

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

10 bodů; průměr 4,62;

řešilo 37 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 Gibbovy 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. Uvažujme 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.

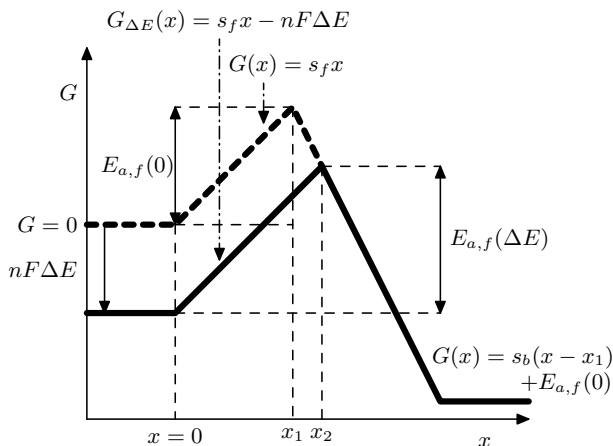
Nyní snížíme energii reaktantů o $nF\Delta E$ tak, jak jsme to udělali v seriálu. Růst G v oblasti energetické bariéry je nyní

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

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 1.



Obrázek 1: 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

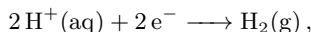
$$E_{a,f}(\Delta E) = E_{a,f}(0) + \alpha nF \Delta E,$$

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 rezerváru 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

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

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 $E_{\text{cell}}^{\circ} = 0 \text{ V}$. To by mohlo poukazovat na první tvar Butler-Volmerovy rovnice. Přepětí $\eta = U - E_{\text{cell}}^{\circ}$ 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 $\Delta E = U - E_{\text{reac}}^{\circ} = U = -25 \text{ mV}$.

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

$$C_2 = B_a - p_a b_c.$$

Dosaďme 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 $p = p_2 = 2 \text{ bar}$. Dosaďme 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 $\Delta G_{100} = 225 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 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

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/>.