

Příklad 1:

Vztah pro výpočet iontové síly je

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + \dots + c_n z_n^2)$$

kde z je náboj iontu a c 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:

$$I = \frac{1}{2} (c_{K^+} z_{K^+}^2 + c_{Cl^-} z_{Cl^-}^2)$$

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:

$$c_{K^+} = c_{Cl^-} = c_{KCl}$$

Platí tedy:

$$I = \frac{1}{2} (c_{KCl} z_{K^+}^2 + c_{KCl} z_{Cl^-}^2) = \frac{1}{2} (c_{KCl} 1^2 + c_{KCl} (-1)^2) = \frac{1}{2} (c_{KCl} \cdot 1 + c_{KCl} \cdot 1) = \frac{1}{2} (c_{KCl} + c_{KCl})$$

$$I = \frac{1}{2} 2c_{KCl} = c_{KCl} = \underline{1 \text{ mol/kg}} \text{ (případně } \underline{1 \text{ mol dm}^{-3}} \text{, pokud by iontová síla byla v } \text{mol dm}^{-3} \text{)}$$

Analogicky pro další sloučeniny:

Pro CuCl_2 platí:

$$I = \frac{1}{2} (c_{Cu^{2+}} z_{Cu^{2+}}^2 + c_{Cl^-} z_{Cl^-}^2)$$

Koncentraci jednotlivých iontů vyjádříme pomocí koncentrace CuCl_2 . Kationtů Cu^{2+} je v roztoku stejně jako molekul CuCl_2 . Jejich koncentrace v roztoku tedy musí být stejná jako koncentrace CuCl_2 :

$$c_{Cu^{2+}} = c_{CuCl_2}$$

Aniontů Cl^- je v roztoku dvakrát více než molekul CuCl_2 . Jejich koncentrace v roztoku tedy musí být oproti koncentraci CuCl_2 dvojnásobná:

$$c_{Cl^-} = 2c_{CuCl_2} \text{ (Před } c_{CuCl_2} \text{ musíme dát 2, aby se obě strany rovnice rovnaly.)}$$

Platí tedy:

$$I = \frac{1}{2} (c_{CuCl_2} z_{Cu^{2+}}^2 + 2c_{CuCl_2} z_{Cl^-}^2) = \frac{1}{2} (c_{CuCl_2} 2^2 + 2c_{CuCl_2} (-1)^2) = \frac{1}{2} (c_{CuCl_2} \cdot 4 + c_{CuCl_2} \cdot 2)$$

$$I = \frac{1}{2} 6c_{CuCl_2} = 3c_{CuCl_2} = 1 \text{ mol/kg} \Rightarrow c_{CuCl_2} = \underline{1/3 \text{ mol/kg}} \text{ (případně } \underline{1/3 \text{ mol dm}^{-3}} \text{)}$$

Pro $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ platí:

$$I = \frac{1}{2} (c_{K^+} z_{K^+}^2 + c_{[Fe(CN)_6]^{3-}} z_{[Fe(CN)_6]^{3-}}^2)$$

Koncentraci jednotlivých iontů vyjádříme pomocí koncentrace $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Aniontů $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ je v roztoku stejně jako molekul $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Jejich koncentrace v roztoku tedy musí být stejná jako koncentrace $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:

$$c_{[Fe(CN)_6]^{3-}} = c_{K_3[Fe(CN)_6]}$$

Kationtů K^+ je v roztoku třikrát více než molekul $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Jejich koncentrace v roztoku tedy musí být oproti koncentraci $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ trojnásobná:

$$c_{K^+} = 3c_{K_3[Fe(CN)_6]} \text{ (Před } c_{K_3[Fe(CN)_6]} \text{ musíme dát 3, aby se obě strany rovnice rovnaly.)}$$

Platí tedy:

$$I = \frac{1}{2} (3c_{K_3[Fe(CN)_6]} z_{K^+}^2 + c_{K_3[Fe(CN)_6]} z_{[Fe(CN)_6]^{3-}}^2) = \frac{1}{2} (3c_{K_3[Fe(CN)_6]} 1^2 + c_{K_3[Fe(CN)_6]} (-3)^2)$$

$$I = \frac{1}{2} (3c_{K_3[Fe(CN)_6]} + 9c_{K_3[Fe(CN)_6]}) = \frac{1}{2} 12c_{K_3[Fe(CN)_6]} = 6c_{K_3[Fe(CN)_6]} = 1 \text{ mol/kg}$$

$$\Rightarrow c_{CuCl_2} = \underline{1/6 \text{ mol/kg}} \text{ (případně } \underline{1/6 \text{ mol dm}^{-3}} \text{)}$$

Příklad 2:

Pro iontovou sílu platí:

$$I = \frac{1}{2} (b_{Al^{3+}} z_{Al^{3+}}^2 + b_{SO_4^{2-}} z_{SO_4^{2-}}^2)$$

Molalitu jednotlivých iontů vyjádříme pomocí molality $Al_2(SO_4)_3$. Kationtů Al^{3+} je v roztoku dvakrát více než molekul $Al_2(SO_4)_3$. Jejich molalita v roztoku je tedy oproti molalitě $Al_2(SO_4)_3$ dvojnásobná:

$$b_{Al^{3+}} = 2b_{Al_2(SO_4)_3} \text{ (Před } b_{Al_2(SO_4)_3} \text{ musíme dát 2, aby se obě strany rovnice rovnaly.)}$$

Aniontů SO_4^{2-} je v roztoku třikrát více než molekul $Al_2(SO_4)_3$. Jejich molalita v roztoku je tedy oproti molalitě $Al_2(SO_4)_3$ trojnásobná:

$$b_{SO_4^{2-}} = 3b_{Al_2(SO_4)_3} \text{ (Před } c_{Al_2(SO_4)_3} \text{ musíme dát 3, aby se obě strany rovnice rovnaly.)}$$

Platí tedy:

$$I = \frac{1}{2} (2b_{Al_2(SO_4)_3} z_{Al^{3+}}^2 + 3b_{Al_2(SO_4)_3} z_{SO_4^{2-}}^2) = \frac{1}{2} (2b_{Al_2(SO_4)_3} 3^2 + 3b_{Al_2(SO_4)_3} (-2)^2)$$

$$I = \frac{1}{2} (18b_{Al_2(SO_4)_3} + 12b_{Al_2(SO_4)_3}) = \frac{1}{2} 30b_{Al_2(SO_4)_3} = 15b_{Al_2(SO_4)_3} = 15 \cdot 0,2 \text{ mol/kg} = \underline{3 \text{ mol/kg}}$$

Vztah pro výpočet střední molality je

$$b_{\pm} = \sqrt{\rho_A^{\rho_K} b_K^{\rho_K} b_A^{\rho_A}} = \sqrt{\rho_A^{\rho_K} (\rho_K b_s)^{\rho_K} (\rho_A b_s)^{\rho_A}}$$

kde ρ_K/ρ_A je koeficient u kationtu/aniontu ve vzorci, b_K/b_A je molalita kationtu/aniontu a b_A je molalita sloučeniny. Pro $Al_2(SO_4)_3$ tedy platí:

$$b_{\pm} = \sqrt[3+2]{(2 \cdot 0,2)^2 (3 \cdot 0,2)^3} = 0,5102 \text{ mol/kg}$$

Vztah pro výpočet střední aktivity je

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} b_{\pm}$$

a_{\pm} je střední aktivita, kterou chceme spočítat, γ_{\pm} je střední aktivitní koeficient, $\gamma_{\pm} = 0,0225$, a b_{\pm} je střední molalita, kterou jsme právě spočítali. Dosadíme do vztahu:

$$a_{\pm} = 0,0225 \cdot 0,5102 \text{ mol/kg} = \underline{0,01148 \text{ mol/kg}}$$

Příklad 3:

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

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

kde γ_{\pm} je střední aktivitní koeficient, který chceme spočítat, z_+ je náboj kationtu, z_- náboj aniontu, A je pro vodné roztoky 0,509 a I je iontová síla, pro kterou platí:

$$I = \frac{1}{2} (c_{Na^+} z_{Na^+}^2 + c_{Br^-} z_{Br^-}^2)$$

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:

$$c_{Na^+} = c_{Br^-} = c_{NaBr} = 0,0001 \text{ mol dm}^{-3}$$

Platí tedy:

$$I = \frac{1}{2} (c_{NaBr} z_{Na^+}^2 + c_{NaBr} z_{Br^-}^2) = \frac{1}{2} (c_{NaBr} 1^2 + c_{NaBr} (-1)^2) = \frac{1}{2} (c_{NaBr} \cdot 1 + c_{NaBr} \cdot 1)$$

$$I = \frac{1}{2} (c_{NaBr} + c_{NaBr}) = \frac{1}{2} 2c_{NaBr} = c_{NaBr} = 0,0001 \text{ mol dm}^{-3}$$

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

$$\gamma_{\pm} = 10^{-A |z_+ z_-| \sqrt{I}} = 10^{-0,509 |1 \cdot (-1)| \sqrt{0,0001}} = \underline{0,988}$$

b) K předchozímu problému jen přibudou ionty KCl: Pro iontovou sílu tedy platí:

$$I = \frac{1}{2} (c_{Na^+} z_{Na^+}^2 + c_{Br^-} z_{Br^-}^2 + c_{K^+} z_{K^+}^2 + c_{Cl^-} z_{Cl^-}^2)$$

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:

$$c_{Na^+} = c_{Br^-} = c_{NaBr} = 0,0001 \text{ mol dm}^{-3}$$

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:

$$c_{K^+} = c_{Cl^-} = c_{KCl} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$$

Platí tedy:

$$I = \frac{1}{2} (c_{NaBr} z_{Na^+}^2 + c_{NaBr} z_{Br^-}^2 + c_{KCl} z_{K^+}^2 + c_{KCl} z_{Cl^-}^2) = \frac{1}{2} (c_{NaBr} + c_{NaBr} + c_{KCl} + c_{KCl}) =$$

$$I = \frac{1}{2} (2c_{NaBr} + 2c_{KCl}) = c_{NaBr} + c_{KCl} = (0,0001 + 0,01) \text{ mol dm}^{-3} = 0,0101 \text{ mol dm}^{-3}$$

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

$$\gamma_{\pm} = 10^{-A|z_+z_-|\sqrt{I}} = 10^{-0,509|1 \cdot (-1)|\sqrt{0,0101}} = \underline{0,889}$$

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

$$\log \gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I} \quad /: (-A|z_+z_-|)$$

$$\sqrt{I} = -\frac{\log \gamma_{\pm}}{A|z_+z_-|} \quad / \text{Umocníme na druhou.}$$

$$I = \left(-\frac{\log \gamma_{\pm}}{A|z_+z_-|} \right)^2 = \left(-\frac{\log 0,889}{0,509|1 \cdot (-1)|} \right)^2 = 0,0101 \text{ mol dm}^{-3}$$

Pro iontovou sílu platí:

$$I = \frac{1}{2} (c_{Na^+} z_{Na^+}^2 + c_{Br^-} z_{Br^-}^2 + c_{K^+} z_{K^+}^2 + c_{SO_4^{2-}} z_{SO_4^{2-}}^2)$$

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:

$$c_{Na^+} = c_{Br^-} = c_{NaBr} = 0,0001 \text{ mol dm}^{-3}$$

Koncentraci kationtů K^+ a aniontů SO_4^{2-} vyjádříme pomocí koncentrace K_2SO_4 . Aniontů SO_4^{2-} je v roztoku stejně jako molekul K_2SO_4 . Jejich koncentrace v roztoku je tedy musí být stejná jako koncentrace K_2SO_4 :

$$c_{SO_4^{2-}} = c_{K_2SO_4}$$

Kationtů K^+ je v roztoku dvakrát více než molekul K_2SO_4 . Jejich koncentrace v roztoku je tedy oproti koncentraci K_2SO_4 dvojnásobná:

$$c_{K^+} = 2c_{K_2SO_4} \quad (\text{Před } c_{K_2SO_4} \text{ musíme dát 2, aby se obě strany rovnice rovnaly.})$$

Platí tedy:

$$I = \frac{1}{2} (c_{NaBr} z_{Na^+}^2 + c_{NaBr} z_{Br^-}^2 + 2c_{K_2SO_4} z_{K^+}^2 + c_{K_2SO_4} z_{SO_4^{2-}}^2)$$

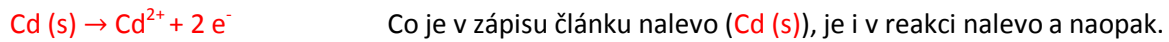
$$I = \frac{1}{2} (c_{NaBr} 1^2 + c_{NaBr} (-1)^2 + 2c_{K_2SO_4} 1^2 + c_{K_2SO_4} (-2)^2)$$

$$I = \frac{1}{2} (c_{NaBr} + c_{NaBr} + 2c_{K_2SO_4} + 4c_{K_2SO_4}) = \frac{1}{2} (2c_{NaBr} + 6c_{K_2SO_4}) = c_{NaBr} + 3c_{K_2SO_4} \Rightarrow$$

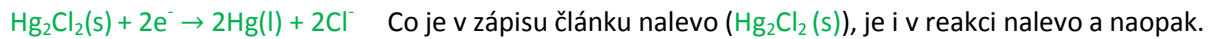
$$c_{K_2SO_4} = \frac{I - c_{NaBr}}{3} = \frac{0,0101 - 0,0001}{3} \text{ mol dm}^{-3} = \underline{3,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}$$

Příklad 4:

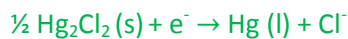
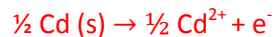
Máme galvanický článek $\text{Cd (s)} \mid \text{Cd}^{2+} \parallel \text{KCl (nasyčený roztok)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ (s)} \mid \text{Hg (l)}$ tvořený dvěma elektrodami. Na levé (kadmiové, označená červeně) elektrodě probíhá oxidace (elektron je na straně produktů, oxidační číslo na kadmiu roste z 0 na II):



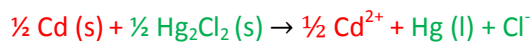
Na pravé (kalomelové, označená zeleně) probíhá redukce (elektron je na straně reaktantů, oxidační číslo na stříbře klesá z I na 0):



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:



Když obě reakce sečteme, dostaneme celkovou reakci



Každá elektroda má svůj standardní redukční potenciál. Standardní redukční potenciál levé (kadmiové, označená červeně) elektrody si označíme $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0$, standardní redukční potenciál pravé (kalomelové, označená zeleně) elektrody si označíme E_{SCE} .

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

$$EMN = E^0 - \frac{RT}{vF} \ln Q_r$$

Pro E^0 platí

$$E^0 = E_{\text{redukce}}^0 - E_{\text{oxidace}}^0$$

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

$$E^0 = E_{\text{SCE}} - E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0$$

Pro reakční kvocient Q_r platí

$$Q_r = \frac{\prod_{\text{produkty}} a^{\nu}}{\prod_{\text{reaktanty}} a^{\nu}}$$

V tomto případě tedy platí

$$Q_r = \frac{\sqrt{a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{Hg (l)}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}}{\sqrt{a_{\text{Cd (s)}} \cdot a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ (s)}}}}$$

E^0 a Q_r dosadíme do Nernstovy rovnice:

$$EMN = E^0 - \frac{RT}{vF} \ln Q_r = E_{\text{SCE}} - E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 - \frac{RT}{vF} \ln \frac{\sqrt{a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{Hg (l)}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}}{\sqrt{a_{\text{Cd (s)}} \cdot a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ (s)}}}}$$

Všechny aktivity kromě $a_{\text{Cd}^{2+}}$ a a_{Cl^-} jsou rovny 1. Pro aktivity pevných látek to platí běžně. Proč je rovna jedné i $a_{\text{Hg (l)}}$ bohužel neumím vysvětlit. Pokud chcete vědět, proč je rovna jedné i $a_{\text{Hg (l)}}$ zeptejte se, prosím, pana docenta Hrbáče. Platí tedy:

$$EMN = E_{\text{SCE}} - E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 - \frac{RT}{vF} \ln(\sqrt{a_{\text{Cd}^{2+}}} \cdot a_{\text{Cl}^-})$$

$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0$ chceme vypočítat, $EMN = 0,8386 \text{ V}$, $E_{\text{SCE}} = 0,268 \text{ V}$, $R = 8,314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, teplota je $25 \text{ }^\circ\text{C}$, takže $T = 298 \text{ K}$, $v = 1$ (1 elektron) a $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$. Pro aktivitu obecně platí:

$$a = \gamma \cdot c$$

kde a je aktivita, γ je aktivitní koeficient a c je koncentrace. Aktivitní koeficienty jsou rovny 1, takže $a_{\text{Cd}^{2+}} = c_{\text{Cd}^{2+}} = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ a $a_{\text{Cl}^-} = c_{\text{Cl}^-} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Chceme vypočítat $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0$, takže si ho vyjádříme:

$$EMN = E_{SCE} - E_{Cd^{2+}/Cd}^0 - \frac{RT}{vF} \ln(\sqrt{a_{Cd^{2+}}} \cdot a_{Cl^-}) \quad / + E_{Cd^{2+}/Cd}^0 - EMN$$

$$E_{Cd^{2+}/Cd}^0 = E_{SCE} - EMN - \frac{RT}{vF} \ln(\sqrt{a_{Cd^{2+}}} \cdot a_{Cl^-})$$

$$E_{Cd^{2+}/Cd}^0 = (0,268 - 0,8386 - \frac{8,314472 \cdot 298}{96485} \ln(\sqrt{0,02} \cdot 0,01)) \text{ V} = \underline{-0,402 \text{ V}}$$

Poznámka:

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

$$\frac{RT}{vF} \ln Q_r = \frac{RT}{vF} \ln 10 \cdot \log Q_r = \frac{RT}{vF} \cdot 2,302585063 \cdot \log Q_r$$

Při 25 °C pak platí:

$$\frac{RT}{F} \cdot 2,302585063 = 0,0592 \text{ V}$$

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

Příklad 5:

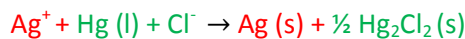
Máme galvanický článek $Ag^+ | Ag(s) || Hg(l) | Hg_2Cl_2(s) | KCl(\text{nasyčený roztok})$ tvořený dvěma elektrodami. Na levé (stříbrné, označená červeně) elektrodě probíhá redukce (oxidační číslo na stříbrě klesá z I na 0):



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



Když obě reakce sečteme, dostaneme celkovou reakci



Standardní redukční potenciál levé (stříbrné, označená červeně) elektrody si označíme $E_{Ag^+/Ag}^0$, standardní redukční potenciál pravé (kalomelové, označená zeleně) elektrody si označíme E_{SCE} .

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

$$EMN = E^0 - \frac{RT}{vF} \ln Q_r$$

Pro E^0 platí

$$E^0 = E_{redukce}^0 - E_{oxidace}^0$$

V tomto případě tedy platí

$$E^0 = E_{Ag^+/Ag}^0 - E_{SCE}$$

Pro reakční kvocient Q_r platí

$$Q_r = \frac{\prod_{\text{produkty}} a^v}{\prod_{\text{reaktanty}} a^v}$$

V tomto případě tedy platí

$$Q_r = \frac{a_{Ag(s)} \cdot \sqrt{a_{Hg_2Cl_2(s)}}}{a_{Ag^+} \cdot a_{Hg(l)} \cdot a_{Cl^-}}$$

E^0 a Q_r dosadíme do Nernstovy rovnice:

$$EMN = E^0 - \frac{RT}{vF} \ln Q_r = E_{Ag^+/Ag}^0 - E_{SCE} - \frac{RT}{vF} \ln \frac{a_{Ag(s)} \cdot \sqrt{a_{Hg_2Cl_2(s)}}}{a_{Ag^+} \cdot a_{Hg(l)} \cdot a_{Cl^-}}$$

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

$$EMN = E_{Ag^+/Ag}^0 - E_{SCE} + \frac{RT}{vF} \ln \frac{a_{Ag^+} \cdot a_{Hg(l)} \cdot a_{Cl^-}}{a_{Ag(s)} \cdot \sqrt{a_{Hg_2Cl_2(s)}}}$$

Všechny aktivity kromě a_{Ag^+} jsou rovny 1. Pro aktivity pevných látek to platí běžně. Proč jsou rovny jedné i $a_{\text{Hg}(\text{l})}$ a a_{Cl^-} bohužel neumím vysvětlit. Pokud chcete vědět, proč jsou rovny jedné i $a_{\text{Hg}(\text{l})}$ a a_{Cl^-} zeptejte se, prosím, pana docenta Hrbáče. Platí tedy:

$$EMN = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{SCE}} + \frac{RT}{vF} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

a_{Ag^+} chceme spočítat, $EMN = 0,475 \text{ V}$, $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799 \text{ V}$, $E_{\text{SCE}} = 0,241 \text{ V}$, $R = 8,314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, teplota je $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (pokud není uvedena jiná), takže $T = 298 \text{ K}$, $v = 1$ (1 elektron) a $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$.

Chceme vypočítat a_{Ag^+} , takže si ho vyjádříme:

$$EMN = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{SCE}} + \frac{RT}{vF} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad / - (E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{SCE}})$$

$$\frac{RT}{vF} \ln a_{\text{Ag}^+} = EMN - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + E_{\text{SCE}} \quad / \times \frac{vF}{RT}$$

$$\ln a_{\text{Ag}^+} = \frac{vF}{RT} (EMN - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + E_{\text{SCE}}) \quad / \text{Odlogaritmuje.}$$

$$a_{\text{Ag}^+} = e^{\frac{vF}{RT} (EMN - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + E_{\text{SCE}})} = e^{\frac{96485}{8,314472 \cdot 298} (0,475 - 0,799 + 0,241)} \text{ mol dm}^{-3} = 0,0395 \text{ mol dm}^{-3}$$

Při výpočtu koncentrace pak vycházíme ze vztahu

$$a_{\text{Ag}^+} = \gamma_{\text{Ag}^+} c_{\text{Ag}^+}$$

kde a_{Ag^+} je aktivita, γ_{Ag^+} je aktivitní koeficient a c_{Ag^+} je koncentrace, kterou chceme vypočítat. Vyjádříme si koncentraci a dosadíme (aktivitní koeficient máme v zadání, aktivitu jsme právě vypočítali):

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{a_{\text{Ag}^+}}{\gamma_{\text{Ag}^+}} = \frac{0,0396}{0,82} \text{ mol dm}^{-3} = \underline{0,0483 \text{ mol dm}^{-3}}$$

Příklad 6:

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

$$\Delta_r G^0 = -vFE^0$$

Z rovnic reakcí na elektrodách a z celkové reakce víme, že počet dochází k výměně dvou elektronů $\Rightarrow v = 2$. $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$. Pro E^0 platí

$$E^0 = E_{\text{redukce}}^0 - E_{\text{oxidace}}^0$$

V tomto případě tedy platí

$$E^0 = E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 - E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = (1,82 - 0,15) \text{ V} = 1,67 \text{ V}$$

Dosadíme:

$$\Delta_r G^0 = -vFE^0 = -2 \cdot 96485 \cdot 1,67 \text{ J/mol} = \underline{-322,259 \text{ kJ/mol}}$$

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

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

Chceme vypočítat K , takže si ji vyjádříme:

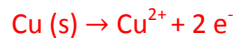
$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \quad /: (-RT)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} \quad / \text{Odlogaritmuje.}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} = e^{\frac{322259}{8,314472 \cdot 298}} = \underline{2,867 \cdot 10^{56}}$$

Příklad 7:

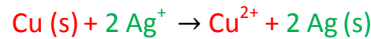
Máme galvanický článek $\text{Cu (s)} \mid \text{Cu}^{2+} \parallel \text{KNO}_3 \text{ (nasycený roztok)} \mid \text{AgNO}_3 \text{ (s)} \mid \text{Ag (s)}$ tvořený dvěma elektrodami. Na levé (kadmiové, označená červeně) elektrodě probíhá oxidace (elektron je na straně produktů, oxidační číslo na kadmiu roste z 0 na II):



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



Když obě reakce sečteme, dostaneme celkovou reakci



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

$$\frac{dE^0}{dT} = \frac{\Delta_r S}{vF}$$

Teplotním gradientem se rozumí celý zlomek $\frac{dE^0}{dT}$. Platí tedy

$$-0,0014 \text{ V/K} = \frac{\Delta_r S}{vF}$$

Z rovnic reakcí na elektrodách a z celkové reakce víme, že dochází k výměně dvou elektronů $\Rightarrow v = 2$.

$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$. $\Delta_r S$ chceme spočítat. Vyjádříme si tedy $\Delta_r S$:

$$-0,0014 \text{ V/K} = \frac{\Delta_r S}{vF} \quad / \cdot vF$$

$$\Delta_r S = -0,0014 vF = -0,0014 \cdot 2 \cdot 96485 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \underline{-270 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

Dále známe E^0 a chceme vypočítat reakční Gibbsovu energii, takže použijeme vztah

$$\Delta_r G^0 = -vFE^0 = -2 \cdot 96485 \cdot 0,390 \text{ J/mol} = \underline{-75,258 \text{ kJ/mol}}$$

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

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

Chceme vypočítat K , takže si ji vyjádříme:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

$/: (-RT)$

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT}$$

$/\text{Odlogaritmuje.}$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} = e^{\frac{75258}{8,314472 \cdot 298}} = \underline{1,530 \cdot 10^{13}}$$

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

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

Chceme vypočítat K , takže si ji vyjádříme:

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r G^0 + T \Delta_r S^0 = (-75258 - 298 \cdot 270) \text{ J/mol} = \underline{-155,760 \text{ kJ/mol}}$$