2

$$Q_{\text{H}} = \int_{t_1}^{t_2} i \, dt = \frac{1}{v} \int_{V_1}^{V_2} i \, dV,$$

víme přesně, kolik atomů vodíku prodělalo zmíněnou reakci. Jestliže ale např. proton adsorbuje na platině na nějakém adsorpčním místě, toto místo obsadí a už zde nemůžou adsorbovat

další protony. Pomocí počtu adsorbovaných protonů tedy můžeme zjistit počet adsorpčních pozic. Víme-li pak, kolik adsorpčních pozic připadá na jednotku plochy platiny, můžeme pomocí přepočtu určit reálnou plochu elektrody, která nemusí být shodná s geometrickou. Tímto postupem tedy můžeme získat informaci o *elektrochemicky aktivní ploše*. Něco podobného bylo vaším úkolem v první podúloze seriálové úlohy ve čtvrté sérii.

Problém samozřejmě nastává, pokud neznáme koeficient úměrnosti mezi počtem adsorpčních pozic a jednotkou plochy. Do určení náboje se navíc mohou promítnout i jiné vlivy, jako je zmíněné nabíjení dvojvrstvy nebo jiné děje, které mohou znesnadnit interpretaci. Adsorpce vodíku na platině je sice nejlépe demonstrovujícím případem, je ale možné použít jako adsorbát i molekuly CO či dokonce atomy mědi.

Při cyklické voltametii můžeme provést desítky či stovky po sobě jdoucích cyklů, a sledovat tak například degradační změny na našem systému. Záleží pak na jednotlivých kombinacích materiálu elektrod a elektrolytů, jak konkrétní grafy vypadají a co z nich lze vyčíst. Pro seznámení se s cyklickou voltametii nám tak uvedené informace budou stačit, ačkoli je to zajímavá a široce používaná elektrochemická metoda.

pH a jeho měření

V prvních kapitolách jsme se při řešení elektrochemických rovnic často setkali s ionty H^+ a $(\text{OH})^-$ jako reaktanty nebo produkty. Dokonce jsme podle jejich koncentrace rozlišovali kyselé a zásadité prostředí. Aby nás při čtení seriálu neodradilo množství chemických termínů, začali jsme se věnovat více fyzikálním tématům. Na závěr šestého dílu se však k těmto začátkům vrátíme.

Molární koncentraci rozpuštěných iontů $[\text{H}^+]^{11}$ v roztoku totiž můžeme zjednodušeně popsat pomocí indexu pH (z angl. *potential of hydrogen*) jako

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+],$$

kde logaritmus je dekadický.¹² Při desetinásobném zvýšení molární koncentrace se proto hodnota pH sníží o 1. Čistá voda má pH = 7 při teplotě 25 °C, což tedy odpovídá koncentraci protonů $10^{-7} \text{ M} = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Prostředí s tímto pH se označuje jako neutrální. Kyselější prostředí má pH nižší, zásaditější vyšší. Škála pH se zpravidla udává od 0 do 14, může ale nabývat ještě více extrémních hodnot. Jedná se o důležitý parametr pro správné fungování biologických systémů, v průmyslových a medicínských procesech, v životním prostředí, ale také, jak uvidíme za chvíli, v elektrochemii a charakterizaci materiálů.

Elektrochemie nám nabídla poměrně elegantní metodu, jak pH měřit. Uvažujme, že v měřeném roztoku je koncentrace protonů c_{sol} a náš pH-metr má v sobě zabudovanou referenční elektrodu s roztokem o koncentraci c_{ref} . Pak stačí využít znalost Nernstovy rovnice

$$E_{\text{reac}} = E_{\text{reac}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{c_{\text{sol}}}{c_{\text{ref}}}\right) = -\frac{\ln 10 RT}{zF} \log\left(\frac{c_{\text{sol}}}{c_{\text{ref}}}\right).$$

Uvažujme, že na referenční elektrodě i ve vzorku probíhá stejná reakce, pouze opačným směrem, proto je $E_{\text{reac}}^{\circ} = 0$. Ze změřeného napětí E_{reac} tak pouze ze znalosti teploty a referenční koncentrace dostaneme hodnotu pH roztoku jako

$$\text{pH} = -\log c_{\text{sol}} = -\left(\log c_{\text{ref}} - \frac{zF}{\ln 10 RT} E_{\text{reac}}\right).$$

¹¹Případně iontů $(\text{H}_3\text{O})^+$.

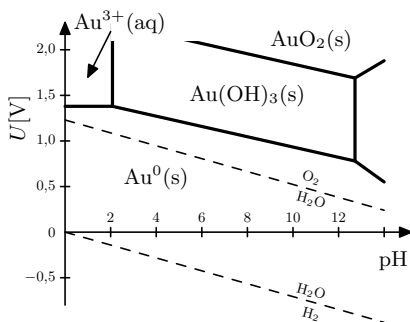
¹²Podobně jako u reakčního kvocientu i tady bychom měli pH správně definovat pomocí *aktivity* iontů. Pro první pochopení však zůstaneme u koncentrace iontů.

Pourbaixův diagram

Doposud jsme se v seriálu věnovali spíše obecným principům nebo jednotlivým elektrochemickým metodám. Zřejmé ale jsou veškeré výsledky ovlivněné tím, co použijeme za materiály v našich elektrochemických systémech. Zásadní jsou reaktanty a produkty, ale také katalyzátory nebo třeba materiál elektrod. Jednotlivé látky můžou v systému za různých podmínek nějak reagovat, a ne vždy jsou tyto reakce chtěné (ve čtvrtém díle jsme si např. rozebrali korozi). Pro fungování našeho systému je tak volba vhodných materiálů naprosto klíčová.

O několik odstavců výše jsme se věnovali pH, které zásadně ovlivňuje vlastnosti prostředí. Dalšími vlivy, které mohou přispívat k reakci jednotlivých materiálů v systému, jsou např. elektrický potenciál, tlak, teplota nebo koncentrace rozpuštěných látek. Právě pH a potenciál ale mají speciální postavení, alespoň v *Pourbaixových diagramech*.¹³

Jedná se o grafy, kde je na vodorovné ose vynesena hodnota pH, na svislé je potenciál v daném místě a v závislosti na těchto dvou parametrech je plocha grafu rozdělena na několik oblastí podle toho, v jakém stavu se materiál (pro který je graf vykreslen) vyskytuje. Jako příklad si vezmeme Pourbaixův diagram zlata (obrázek 6). V dolní části je oblast, ve které se zlato vyskytuje v oxidačním stavu Au^0 . V tomto rozsahu pH a přiloženého potenciálu se se zlatem nic neděje. Ve střední oblasti s vyšším potenciálem ale vidíme, že stav může být $\text{Au}(\text{OH})_3(\text{s})$ – na povrchu se vytvoří vrstva hydroxidu zlatitého, která je ve formě pevného skupenství. Dochází k *pasivaci* povrchu.¹⁴ Při velmi nízkých hodnotách pH a vysokém potenciálu je ale zlato ve stavu Au^{3+} , což odpovídá jednotlivým rozpuštěným iontům v roztoku. Při takových podmínkách zlato *koroduje* a nedrží již své pevné skupenství. Podobné je tomu při velmi vysokém pH, kde se zlato rozpouští ve formě iontů spolu s kyslíkem a vodíkem.



Obrázek 6: Pourbaixův diagram pro zlato. Vidíme, že zlato se vyskytuje v několika fázích – stabilní kovové Au^0 , ale i rozpuštěné Au^{3+} a pasivované $\text{Au}(\text{OH})_3$ a AuO_3 .

Pourbaixův diagram je tedy analogií jiných fázových diagramů, např. závislosti skupenství na tlaku a teplotě. I on popisuje stav (*fázi*) daného materiálu za daného pH a potenciálu. Pokud daný materiál chceme v našem systému použít, musíme si být jistí, že bude mít při daných podmínkách tu správnou fázi, tedy že se nebude pasivovat např. svým oxidem, nebo

¹³Marcel Pourbaix byl belgický chemik, ale kupodivu také známý pianista. Za svého života ve dvacátém století se zabýval zejména korozi, což ho přivedlo právě k sestavení diagramů, které nesou jeho jméno.

¹⁴S tímto termínem jsme se setkali v kapitole o korozi. Pasivační vrstva může být buď ochranná, kdy objemově částí touto reakcí po vytvoření vrstvy už nereagují, nebo nikoli. Pourbaixův diagram nicméně nedává žádnou informaci o tom, který z těchto dvou typů se na povrchu vytvoří.

dokonce rozpouštět. Uvedené zlato je ve svém imunním stavu ve velké části diagramu, ale takový hliník se i při velmi nízkých potenciálech pokryje svým oxidem nebo koroduje.

Jak již bylo zmíněno výše, stav látky ovlivňují i další faktory, proto se diagramy zpravidla vykrešlují za standardního tlaku a teploty, protože při jiných parametrech by vypadaly jinak. Dále graf obsahuje pouze termodynamický výsledek v rovnováze, ale neuvádí nic o kinetice přechodu mezi jednotlivými fázemi. Jestliže tedy systém při daném napětí a pH podle diagramu koroduje, může trvat velmi dlouhý čas, než se tato reakce projeví, protože její kinetika může být velmi pomalá.

Jednotlivé oblasti diagramu jsou od sebe oddělené přímkami¹⁵, nemělo by proto být složité tyto přímkypopsat. A skutečně, rozdělení oblastí v diagramu vychází z nám velmi dobře známé Nernstovy rovnice

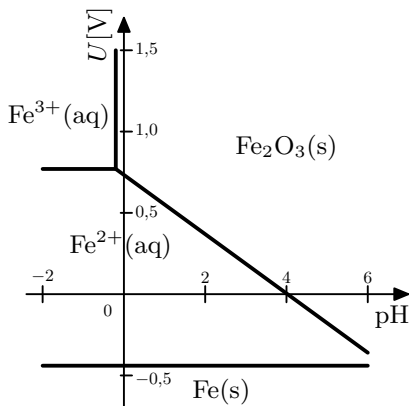
$$E_{\text{reac}} = E_{\text{reac}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln(Q) ,$$

kde E_{reac}° je standardní redukční potenciál a Q je reakční kvocient, který byl zaveden ve druhém dílu seriálu. Pro připomenutí, pokud máme reakci



pak reakční kvocient nabývá tvaru

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



Obrázek 7: Pourbaixův diagram pro železo se zakreslenými čtyřmi přímkami, které odpovídají rozebíraným reakcím.

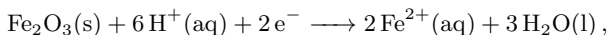
Ukažme si popis jednotlivých hranic na výše zmíněném železu (obrázek 7). Hranici mezi jednotlivými fázemi hledáme vždy pro dvojici reaktantů a produktů, které jsou spolu spojené chemickou reakcí. Začneme reakcí



¹⁵Alespoň v prvním přiblížení, kterým se tady zabýváme. V literatuře je možné najít složitější příklady.

kteřá má standardní redukční potenciál $E_{\text{reac}}^{\circ} = 0,77 \text{ V}$, a hledejme, jak její redukční potenciál závisí na koncentraci H^+ , tedy na pH. Tato reakce nemá jako reaktanty nebo produkty H^+ , takže zjevně nezávisí na pH. V Pourbaixově diagramu se proto zobrazí jako horizontální přímka na hodnotě $E_{\text{reac}}^{\circ} = 0,77 \text{ V} = E_{\text{reac}}$. Nad touto hranicí je železo v oxidovaném stavu Fe^{3+} , pod ní v redukovanejší formě Fe^{2+} . Pod hranicí napětí $E_{\text{reac}} = 0,77 \text{ V}$ totiž samovolně probíhá redukce tak, jak je naznačeno ve směru předchozí rovnice, takže ionty Fe^{3+} se přemění na Fe^{2+} , proto je pro tuto oblast Fe^{2+} přítomnou formou železa. Nad hranicí $E_{\text{reac}} = 0,77 \text{ V}$ je tomu ale naopak, reakce probíhá v opačném směru, takže vznikají ionty Fe^{3+} . Každopádně je železo v obou dvou případech v rozpuštěné formě.

Jako další reakci uvažujeme



jejíž standardní redukční potenciál je $E_{\text{reac}}^{\circ} = 0,73 \text{ V}$. Protože pracujeme s redukčními potenciály, opět jsme ji napsali ve směru redukce. Nyní je směr důležitý, protože nám určuje hodnotu Q , která vystupuje v Nernstově rovnici

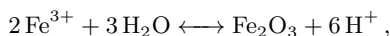
$$E_{\text{reac}} = E_{\text{reac}}^{\circ} - \frac{\ln 10 RT}{zF} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{H}_2\text{O}]^3}{[\text{H}^+]^6 [\text{Fe}_2\text{O}_3]} \right).$$

Koncentraci vody považujeme za jednotkovou, stejně jako koncentraci pevné látky Fe_2O_3 podle pravidel, která jsme uvedli ve druhém dílu seriálu. Protože pracujeme za standardních podmínek, můžeme uvažovat i $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ M}$, tedy jednotkovou koncentraci rozpuštěných iontů. Jediným parametrem tak zůstává koncentrace protonů $[\text{H}^+]$, pro kterou platí $\log[\text{H}^+] = -\text{pH}$. Spolu se $z = 2$ dosadíme do Nernstovy rovnice

$$\begin{aligned} E_{\text{reac}} &= 0,73 \text{ V} - \frac{\ln 10 RT}{2F} \log \left(\frac{1}{[\text{H}^+]^6} \right) = 0,73 \text{ V} + 6 \frac{\ln 10 RT}{2F} \log([\text{H}^+]) = \\ &= 0,73 \text{ V} - 3 \frac{\ln 10 RT}{F} \text{pH}. \end{aligned}$$

Dostali jsme tedy grafickou závislost přímky $y = q - kx$, kde $y = E_{\text{reac}}$, $q = E_{\text{reac}}^{\circ} = 0,73 \text{ V}$ a $k = 3(2,3RT)/F \doteq 3 \cdot 60 \text{ mV}$. Na jeden stupeň pH se napětí sníží přibližně o 180 mV. Tato přímka znázorňuje linii přechodu mezi stavy Fe^{2+} a Fe_2O_3 . Pokud je napětí nižší, reakce probíhá jako redukce, v této oblasti je tedy železo ve formě produktu $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$. Pokud je napětí vyšší při daném pH než nalezená hranice, najdeme železo ve formě oxidu $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$. Abychom vymezili oblast, kde se může nacházet železo ve stavu Fe^{2+} , musíme najít průsečík přímek $y_1 = 0,77 \text{ V}$ a $y_2 = 0,73 \text{ V} - 180 \text{ mV} \cdot \text{pH}$. Jednoduchým porovnáním hodnot y obou rovnic zjistíme, že se protínají v bodě s $\text{pH} = -0,22^{16}$

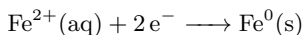
Předchozí přímka závisela jak na pH, tak na potenciálu. V grafu vidíme ale i vertikální přímky, které nezávisí na napětí. Takové reprezentují přechody mezi fázemi, při nichž se nemění oxidační číslo žádného z reaktantů a produktů. Taková reakce je v našem systému např.



¹⁶Když si najdeme obrázek Pourbaixova diagramu železa na internetu, je tento průsečík mnohdy poměrně daleko v kladným oblastech pH, někde u hodnoty 2. Je to dáno tím, že při našem výpočtu výše jsme uvažovali koncentraci rozpuštěných iontů $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ rovnu 1 M. Pokud ji ale budeme uvažovat nižší, tak se průsečík posune podle Nernstovy rovnice směrem k vyšším pH. Už tady tedy vidíme, že Pourbaixův diagram velmi závisí na podmínkách, za kterých je nakreslený.

a její reprezentace v grafu odděluje oblast s Fe^{3+} a Fe_2O_3 . Její poloha na horizontální ose musí odpovídat průsečíku přímek y_1 a y_2 . Kdyby byla např. na nižším pH, pak by existoval přechod mezi $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ a $2\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, který by nezávisel na pH a měl konstantní potenciál. To ale podle rovnice reakce není možné, takže vertikální hranice musí ležet na průsečíku dříve vypočítané horizontální a diagonální hranice.

Dále bychom mohli oblast s Fe^{2+} omezit zespodu oblastí s $\text{Fe}^0(\text{s})$. Reakce



opět nezávisí na pH, je to tedy vodorovná přímka na hodnotě $-0,44\text{ V}$.

Pro komplexní Pourbaixův diagram je nutné zahrnout všechny možné reakce, která pro daný systém nastávají, což jeho sestavení poměrně komplikuje. Také u diskutovaného železa jsme pro jednoduchost zmínili pouze reakce v oblasti s nižším pH. Pokud však takový diagram máme k dispozici, jeho analýzou můžeme rychle zjistit, jestli při daných podmínkách bude náš materiál (většinou kov) v kovovém stavu, zda bude oxidovaný, či se bude rozpouštět.

Něco navíc – metody operando

Všech šest dílů jsme se snažili ukázat, že elektrochemie jako obor nestojí mimo fyziku, ale že je úzce spjata s mnoha oblastmi fyziky, jako je termodynamika nebo elektromagnetismus. Toto propojení jsme viděli hlavně z teoretického hlediska, kdy jsme z fyzikálních základů odvodili různé elektrochemické reakce. Na závěr celého letošního roku si ale ukažme, že i v rámci experimentů lze využít nejrůznější oblasti fyziky pro studium elektrochemických systémů.

Mějme elektrochemický systém, který je předmětem našeho vědeckého výzkumu a chceme popsat, co přesně se v něm děje. Představili jsme některé elektrochemické metody, které nám samy o sobě dávají velmi zajímavou informaci. Může nás ale napadnout, že bychom chtěli systém zkoumat zároveň i nějakou jinou fyzikální metodou.

Základní myšlenkou *operando* měření je zkoumání elektrochemického systému, když zrovna pracuje – na elektrody je připojeno napětí a probíhá elektrochemická reakce. Tento systém ale zároveň zkoumáme pomocí ještě nějaké další experimentální metody, která nám dává další informaci o aktuálním stavu systému. Můžeme tak pozorovat, jestli má změna napětí nějaký vliv na katalyzátor v našich reakcích nebo jak se v průběhu měření mění jednotlivé parametry našeho systému. V následujících odstavcích proto prolétáme několik takových experimentálních metod. Mimochodem, za rozvoj každé ze zmíněných experimentálních technik byla udělena Nobelova cena za fyziku.

Ve druhém díle seriálu jsme se zmínili o používání ušlechtilých kovů jako katalyzátorů pro elektrolýzu vody a výrobu vodíku. Reakce probíhají na nanočásticích těchto kovů. Kovy mají periodickou strukturu – mřížku. Když na ni posvítíme rentgenovým zářením o správné vlnové délce, dochází k uspořádanému rozptylu rentgenových paprsků do určitých směrů – *difrakci*. Když tyto paprsky detekujeme, můžeme z jejich směru a intenzity získat informace například o mřížkové konstantě atomů kovu nebo o velikosti částic. To vše v závislosti na elektrochemických parametrech, za kterých náš systém běží.

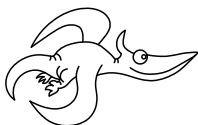
Kromě difrakce existují i další metody, které využívají rentgenové záření pro zkoumání vzorků. Jako další jmenujme *fotoelektronovou spektroskopii*. Jednotlivé fotony mají dostatečnou energii na to, aby z materiálu vyrazily elektrony (vnější fotoelektrický jev). Tyto elektrony byly vázány v atomových obalech, na jejich vyrazení byla potřeba nějaká energie. Ta je charakteristická nejen pro každý prvek, ale dokonce i pro chemickou vazbu! Můžeme tedy zjistit, v jakém chemickém stavu se při elektrochemických procesech náš vzorek nachází.

Uvedme ještě dvě mikroskopické metody – *skenovací tunelový mikroskop* a *mikroskop atomárních sil*. Tyto mikroskopy využívají velmi ostrý hrot (s poloměrem např. 10 nm), který je ve velmi malé vzdálenosti od povrchu. S takovou sondou se pohybujeme těsně nad povrchem a skenujeme bod po bodu jeho tvar. Díky ostrému hrotu jsme dokonce schopni rozlišit jednotlivé atomy povrchu! Je tedy možné zkoumat procesy na povrchu elektrod na atomární úrovni!

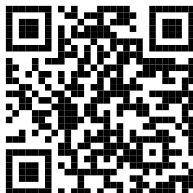
Samozřejmě většinou není možné provádět *operando* měření v klasických elektrochemických celách, ale je potřeba design a podmínky měření vhodně upravit. Díky těmto externím metodám, jejichž výčet by jistě měl být delší než předešlé tři odstavce, jsme však schopni odhalit efekty, které nám mohou napovědět v cestě za vývojem lepších elektrochemických systémů.

Několik slov závěrem

Na začátku prvního dílu jste byli osloveni slovy *Milí řešitelé*, na závěr se však už více hodí *Milí kolegové*, protože vaše znalosti o elektrochemii už jsou na velmi vysoké úrovni. Samozřejmě by se o tomto bohatém a velmi zajímavém oboru na pomezí fyziky a chemie dalo napsat několik seriálů, ukázali jsme si ale alespoň základní zákony a experimentální metody. Protože jste řešitelé fyzikálního semináře, snažili jsme se zvýraznit fyzikální jevy, na kterých byly jednotlivé kapitoly založené, takže doufáme, že nám všechny ty chemické pojmy a názvosloví nezbytné pro celý průběh tohoto textu nakonec odpustíte. Kde to šlo, měli jsme na paměti zmínit přesah do běžného života či zmínění různých zajímavostí a na první pohled nenápadných souvislostí. Při naší cestě jsme potkali mnoho inspirujících osobností a zmínili udělení 12 Nobelových cen. Věříme, že vám celý seriál připadal alespoň trochu zajímavý a zanechal ve vás stopu. V oblasti elektrochemie totiž máme na co navazovat, protože českoslovenští vědci byli v tomto oboru opravdovými světovými hvězdami.



Pořadí řešitelů po V. 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/>.