Příklad 1:

Vztah pro výpočet iontové síly je

kde je náboj iontu a je jeho koncentrace. Místo koncentrace může být ve vztahu molalita. Jednotkou iontové síly by pak nebyl mol dm-3, ale mol/kg. Pro KCl tedy platí:

Koncentraci jednotlivých iontů vyjádříme pomocí koncentrace KCl. Kationtů K+ i aniontů Cl- je v roztoku stejně jako molekul KCl. Jejich koncentrace v roztoku tedy musí být stejná jako koncentrace KCl:

Platí tedy:

1 mol/kg (případně 1 mol dm-3, pokud by iontová síla byla v mol dm-3)

Analogicky pro další sloučeniny:

Pro CuCl2 platí:

Koncentraci jednotlivých iontů vyjádříme pomocí koncentrace CuCl2. Kationtů Cu2+ je v roztoku stejně jako molekul CuCl2. Jejich koncentrace v roztoku tedy musí být stejná jako koncentrace CuCl2:

Aniontů Cl- je v roztoku dvakrát více než molekul CuCl2. Jejich koncentrace v roztoku tedy musí být oproti koncentraci CuCl2 dvojnásobná:

(Před musíme dát 2, aby se obě strany rovnice rovnaly.)

Platí tedy:

1 mol/kg ⇒ 1/3 mol/kg (případně 1/3 mol dm-3)

Pro K3[Fe(CN)6]platí:

Koncentraci jednotlivých iontů vyjádříme pomocí koncentrace CuCl2. Aniontů [Fe(CN)6]3-je v roztoku stejně jako molekul K3[Fe(CN)6]. Jejich koncentrace v roztoku tedy musí být stejná jako koncentrace K3[Fe(CN)6]:

Kationtů K+ je v roztoku třikrát více než molekul K3[Fe(CN)6]. Jejich koncentrace v roztoku tedy musí být oproti koncentraci K3[Fe(CN)6] trojnásobná:

(Před musíme dát 3, aby se obě strany rovnice rovnaly.)

Platí tedy:

1 mol/kg

⇒ 1/6 mol/kg (případně 1/6 mol dm-3)

Příklad 2:

Pro iontovou sílu platí:

Molalitu jednotlivých iontů vyjádříme pomocí molality Al2(SO4)3. Kationtů Al3+ je v roztoku dvakrát více než molekul Al2(SO4)3. Jejich molalita v roztoku je tedy oproti molalitě Al2(SO4)3 dvojnásobná:

(Před musíme dát 2, aby se obě strany rovnice rovnaly.)

Aniontů SO42- je v roztoku třikrát více než molekul Al2(SO4)3. Jejich molalita v roztoku je tedy oproti molalitě Al2(SO4)3 trojnásobná:

(Před musíme dát 3, aby se obě strany rovnice rovnaly.)

Platí tedy:

15 · 0,2 mol/kg = 3 mol/kg

Vztah pro výpočet střední molality je

kde je koeficient u kationtu/aniontu ve vzorci, je molalita kationtu/aniontu a je molalita sloučeniny. Pro Al2(SO4)3 tedy platí:

0,5102 mol/kg

Vztah pro výpočet střední aktivity je

je střední aktivita, kterou chceme spočítat, je střední aktivitní koeficient, 0,0225, a je střední molalita, kterou jsme právě spočítali. Dosadíme do vztahu:

0,0225 · 0,5102 mol/kg = 0,01148 mol/kg

Příklad 3:

1. Známe koncentraci látky v roztoku a chceme vypočítat střední aktivitní koeficient, takže použijeme limitní Debyeův-Hückelův zákon

kde je střední aktivitní koeficient, který chceme spočítat, je náboj kationtu, náboj aniontu, je pro vodné roztoky 0,509 a je iontová síla, pro kterou platí:

Koncentraci jednotlivých iontů vyjádříme pomocí koncentrace NaBr. Kationtů Na+ a aniontů Br- je v roztoku stejně jako molekul NaBr. Jejich koncentrace v roztoku tedy musí být stejná jako koncentrace NaBr:

0,0001 mol dm-3

Platí tedy:

0,0001 mol dm-3

Chceme vypočítat střední aktivitní koeficient. Ten dostaneme z Debyeova-Hückelova zákona po odlogaritmování

0,988

1. K předchozímu problému jen přibudou ionty KCl: Pro iontovou sílu tedy platí:

Koncentraci kationtů Na+ a aniontů Br- vyjádříme pomocí koncentrace NaBr. Kationtů Na+ a aniontů Br- je v roztoku stejně jako molekul NaBr. Jejich koncentrace v roztoku tedy musí být stejná jako koncentrace NaBr:

0,0001 mol dm-3

Koncentraci kationtů K+ a aniontů Cl-  vyjádříme pomocí koncentrace KCl. Kationtů K+ a aniontů Cl- je v roztoku stejně jako molekul KCl. Jejich koncentrace v roztoku tedy musí být stejná jako koncentrace KCl:

0,01 mol dm-3

Platí tedy:

(0,0001 + 0,01) mol dm-3 = 0,0101 mol dm-3

Chceme vypočítat střední aktivitní koeficient. Ten dostaneme z limitního Debyeova-Hückelova zákona po odlogaritmování (dosazujeme náboje Na+ a Br-)

0,889

1. Řeší se stejně jako předchozí příklad, ale pozpátku, tj. nejdřív vypočítáme pomocí limitního Debyeova-Hückelova zákona iontovou sílu (dosazujeme náboje Na+ a Br-):

/

/Umocníme na druhou.

0,0101 mol dm-3

Pro iontovou sílu platí:

Koncentraci kationtů Na+ a aniontů Br- vyjádříme pomocí koncentrace NaBr. Kationtů Na+ a aniontů Br- je v roztoku stejně jako molekul NaBr. Jejich koncentrace v roztoku tedy musí být stejná jako koncentrace NaBr:

0,0001 mol dm-3

Koncentraci kationtů K+ a aniontů SO42-  vyjádříme pomocí koncentrace K2SO4. Aniontů SO42- je v roztoku stejně jako molekul K2SO4. Jejich koncentrace v roztoku je tedy musí stejná jako koncentrace KCl:

Kationtů K+ je v roztoku dvakrát více než molekul K2SO4. Jejich koncentrace v roztoku je tedy oproti koncentraci K2SO4 dvojnásobná:

(Před musíme dát 2, aby se obě strany rovnice rovnaly.)

Platí tedy:

⇒

mol dm-3 = 3,33 · 10-3 mol dm-3

Příklad 4:

Máme galvanický článek Cd (s) | Cd2+ || KCl (nasycený roztok) | Hg2Cl2 (s) | Hg (l) tvořený dvěma elektrodami. Na levé (kadmiové, označená červeně) elektrodě probíhá oxidace (elektron je na straně produktů, oxidační číslo na kadmiu roste z 0 na II):

Cd (s) → Cd2+ + 2 e- Co je v zápisu článku nalevo (Cd (s)), je i v reakci nalevo a naopak.

Na pravé (kalomelové, označená zeleně) probíhá redukce (elektron je na straně reaktantů, oxidační číslo na stříbře klesá z I na 0):

Hg2Cl2(s)+ 2e- → 2Hg(l) + 2Cl- Co je v zápisu článku nalevo (Hg2Cl2 (s)), je i v reakci nalevo a naopak.

V elektrochemii v mnoha vztazích figuruje počet elektronů. Proto je vhodné (ale ne nutné) řešit případ, kdy dochází k výměně jednoho elektronu. Pak rovnice reakcí na elektrodách vypadají takto:

½ Cd (s) → ½ Cd2+ + e-

½ Hg2Cl2 (s)+ e- → Hg (l) + Cl-

Když obě reakce sečteme, dostaneme celkovou reakci

½ Cd (s)+ ½ Hg2Cl2 (s) → ½ Cd2+ + Hg (l) + Cl-

Každá elektroda má svůj standardní redukční potenciál. Standardní redukční potenciál levé (kadmiové, označená červeně) elektrody si označíme , standardní redukční potenciál pravé (kalomelové, označená zeleně) elektrody si označíme .

To, že řešíme příklad s galvanickým článkem, nám napoví, že budeme potřebovat Nernstovu rovnici:

Pro platí

Obvykle oxidace probíhá na levé elektrodě a redukce na pravé, stejně jako v tomto případě. Platí tedy

Pro reakční kvocient platí

V tomto případě tedy platí

a dosadíme do Nernstovy rovnice:

Všechny aktivity kromě a jsou rovny 1. Pro aktivity pevných látek to platí běžně. Proč je rovna jedné i bohužel neumím vysvětlit. Pokud chcete vědět, proč je rovna jedné i zeptejte se, prosím, pana docenta Hrbáče. Platí tedy:

chceme vypočítat, 0,8386 V, 0,268 V, 8,314472 J K-1 mol-1, teplota je 25 °C, takže 298 K, 1 (1 elektron) a 96485 C mol-1. Pro aktivitu obecně platí:

kde je aktivita, je aktivitní koeficient a je koncentrace. Aktivitní koeficienty jsou rovny 1, takže 0,02 mol dm-3 a 0,01 mol dm-3. Chceme vypočítat , takže si ho vyjádříme:

/ ,

V = – 0,402 V

Poznámka:

Přirozený logaritmus v Nernstově rovnici můžeme následujícím způsobem převést na dekadický:

Při 25 °C pak platí:

0,0592 V

Pokud si číslo 0,0592 V pamatujeme a víme, kdy ho lze použít, značně tím urychlíme řešení příkladu.

Příklad 5:

Máme galvanický článek Ag+ | Ag (s) || Hg (l) | Hg2Cl2 (s) | KCl (nasycený roztok) tvořený dvěma elektrodami. Na levé (stříbrné, označená červeně) elektrodě probíhá redukce (oxidační číslo na stříbře klesá z I na 0):

Ag+ + e- → Ag (s)

Na pravé (kalomelové, označená zeleně) probíhá oxidace (oxidační číslo na rtuti roste z 0 na I):

Hg (l) + Cl- → ½ Hg2Cl2 (s)+ e-

Když obě reakce sečteme, dostaneme celkovou reakci

Ag+ + Hg (l) + Cl- → Ag (s) + ½ Hg2Cl2 (s)

Standardní redukční potenciál levé (stříbrné, označená červeně) elektrody si označíme , standardní redukční potenciál pravé (kalomelové, označená zeleně) elektrody si označíme .

To, že řešíme příklad s galvanickým článkem, nám napoví, že budeme potřebovat Nernstovu rovnici:

Pro platí

V tomto případě tedy platí

Pro reakční kvocient platí

V tomto případě tedy platí

a dosadíme do Nernstovy rovnice:

Matematika umožňuje změnit znaménko před logaritmem a současně vyměnit čitatel a jmenovatel:

Všechny aktivity kromě jsou rovny 1. Pro aktivity pevných látek to platí běžně. Proč jsou rovny jedné i a bohužel neumím vysvětlit. Pokud chcete vědět, proč jsou rovny jedné i a zeptejte se, prosím, pana docenta Hrbáče. Platí tedy:

chceme spočítat, 0,475 V, 0,799 V, 0,241 V, 8,314472 J K-1 mol-1, teplota je 25 °C (pokud není uvedená jiná), takže 298 K, 1 (1 elektron) a 96485 C mol-1.

Chceme vypočítat , takže si ho vyjádříme:

/

/

/ Odlogaritmujeme.

mol dm-3 = 0,0395 mol dm-3

Při výpočtu koncentrace pak vycházíme ze vztahu

kde je aktivita, je aktivitní koeficient a je koncentrace, kterou chceme vypočítat. Vyjádříme si koncentraci a dosadíme (aktivitní koeficient máme v zadání, aktivitu jsme právě vypočítali):

mol dm-3 = 0,0483 mol dm-3

Příklad 6:

Známe standardní redukční potenciály elektrod a chceme vypočítat reakční Gibbsovu energii, takže použijeme vztah

Z rovnic reakcí na elektrodách a z celkové reakce víme, že počet dochází k výměně dvou elektronů ⇒ 2. 96485 C mol-1. Pro platí

V tomto případě tedy platí

(1,82 – 0,15) V = 1,67 V

Dosadíme:

2·96485·1,67 J/mol = – 322,259 kJ/mol

Nyní známe reakční Gibbsovu energii a chceme vypočítat rovnovážnou konstantu, takže použijeme vztah

Chceme vypočítat , takže si ji vyjádříme:

/

/Odlogaritmujeme.

2,867·1056

Příklad 7:

Máme galvanický článek Cu (s) | Cu2+ || KNO3 (nasycený roztok) | AgNO3 (s) | Ag (s) tvořený dvěma elektrodami. Na levé (kadmiové, označená červeně) elektrodě probíhá oxidace (elektron je na straně produktů, oxidační číslo na kadmiu roste z 0 na II):

Cu (s) → Cu2+ + 2 e-

Na pravé (kalomelové, označená zeleně) probíhá redukce (elektron je na straně reaktantů, oxidační číslo na stříbře klesá z I na 0):

Ag+ + e- → Ag(s)

Když obě reakce sečteme, dostaneme celkovou reakci

Cu (s)+ 2 Ag+ → Cu2+ + 2 Ag(s)

Termodynamické veličiny jsou entalpie, entropie, Gibbsova energie a rovnovážná konstanta. Jestliže známe teplotní gradient EMN a chceme znát entropii, použijeme vztah

Teplotním gradientem se rozumí celý zlomek . Platí tedy

-0,0014 V/K

Z rovnic reakcí na elektrodách a z celkové reakce víme, že dochází k výměně dvou elektronů ⇒ 2. 96485 C mol-1. chceme spočítat. Vyjádříme si tedy :

-0,0014 V/K /·

-0,0014 · 2 · 96485 J K-1 mol-1 = – 270 J K-1 mol-1

Dále známe a chceme vypočítat reakční Gibbsovu energii, takže použijeme vztah

2 · 96485 · 0,390 J/mol = – 75,258 kJ/mol

Nyní známe reakční Gibbsovu energii a chceme vypočítat rovnovážnou konstantu, takže použijeme vztah

Chceme vypočítat , takže si ji vyjádříme:

/

/Odlogaritmujeme.

1,530 · 1013

Dále známe reakční Gibbsovu energii a entropii a chceme vypočítat reakční entalpii, takže použijeme vztah

Chceme vypočítat , takže si ji vyjádříme:

(–75258 – 298 · 270) J/mol = -155,760 kJ/mol