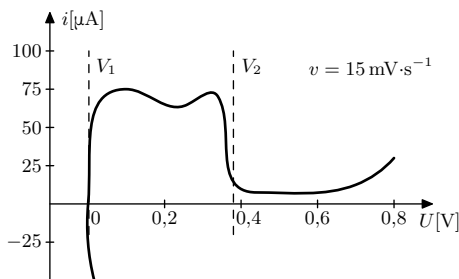


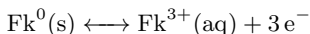
Úloha VI.S ... elektrochemie 6 – migrace, voltametrie a pH 10 bodů; (chybí statistiky)

- 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

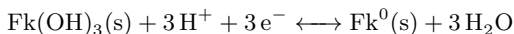


Obrázek 1: Graf z cyklické voltametrie.

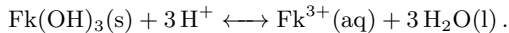
- Nakreslete Pourbaixův diagram hypotetického prvku fykosia za standardních podmínek. Pro tento kov jsou důležité tři reakce:



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 elektrolyzátoru vody s protonově vodivou membránou (tzv. PEM-WE). Podmínkou je stabilita v daném prostředí a kovová forma fykosia. *Jardovi ještě na závěr zbylo pár poznámek.*

Podúloha 1

Uvažujme situaci, která je základem Drudeho modelu. Průměrná rychlost elektronů v kovu je

$$\mathbf{v} = \mu \mathbf{E} = \frac{\tau e}{m_e} \mathbf{E},$$

a průměrná doba mezi srážkami τ . Za tuto dobu elektron danou rychlostí urazí vzdálenost

$$\lambda = |\mathbf{v}| \tau = \frac{\tau^2 e}{m_e} |\mathbf{E}|.$$

Velikost pole známe ze zadání, náboj a hmotnost elektronu jsou známé konstanty. Zbývá nám tedy pro určení λ spočítat τ . Díky znalosti měrné vodivosti mědi $\sigma = 5,95 \cdot 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ jsme schopni určit průměrnou dobu mezi srážkami jako

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

Dosadíme do rovnice pro λ a dostáváme

$$\lambda_D = \frac{\sigma^2 m_e}{n^2 e^3} |\mathbf{E}|.$$

Tady pro změnu musíme určit koncentraci volných elektronů mědi n . V mědi na každý atom připadá 1 volný elektron. Musíme tedy spočítat koncentraci atomů, a to jako

$$n = N_A \frac{\rho}{M_{\text{Cu}}} \doteq 850 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3},$$

kam jsme dosadili hodnotu Avogradovy konstanty N_A , hustotu mědi $\rho = 8940 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a její atomovou hmotnost $M_{\text{Cu}} \doteq 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Číselně má tedy střední doba τ hodnotu

$$\tau = \frac{\sigma m_e}{n e^2} \doteq 2,5 \cdot 10^{-14} \text{ s}.$$

a střední volná dráha je

$$\lambda_D \doteq 1 \cdot 10^{-16} \text{ m} = 0,1 \text{ fm},$$

což je menší než poloměr jádra atomu, vzdálenost mezi atomy je o pět řádů větší. Porovnejme navíc výsledek s hodnotami, které pro tuto veličinu můžeme najít na internetu.

Střední volná dráha elektronu v mědi je podle zdrojů na internetu¹ asi $\lambda_i = 40 \text{ nm}$, tedy o osm řádů větší než ta, kterou jsme vypočítali!

Naše hodnota λ_D je vzdálenost, která udává, o kolik se průměrně posune elektron v čase, než prodělá 2 srážky, protože při výpočtu jsme použili jeho průměrnou rychlost danou velikostí elektrického pole. Jak jsme ale zmínili v seriálu, pohyb elektronů je chaotický, vybuzený teplotou a probíhá všemi směry. Elektron vyrazí jedním směrem, urazí nějakou vzdálenost, pak se odrazí jiným směrem a takto pořád dokola. Pokud je ale ve vodiči elektrické pole, tak se průměrná poloha elektronu posouvá podle síly, která na něj působí. Tento průměrný pohyb je ale mnohem pomalejší než jeho termální pohyb. Mezi srážkami elektron urazí vzdálenost $\lambda_i \gg \lambda_D$, ale tento pohyb se zprůměruje na nulu, zatímco pohyb vlivem elektrické síly zůstává.

¹Např. v tomto článku <https://pubs.aip.org/aip/jap/article/119/8/085101/143910/Electron-mean-free-path-in-elemental-metals>, ale lze najít i zdroje této hodnoty v češtině či v otázkách na fórech.

Uvedli jsme, že podle Drudeho modelu se elektrony chovají jako částice ideálního plynu. Pro řádový odhad střední volné dráhy lze spočítat jejich střední kvadratickou rychlost podle známého vztahu

$$v_T = \sqrt{\frac{3kT}{m_e}} \doteq 120 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$$

a vynásobit střední dobou τ

$$\lambda_D = v_T \tau \doteq 3 \text{ nm},$$

což už je mnohem blíže hodnotě, kterou můžeme najít na internetu. Stále je to však řádový nesoulad, který byl velkou trhlinou v Drudeho teorii, a spolu s dalšími nesrovnalostmi s experimentálními daty donutil vědce k vymyšlení komplexnějších teorií (např. model téměř volných elektronů), které jsou založeny na kvantové povaze částic v kovu.

Podúloha 2

Z grafu musíme numericky zjistit, jaká je plocha pod křivkou mezi napětími V_1 a V_2 , abychom ji pomocí vztahů ze seriálu dokázali převést na náboj, který během měření v tomto intervalu napětí prošel přes elektrodu. Nesmíme ale zapomenout na vliv kapacity elektrody, který je vidět v grafu mezi napětími 0,4 V až 0,6 V jako konstantní, na proud nezávislý na napětí podle vztahu $i_{\text{cap}} = C v$.

Obrázek si stáhneme a vložíme do nějakého grafického programu, kde můžeme dělat základní geometrickou analýzu, jakým je např. *Geogebra*. Pomocí přímek a úseček, které prokládáme přes obrázek grafu, určíme hodnotu $i_{\text{cap}} \doteq 7 \mu\text{A}$. Díky ní můžeme rovnou odpovědět, že kapacita elektrody je

$$C = \frac{i_{\text{cap}}}{v} \doteq 480 \mu\text{F}.$$

Přejdeme k určení náboje mezi napětími V_1 a V_2 . Musíme získat plochu oblasti pod křivkou, ale zároveň nad přímkou určující kapacitní proud. Tuto oblast ohraničíme co nejvýstižněji mnohoúhelníkem a necháme si vypočítat jeho plochu stejně jako na obrázku 2. Vyjde nám přibližně $S = 22 \cdot 10^{-6} \text{ V} \cdot \text{A}$. Tento údaj převedeme na náboj

$$Q = \frac{S}{v} \doteq 1500 \mu\text{C},$$

takže můžeme uvažovat elektrochemicky aktivní plochu elektrody jako

$$A = \frac{Q}{\sigma_{\text{Pt}}} = 6,1 \text{ cm}^2,$$

kam jsme podle zadání dosadili $\sigma_{\text{Pt}} = 240 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$.

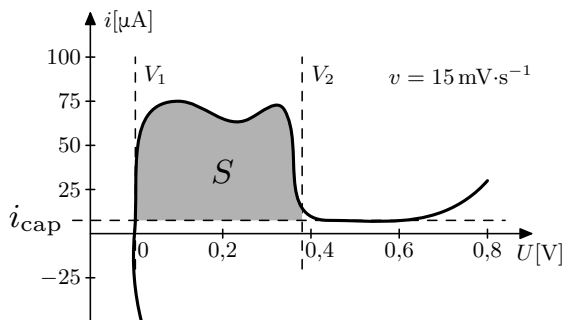
Dále určíme plošnou hustotu kapacity elektrody

$$c = \frac{C}{A} \doteq 80 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}.$$

Ve čtvrtém díle seriálu jsme odhadli plošnou hustotu kapacity na

$$c = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d} \doteq 70 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2},$$

což je v dobrém souladu s experimentálním výsledkem. Vzdálenost $d = 1 \text{ nm}$ adsorbovaných iontů tak byla odhadnuta dobře.

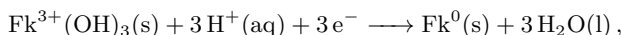


Obrázek 2: Graf z cyklické voltametrie se znárodněným kapacitním proudem a plochou pod křivkou, která odpovídá náboji adsorbovaných atomů vodíku.

Podúloha 3

Pro všechny reakce určíme, jestli závisí na pH a případně napíšeme Nernstovu rovnici, tak jako jsme to dělali v seriálu. U první reakce v zadání nevystupuje jako reaktant nebo produkt H^+ , takže potenciál této reakce nezávisí na pH. Hranici mezi fázemi $\text{Fk}^0(\text{s})$ a $\text{Fk}^{3+}(\text{aq})$ je tak v Pourbaixově grafu horizontální přímkou s konstantní hodnotou napětí 1,63 V.

U druhé reakce vidíme, že jako reaktanty vystupují protony v roztoku, takže redukční potenciál závisí na jejich koncentraci a tedy i pH. Reakci napíšeme ve směru redukce



takže už víme, co bude v Q v čitateli a co ve jmenovateli. Napíšeme Nernstovu rovnici

$$E_{\text{reac}} = E_{\text{reac}}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Fk}^0(\text{s})][\text{H}_2\text{O}(\text{l})]^3}{[\text{Fk}(\text{OH})_3(\text{s})][\text{H}^+]^3},$$

kde ale koncentrace kapalin a pevných látek dle naší konvence považujeme za jednotkové. Rovnice se tak zjednoduší na tvar

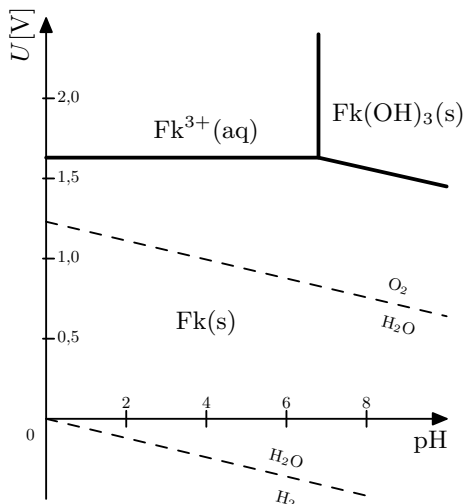
$$E_{\text{reac}} = E_{\text{reac}}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]^3} \doteq E_{\text{reac}}^\circ + 3 \frac{2.3RT}{zF} \log[\text{H}^+] = 2,04 \text{ V} - \frac{2.3RT}{F} \text{pH},$$

kam jsme při posledním rovnítku dosadili $z = 3$ a $E_{\text{reac}}^\circ = 2,04 \text{ V}$.

Spočítejme nyní průsečík obou nalezených přímek

$$1,63 \text{ V} = 2,04 \text{ V} - 59 \text{ mV} \cdot \text{pH}_i \quad \Rightarrow \quad \text{pH}_i \doteq 6,9.$$

V třetí rovnici nedochází ke změně oxidačního čísla žádného z atomů, proto může být hodnota napětí pro tuto reakci libovolná. Protože tato rovnice tvoří rozhraní mezi dvěma fázemi, které jsme uvažovali v předchozích rovnicích, musí být její hodnota pH opět rovna $\text{pH}_i \doteq 6,9$. Na obrázku 3 je vykreslen Pourbaixův graf vyobrazující všechny tři reakce ze zadání.



Obrázek 3: Pourbaixův diagram pro zadané reakce fykosia. Zobrazena i oblast stability vody, která je důležitá pro řešení bonusu.

Řešení bonusu

Musíme určit, jaké podmínky z hlediska potenciálu a pH panují na anodě elektrolyzáru vody s protonově vodivou membránou (PEM-WE). Už jsme si v seriálu v tomto ročníku říkali, že minimální napětí pro elektrolyzu mezi anodou a katodou je za pokojové teploty 1,23 V. Protože na katodě vzniká vodík (a to často na platině, která se používá jako katalyzátor), můžeme uvažovat, že je na ní potenciál blízký nule, podobně jako je tomu u standardní vodíkové elektrody. Zbýlých 1,23 V je tedy na anodě.

Víme ale také, že aby tek l proud a reakce probíhala, je zapotřebí nějaké přepětí. Celkové napětí na elektrolyzáru tak musí být mnohem vyšší a problematická je v tomto ohledu hlavně anoda, protože reakce vzniku kyslíku je mnohem složitější než reakce vzniku vodíku. Na anglické Wikipedii² se můžeme dočíst, že typické napětí na celém elektrolyzáru musí být 1,75 V až 2,2 V, aby produkce vodíku probíhala dostatečně rychle. To nám dává dost jasné vymezení, v jaké části Pourbaixova grafu se pohybujeme.

V řešení jsme zjistili, že pro napětí na anodě vyšší než 1,63 V se fykosium rozpouští. To platí až do $\text{pH} \doteq 6,9$, pak je fykosium ve formě hydroxidu. Podle zadání však potřebujeme kovové fykosium, takže by na anodě mělo být méně než zmíněných 1,63 V. Při vysokém pH by byla hodnota dokonce ještě nižší, ale v PEM-WE je na anodě kyselé prostředí a tedy nízké pH.

Protože je pracovní napětí elektrolyzáru vyšší než napětí, při kterém je fykosium stabilní v kovové formě, a zároveň je přepětí na katodě nízké, můžeme tvrdit, že fykosium není vhodný prvek pro použití na anodě v PEM-WE. Pokud bychom ale ve vývoji pokročili natolik, že bychom dosáhli vysokých proudů při napětích nižších než 1,63 V, dalo by se o použití fykosia minimálně uvažovat.

²https://en.wikipedia.org/wiki/Proton_exchange_membrane_electrolysis

Poznámky k došlým řešením

Výpočet v první podúloze téměř všichni řešitelé zvládli, problémem byla interpretace toho řádového rozdílu. Střední volná dráha udává průměrnou vzdálenost, kterou elektron urazí mezi dvěma srážkami: elektron mimo usměrněného driftového pohybu koná pohyb chaotický tepelný, takže tu střední volnou dráhu urazí všemi směry stejně. Mezi dvěma takovými srážkami se ale průměrně pohybuje driftovou rychlostí a (průměrně) urazí onu nepatrnou vzdálenost, kterou bylo za úkol spočítat.

Ve druhé úloze většina řešitelů zapomněla odečíst vliv kapacitního proudu na výsledný náboj, který pocházel z adsorbovaného vodíku. Numericky se nejednalo o velkou chybu, ale kdyby byla rychlost skenování nastavena vyšší, hrál by kapacitní proud větší roli. Někteří z vás jej pak nepoužili pro výpočet kapacity elektrody, ačkoli je to velmi výhodný experimentální postup.

Třetí úloha byla bez větších problémů. Bonus úspěšně vyřešilo jen několik řešitelů, těm tímto gratulujeme!

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/>.