## Úloha V.S ... Elektrochemie 5 – přenos hmoty a RDE 10 bodů; (chybí statistiky)

1. *V Levičově rovnici se na pravé straně objevují fyzikální veličiny v neceločíselných mocninách. 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* $\nu = 0{,}9\,\mathrm{mm^2{\cdot}s^{-1}}$. *– 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* $I_0 = 2 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{A}$. *Ohmický odpor je* $R_\Omega = 55\,\mathrm{m\Omega}$. *Napětí při rozpojeném 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

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

a postupně vypíšeme jednotky všech veličin v SI

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

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

Rovnici přepišme do řeči jednotek

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

Rovnost jsme tedy dokázali.

### *Úloha 2*

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

$$I_{\mathrm{static}} = nAF\frac{D}{\delta}c_{\mathrm{b}}\,.$$

V této rovnici jsou momentálně dvě neznáme, a to difuzní koeficient $D$ a tloušťka difuzní vrstvy $\delta$. 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

$$2\,\mathrm{H^+} + 2\,\mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{H_2}\,.$$

Ještě musíme spočítat koncentraci reaktantů (tedy protonů) v objemu roztoku. Roztok jsme namíchali z $m_{\mathrm{kys}} = 0{,}63\,\mathrm{g}$ sedmdesátiprocentní kyseliny chloristé, což znamená, že hmotnost přímo $\mathrm{HClO_4}$ je $m_{\mathrm{HClO_4}} = 0{,}7 m_{\mathrm{kys}} = 0{,}44\,\mathrm{g}$. Kyselina chloristá se považuje za silnou kyselinu, takže můžeme uvažovat, že se ve vodě všechny její molekuly disociují na $\mathrm{H^+}$ a $(\mathrm{ClO_4})^-$. Počet uvolněných $\mathrm{H^+}$ (v molech) je tedy stejný, jako původní počet molekul kyseliny, a to

$$n_{\mathrm{H^+}} = n_{\mathrm{HClO_4}} = \frac{m_{\mathrm{HClO_4}}}{M_{\mathrm{HClO_4}}} = 0{,}0044\,\mathrm{mol}\,,$$

kde $M_{\mathrm{HClO_4}} = 100{,}46\,\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$ 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 $1{,}67\,\mathrm{g{\cdot}cm^{-3}}$, což je hodnota blízká hustotě vody, takže náš předpoklad o malé změně objemu je odůvodněný). Molární koncentrace $\mathrm{H^+}$ přidaných kyselinou je tedy

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

Uvědomme si, že i čistá voda má v sobě vždy nějaké rozpuštěné množství iontů $\mathrm{H^+}$ a $(\mathrm{OH})^-$. Při pokojové teplotě je to ale řádově méně, než koncentrace, která nám vznikla rozpuštěním kyseliny.[1] Proto tuto vlastní koncentraci protonů můžeme zanedbat.

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

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

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

kde $\omega = 2\pi f$ je úhlová rychlost rotace s frekvencí $f = 3\,600\,\mathrm{rpm} = 60\,\mathrm{Hz}$. Kinematická viskozita vody je podle zadání $\nu = 0{,}9\,\mathrm{mm^2{\cdot}s^{-1}}$. V této rovnici tedy jako jediná neznámá zbývá difuzní koeficient

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

Získali jsme tedy hodnotu difuzního koeficientu, kterou nyní využijeme pro stanovení difuzní délky $\delta$

$$\delta = nAF\frac{D}{I_{\mathrm{static}}}c_{\mathrm{b}} = 0{,}66\,\mathrm{mm}\,.$$

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 $b = 100\,\mathrm{mV/dec}$ 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

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

kde $E_{\mathrm{reac}} = 1{,}18\,\mathrm{V}$ je napětí při rozpojeném obvodu, tedy nulovém proudu, a $\eta$ 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 $R_\Omega$. 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

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

Výkon pak bude

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

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

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}I} = E_{\mathrm{reac}} - \frac{b}{\ln 10}\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) - \frac{b}{\ln 10} - 2R_\Omega I = 0\,,$$

což vede ke vztahu

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

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

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

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

Napětí při maximálním výkonu je pak jednoduše

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

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

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

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

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

Kinetika reakce lze popsat jako

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

Dosazením do předchozí rovnice

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

čímž jsme rovnici odvodili.

***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.