

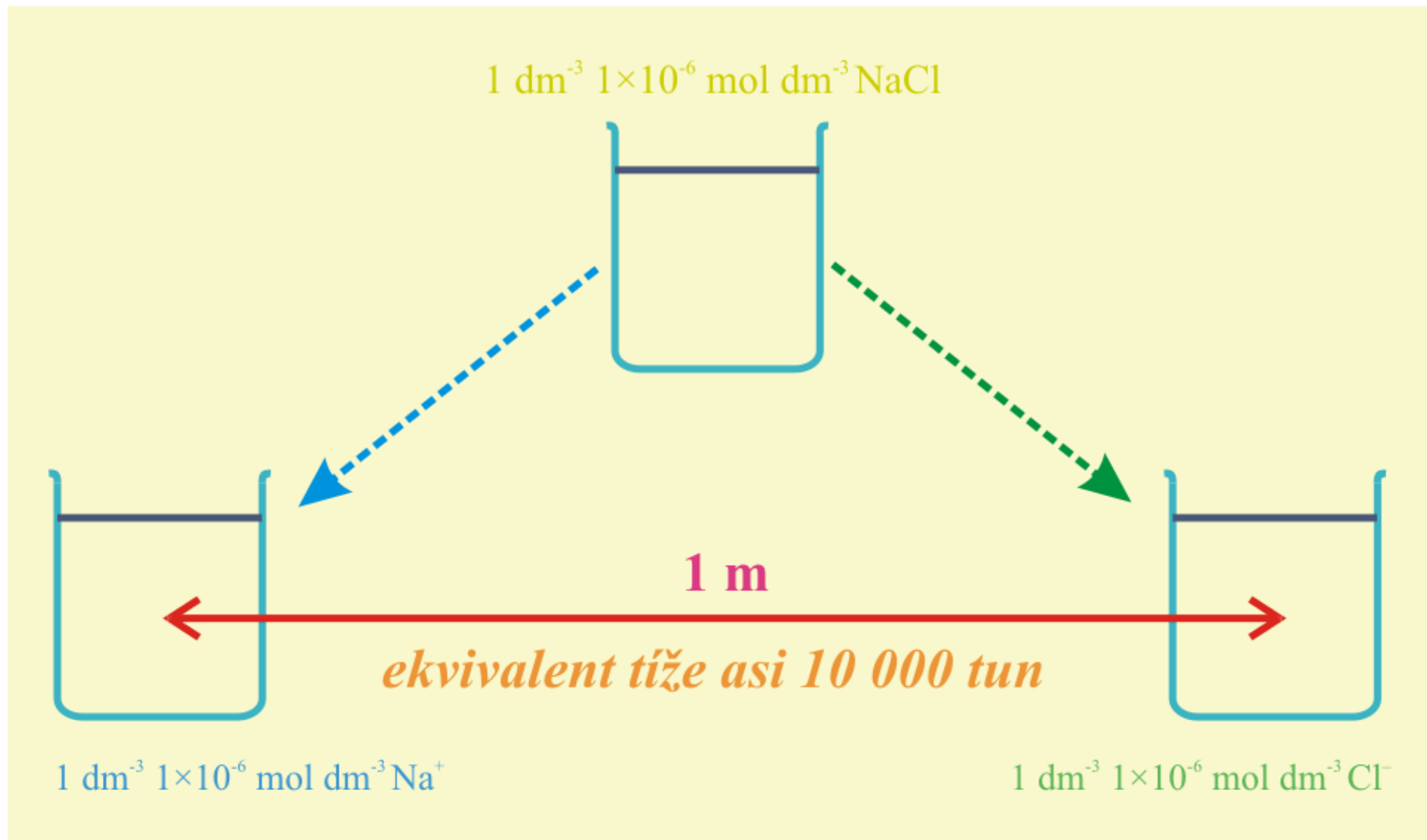
Elektrochemie

Nothing is too wonderful to be true, if it be consistent with the laws of nature, and in such things as these, experiment is the best test of such consistency.

Michael Faraday,
laboratorní deník, záznam 10040, 19. březen 1849

7.

**Aktivity iontů,
Debye-Hückelova teorie,
iontová atmosféra.
Termodynamika elektrochemických článků,
závislost elektromotorické síly na teplotě.**



STŘEDNÍ AKTIVITNÍ KOEFICIENT (měřitelný)

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{\ominus} + RT \ln a_{\pm}$$

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

$$1 \text{ mol kg}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 : \quad \gamma_{\pm} = 0.131$$

$$0.5 \text{ mol kg}^{-1} \text{ In}_2(\text{SO}_4)_3 : \quad \gamma_{\pm} = 0.014$$

individuální ion a
 individuální aktivní koeficient (neměřitelný):

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad \dots \quad a_i = \gamma_i \frac{m_i}{m^\ominus} \quad \dots \quad \mu_i = \underbrace{\mu_i^\ominus + RT \ln \frac{m_i}{m^\ominus}}_{\text{ideální}} + \underbrace{RT \ln \gamma_i}_{\text{korekce}}$$

$$\gamma_i = \gamma_i(m_i, \text{složení})$$

$$\lim_{m_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1 \quad \dots \quad \lim_{m_i \rightarrow 0} a_i = \frac{m_i}{m^\ominus} \quad \dots \quad \text{skutečné chování}$$

standardní stav elektrolytu:

hypotetický roztok o $m_i = m^\ominus$ bez interakcí vedoucích k neidealitě
 (jako u neelektrolytů):

$$\gamma_i = 1 \quad \text{při} \quad m_i = m^\ominus \quad (\text{NE } a_i = 1) \quad \dots \quad \text{hypotetické chování}$$

... neidealita je zcela (odděleně) obsažena v γ_i

STŘEDNÍ AKTIVITNÍ KOEFICIENT

(uni-uni valentní elektrolyt)

$\text{MX} \longrightarrow \text{M}^+ + \text{X}^- \dots$ silný elektrolyt (HI, KCl, ...)

aditivita parciálních molárních veličin:

$$\mu = \mu_+ + \mu_- = \mu_+^\ominus + \mu_-^\ominus + RT \ln a_+ + RT \ln a_- = \underbrace{\mu_+^{\text{id}} + \mu_-^{\text{id}}}_{\text{ideální}} + \underbrace{RT \ln \gamma_+ \gamma_-}_{\text{interakce}}$$

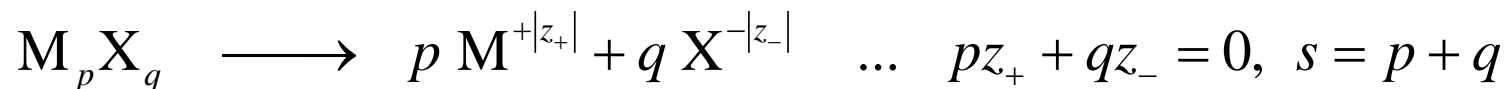
$$\mu_+^{\text{id}} = \mu_+^\ominus + RT \ln \frac{m_+}{m^\ominus}, \quad \mu_-^{\text{id}} = \mu_-^\ominus + RT \ln \frac{m_-}{m^\ominus}$$

$$\mu = \mu_+^{\text{id}} + \mu_-^{\text{id}} + RT \ln \gamma_+ \gamma_- = \mu^{\text{id}} + RT \ln \gamma_\pm^2 \quad \leftarrow \quad \gamma_\pm = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$$

[neboť míra zavinění neideality nelze spravedlivě (měřením)
přisoudit kationtu a aniontu, pokládá se za stejnou]

STŘEDNÍ AKTIVITNÍ KOEFICIENT

obecně



$$m_+ = pm_{\text{M}_p\text{X}_q}, \quad m_- = qm_{\text{M}_p\text{X}_q}, \quad z_+ > 0, \quad z_- < 0 \quad \dots \quad \text{nábojová čísla}$$

$$\mu = \mu_{\text{M}_p\text{X}_q} = p\mu_+ + q\mu_- = p\mu_+^\ominus + q\mu_-^\ominus + pRT \ln a_+ + qRT \ln a_- =$$

$$= p\mu_+^\ominus + pRT \ln \frac{m_+}{m^\ominus} + q\mu_-^\ominus + qRT \ln \frac{m_-}{m^\ominus} + pRT \ln \gamma_+ + qRT \ln \gamma_- =$$

$$= \underbrace{p\mu_+^{\text{id}} + q\mu_-^{\text{id}}}_{\text{ideální}} + \underbrace{RT \ln \gamma_+^p \gamma_-^q}_{\text{interakce}} = \mu = \mu^{\text{id}} + sRT \ln \gamma_\pm$$

$$\text{DEF: } \gamma_\pm = \left(\gamma_+^p \gamma_-^q \right)^{\frac{1}{s}} \quad \leftarrow \text{aditivita chemických potenciálů}$$

DEBYE - HÜCKELOVA TEORIE (1923)

(jednoduchá) teorie γ (neideality) roztoků iontů

energie interakce - nenabitých molekul $\propto \frac{1}{r^6}$
 - iontů $\propto \frac{1}{r}$

DHT uvažuje jen elektrostatické interakce \rightarrow neidealita

ideální ... "nenabité ionty"

pravděpodobnost výskytu kationtu je vyšší v blízkosti aniontu \rightarrow

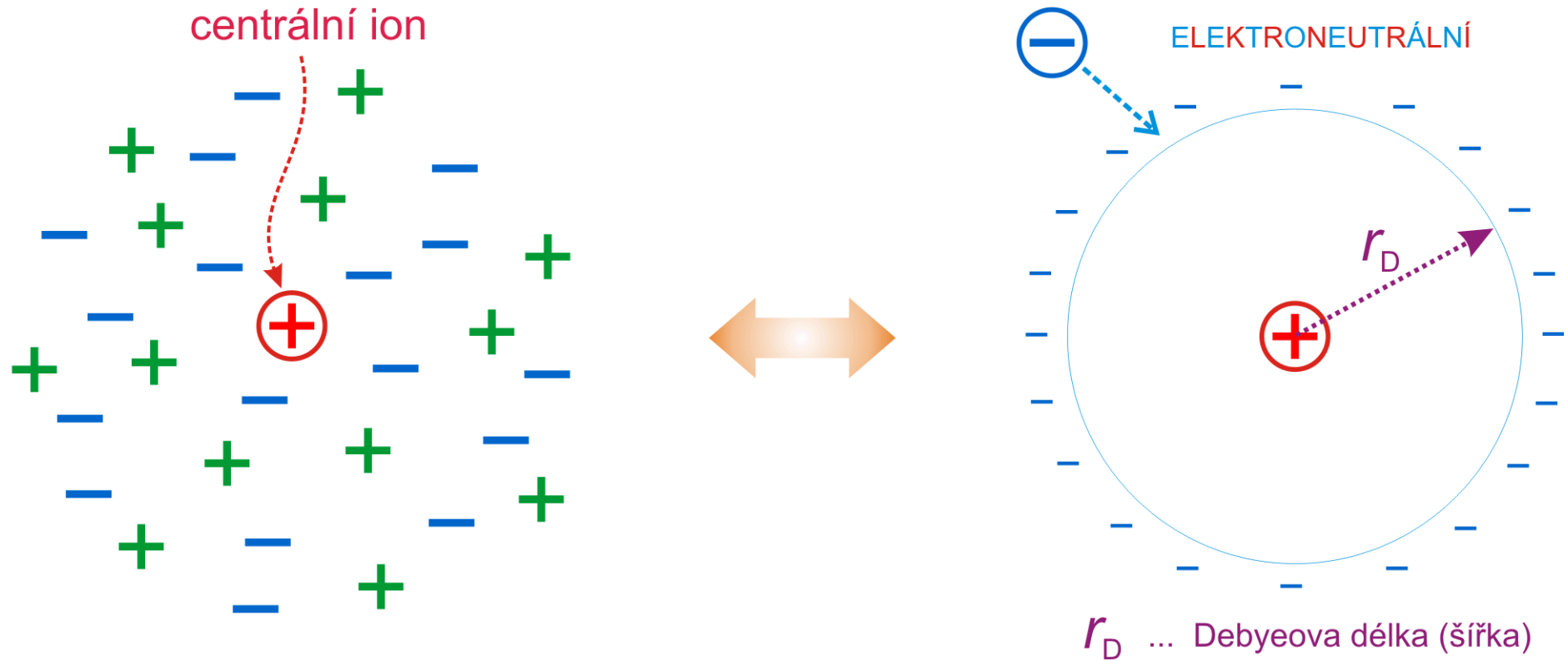
strukturní model:

IONTOVÁ ATMOSFÉRA – časový průměr (Coulomb kontra Brown):

centrální ion (CI) je obklopen (mírným) přebytkem iontů opačného náboje



IONTOVÁ ATMOSFÉRA



ideální ("nenabitě ionty") $\xrightarrow{w_{el}}$ reálné ("nabitě ionty")

elektická práce w_{el} spojená s nabíjením iontu v poli IA

$$w_{el} \longrightarrow \Delta G \longrightarrow \Delta\mu \longrightarrow \gamma$$

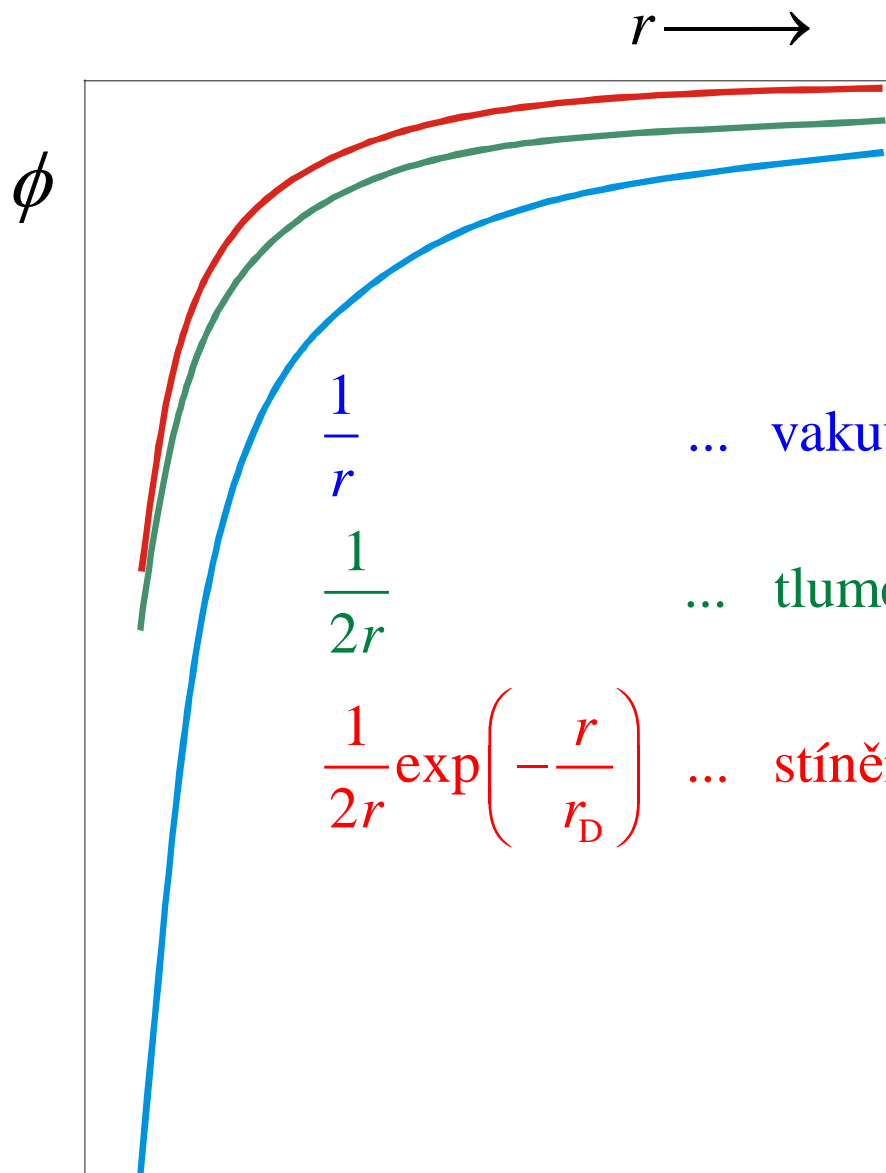
$$\mu = \underbrace{\mu^{id}}_{\text{nenabitě}} + \underbrace{sRT \ln \gamma_{\pm}}_{\text{nabití}} \Rightarrow \ln \gamma_{\pm} = \frac{(\mu - \mu^{id})}{sRT} = \frac{w_{el}}{sRT}$$

$$(\mu - \mu^{id}) = \Delta G_m = w_{el}$$

úkoly:

- * průměrné rozdělení iontů (elektrostatický potenciál IA)
- * výpočet w_{el}

- A** IA ... model
- B** potenciál bodového náboje - vliv dipólů a nábojů
- C** prostorový náboj - Poisson - Boltzmann - Debyeova šířka
- D** iontová síla
- E** elektrická práce w_{el} → aktivní koeficient
- F** závěr

B

$$-\phi_i = -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{r} = -\frac{Z_i}{r}$$

$$\frac{1}{r}$$

... vakuum

$$\frac{1}{2r}$$

... tlumení (dipóly) $\epsilon_r = 2 > 1$

$$\frac{1}{2r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right)$$

... stínění (náboji) $\lim_{r_D \rightarrow \infty} e^{-\frac{r}{r_D}} = 1$

$$\text{H}_2\text{O} \quad \epsilon_r(298) = 78.54$$

$$\text{EtOH} \quad = 24.30$$

$$\text{C}_6\text{H}_6 \quad = 2.274$$

C POTENCIÁL PROSTOROVÉHO NÁBOJE

Poissonova rovnice: $\Delta\phi_i = -\frac{\rho_i}{\varepsilon}$, $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

hustota náboje ρ_i v IA je časovém průměru **kulově symetrická**

$(x, y, z) \rightarrow (r, \vartheta, \varphi) \dots \phi = \phi(r) \dots$ 1 proměnná, $\phi \neq \phi(\vartheta, \varphi)$

$$\Delta_{xyz} \rightarrow \Delta_{r\vartheta\varphi} \dots \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left\{ r^2 \frac{d\phi_i(r)}{dr} \right\} = -\frac{\rho_i}{\varepsilon} \leftarrow * \boxed{\phi_i(r) = \frac{Z_i}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right)}$$

$$\Rightarrow \frac{\phi_i}{r_D^2} = -\frac{\rho_i}{\varepsilon} \Rightarrow r_D^2 = -\frac{\varepsilon\phi_i}{\rho_i} \dots r_D \text{ je určeno hustotou } \rho_i$$

r_D je základní charakteristika IA

* následující stránka

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left\{ r^2 \frac{d\phi_i(r)}{dr} \right\} = -\frac{\rho}{\varepsilon} \leftarrow \boxed{\phi_i(r) = \frac{Z_i}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right)}$$

$$(1) \quad \frac{d}{dr} \left\{ \frac{Z_i}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right) \right\} = -\frac{Z_i}{r^2} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right) - \frac{Z_i}{r r_D} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right)$$

$$(2) \quad \frac{d}{dr} \left\{ r^2 \frac{d\phi_i(r)}{dr} \right\} = \frac{d}{dr} \left\{ -Z_i \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right) \left(1 + \frac{r}{r_D}\right) \right\} =$$

$$= +\frac{Z_i}{r_D} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right) \left(1 + \frac{r}{r_D}\right) - \frac{Z_i}{r_D} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right) = \frac{Z_i}{r_D^2} r \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right)$$

$$(3) \quad \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left\{ r^2 \frac{d\phi_i(r)}{dr} \right\} = \frac{1}{r^2} \frac{Z_i}{r_D^2} r \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right) = \frac{1}{r_D^2} \frac{Z_i}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right) = \frac{\phi_i}{r_D^2}$$

ρ HUSTOTA NÁBOJE V IA (Coulomb \times Brown)

DHT: Boltzmannova distribuce \dots tepelná rovnováha

ion j o náboji $z_j e$ přeneseme do IA centrálního iontu i (kation)

z místa, kde $E = 0$ ($v \infty$) $\rightarrow \phi_i(r) \dots \rho_i(r) \dots$ změna energie: $\Delta E = z_j e \phi_i(r)$

relativní pravděpodobnost $\propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left[-\frac{z_j e \phi_i(r)}{kT}\right] \dots$ Coulomb
 \dots Brown

$$\frac{n_j}{n_j^0} = \frac{\text{počet iontů v jednotkovém objemu v místě } \phi_i \neq 0}{\text{počet iontů v jednotkovém objemu v místě } \phi_i = 0} = \exp\left[-\frac{z_j e \phi_i(r)}{kT}\right]$$

n_j^0 \dots hustota dostatečně daleko od centrálního iontu i

$$\rho_i(r) = n_+ z_+ e + n_- z_- e = n_+^0 z_+ e \underbrace{\exp\left[-\frac{z_+ e \phi_i(r)}{kT}\right]}_{<1|>1 \dots \text{pokles} | \text{nárůst}} + n_-^0 z_- e \underbrace{\exp\left[-\frac{z_- e \phi_i(r)}{kT}\right]}_{>1|<1 \dots \text{nárůst} | \text{pokles}}$$

$$\rho_i(r) = n_+ z_+ e + n_- z_- e = n_+^0 z_+ e \exp\left[-\frac{z_+ e \phi_i(r)}{kT}\right] + n_-^0 z_- e \exp\left[-\frac{z_- e \phi_i(r)}{kT}\right]$$

$e^x = 1 + x - \dots$ elektrostatická interakce je malá proti kT : $|e\phi|_i \ll kT$

(Brown vítězí nad Coulombem,

vítězství Coulomba znamená agregaci iontů do krystalu)

$$\rho_i(r) = \underbrace{\left(n_+^0 z_+ + n_-^0 z_-\right)}_0 e - \underbrace{\left(n_+^0 z_+^2 + n_-^0 z_-^2\right)}_{\text{lineární člen rozvoje } e^x} \frac{e^2 \phi_i(r)}{kT} + \underbrace{\dots}_{\text{zanedbáváme}}$$

zjednodušení předešlého vztahu: $\rho_i(r) = -\left(\mathcal{n}_+^0 z_+^2 + \mathcal{n}_-^0 z_-^2\right) \frac{e^2 \phi_i(r)}{kT}$

$\mathcal{n}_j^0 = m_j \rho N_A$ (ρ je hustota zředěného roztoku \approx hustotě rozpouštědla ρ_R)

$$\left[m_j = \frac{n_j}{m_R} = \frac{n_j}{\rho_R V_R} = \frac{N_j}{N_A} \frac{1}{\rho_R V_R} \Rightarrow \frac{N_j}{V_R} = \mathcal{n}_j^0 = m_j \rho_R N_A; [\mathcal{n}_j^0] = \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \frac{1}{\text{mol}} = \frac{1}{\text{m}^3} \right]$$

DEF: $I = \frac{1}{2} \sum_j \frac{m_j}{m^\ominus} z_j^2$

globální míra elektrostatických interakcí (náboj - náboj) v roztoku:

$$E_{\text{elstat}} \propto \frac{q^2}{r} \begin{matrix} \nearrow q \cdots z^2 \\ \searrow 1/r \cdots m_j \end{matrix}$$

IONTOVÁ SÍLA

jediný elektrolyt: $I = \frac{1}{2}(m_+ z_+^2 + m_- z_-^2) / m^\ominus$, m ... molalita elektrolytu

uni - univalentní elektrolyt (KCl): $I = \frac{1}{2}\{m(+1)^2 + m(-1)^2\} / m^\ominus = \frac{m}{m^\ominus}$

uni - bivalentní elektrolyt (K_2SO_4) $M_2X \longrightarrow 2M^+ + X^{2-}$:

$$I = \frac{1}{2}(m_+ + 4m_-) / m^\ominus = \frac{1}{2}(2m + 4m) / m^\ominus = 3 \frac{m}{m^\ominus}$$

$$I = k \frac{m}{m^\ominus}$$

k	X^-	X^{2-}	X^{3-}	X^{4-}
M^+	1	3	6	10
M^{2+}	3	4	15	12
M^{3+}	6	15	9	42
M^{4+}	10	12	42	16

$$\rho_i \leftarrow I$$

$$\begin{aligned} \rho_i(r) &= -\left(n_+^0 z_+^2 + n_-^0 z_-^2\right) \frac{e^2 \phi_i(r)}{kT} = -\rho_R N_A \left(m_+ z_+^2 + m_- z_-^2\right) \frac{e^2}{kT} \phi_i(r) \times \frac{2 m^\ominus}{2 m^\ominus} = \\ &= -2\rho_R N_A m^\ominus \underbrace{\frac{1}{2} \left(\frac{m_+}{m^\ominus} z_+^2 + \frac{m_-}{m^\ominus} z_-^2\right)}_I \frac{e^2}{kT} \phi_i(r) = \rho_i(r) = -\left(\frac{2\rho_R e^2 I N_A m^\ominus}{kT}\right) \phi_i(r) \end{aligned}$$

$\rho_i(r) \propto -\phi_i(r)$ (v každém bodě; "–" ... v IA převládají protionty)

$$\text{(dříve)} \quad r_D^2 = -\frac{\varepsilon \phi_i}{\rho_i} = \frac{\varepsilon R T}{2\rho_R e^2 N_A^2 I m^\ominus} = \frac{\varepsilon R T}{2\rho_R F^2 I m^\ominus} \quad [F = eN_A \doteq 9.648 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}]$$

r_D určuje ϕ_i & ρ_i v IA

r_D klesá s I ... větší stínění pole centrálního iontu

r_D roste s ε_r ... větší zeslabení pole centrálního iontu

příklad :

uni - univalentní elektrolyt, H₂O, 298.15 K, $m = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$:

$$r_D^2 = \frac{(78.5 \times 8.854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}) \times (8.314 \times 298.15 \text{ J mol}^{-1})}{2 \times (0.997 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}) \times (9.648 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}) \times (1 \text{ mol kg}^{-1}) \times I}$$
$$= \frac{9.28 \times 10^{-20} \text{ m}^2}{I}$$

$$r_D = \frac{0.305 \text{ nm}}{\sqrt{I}}, \quad I = 0.01 \quad \dots \quad r_D = 3 \text{ nm}$$

uni - bivalentní elektrolyt, H₂O, 298.15 K, $m = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$ (CaCl)₂ :

$$I = 3 \frac{m}{m^\ominus}, \quad \frac{r_D(\text{uni-uni})}{r_D(\text{uni-bi})} = \sqrt{3} \quad \dots \quad r_D = 1.7 \text{ nm}$$

E AKTIVITNÍ KOEFICIENT

$$\phi_{\text{celkový}} = \phi_{\text{IA}} + \phi_{\text{CI}} \Rightarrow \phi_{\text{IA}} = \phi_{\text{celkový}} - \phi_{\text{CI}} = Z_i \left\{ \frac{\exp(-r/r_D)}{r} - \frac{1}{r} \right\}; e^x = 1 + x - \dots$$

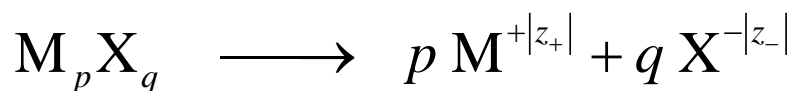
$$\phi_{\text{IA}}(0) = \lim_{r \rightarrow 0} \phi_{\text{IA}} = Z_i \left\{ \frac{1 - \frac{r}{r_D} + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_D} \right)^2 - \dots}{r} - \frac{1}{r} \right\}_{r \rightarrow 0} = -\frac{Z_i}{r_D} = -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon r_D} \quad (\text{v místě CI})$$

IA kolem CI je ekvivalentní působení stejně velkého náboje opačného znaménka na povrchu koule o poloměru $r = r_D$ (tloušťka IA) se středem v CI

ELEKTRICKÁ PRÁCE w_{el}

$$dw_{\text{el}} = \phi dq, \quad \phi_{\text{IA}}(0) = -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon r_D}, \quad \text{pro 1 mol iontů} \rightarrow w_{\text{el},i} = N_A \int_0^{z_i e} \phi_{\text{IA}}(0) dq$$

$$= -\frac{N_A}{4\pi\epsilon r_D} \int_0^{z_i e} q dq = -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon r_D} = w_{\text{el},i} = -\frac{z_i^2 F^2}{8\pi\epsilon N_A r_D}$$



$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{w_{\text{el}, \text{M}_p \text{X}_q}}{sRT} = \frac{p w_{\text{el},+} + q w_{\text{el},-}}{sRT} = -\frac{F^2}{8\pi\epsilon N_A r_D sRT} (p z_+^2 + q z_-^2) = -|z_+ z_-| \frac{F^2}{8\pi\epsilon N_A r_D RT}$$

$$s = p + q, \quad p z_+ + q z_- = 0 \text{ (elektroneutralita)} \Rightarrow p = -\frac{q z_-}{z_+}, \quad q = -\frac{p z_+}{z_-}$$

$$p z_+^2 + q z_-^2 = -q z_- z_+ - p z_+ z_- = -s z_+ z_- > 0$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| \frac{F^2}{8\pi\epsilon N_A r_D RT}, \quad r_D = \left(\frac{\epsilon RT}{2\rho_R F^2 I m^{\ominus}} \right)^{1/2}$$

elektrolyt je charakterizován jen nábojovými čísly, prostředím iontovou silou a ϵ (a T a ρ_R)

$$\log \gamma_{\pm} = -1.825 \times 10^6 |z_+ z_-| \left\{ I (\rho_R / \text{g cm}^{-3}) / \epsilon_r^3 (T / \text{K})^3 \right\}^{1/2}$$

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

pro H_2O , $\rho_R = 0.997 \text{ g cm}^{-3}$, $\epsilon_r = 78.54$, $T = 298.15 \text{ K}$

$\log \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I}$ Debye - Hückelův limitní zákon (nízká molalita)

individuální aktivitní koeficient: $\log \gamma_k = -Az_k^2 \sqrt{I}$

F

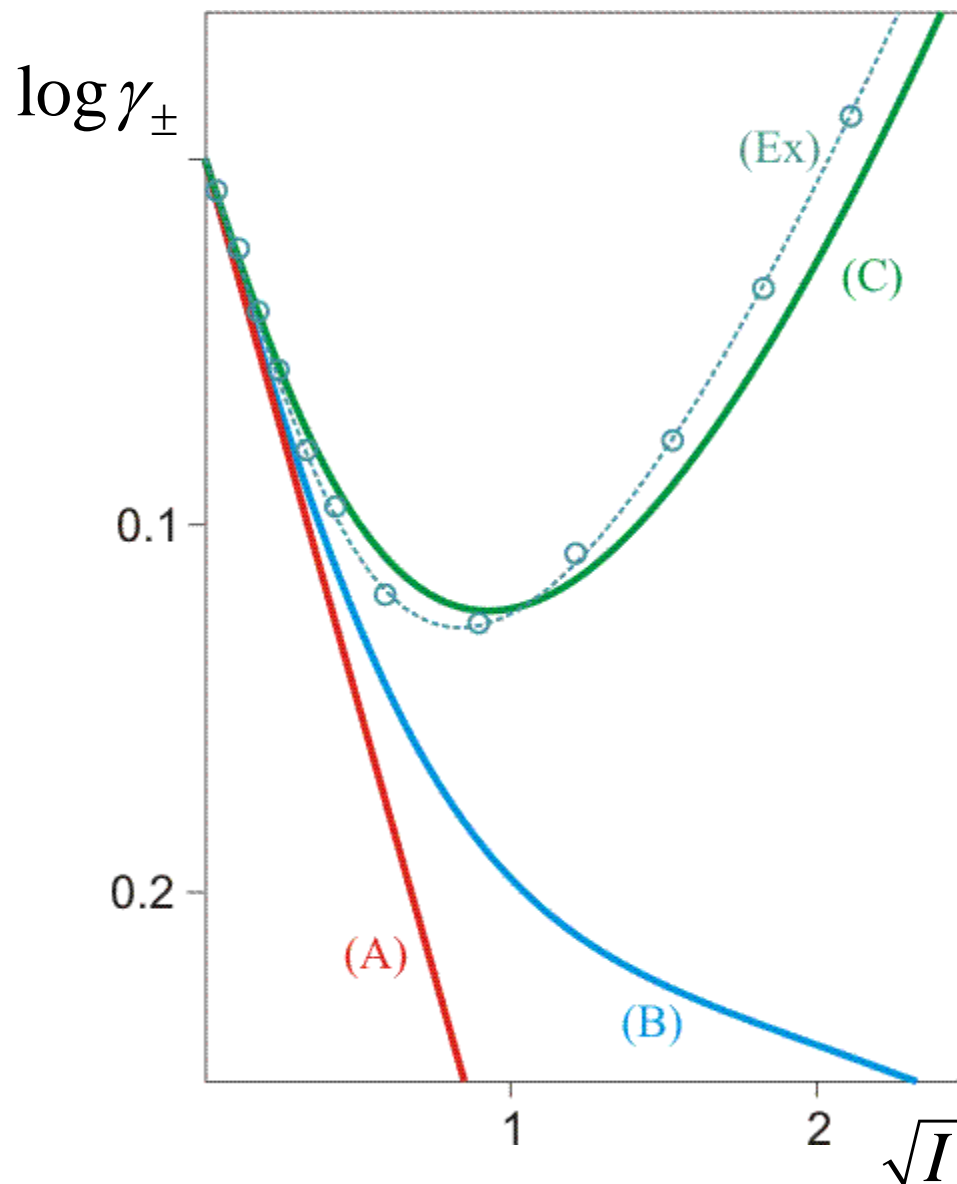
Je model správný? \Leftarrow experiment

DHT je limitní zákon, platí při $m \cong 10^{-3}$ a nižších (uni - uni, symetrické ellyty)

APROXIMACE:

- (1) ε_r je pro homogenní rozpouštědlo
- (2) bodové ionty
- (3) sféricky symetrická Poissonova rovnice + Boltzmann \rightarrow linearizováno
- (4) jen interakce náboj - náboj (nejsou interakce mezi ionty v IA)

ad (2) $\log \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$ a je efektivní poloměr iontu, B další konstanta



(A) $\log \gamma_{\pm} = -A|z_+ z_-| \sqrt{I}$
 ... DH - limitní zákon

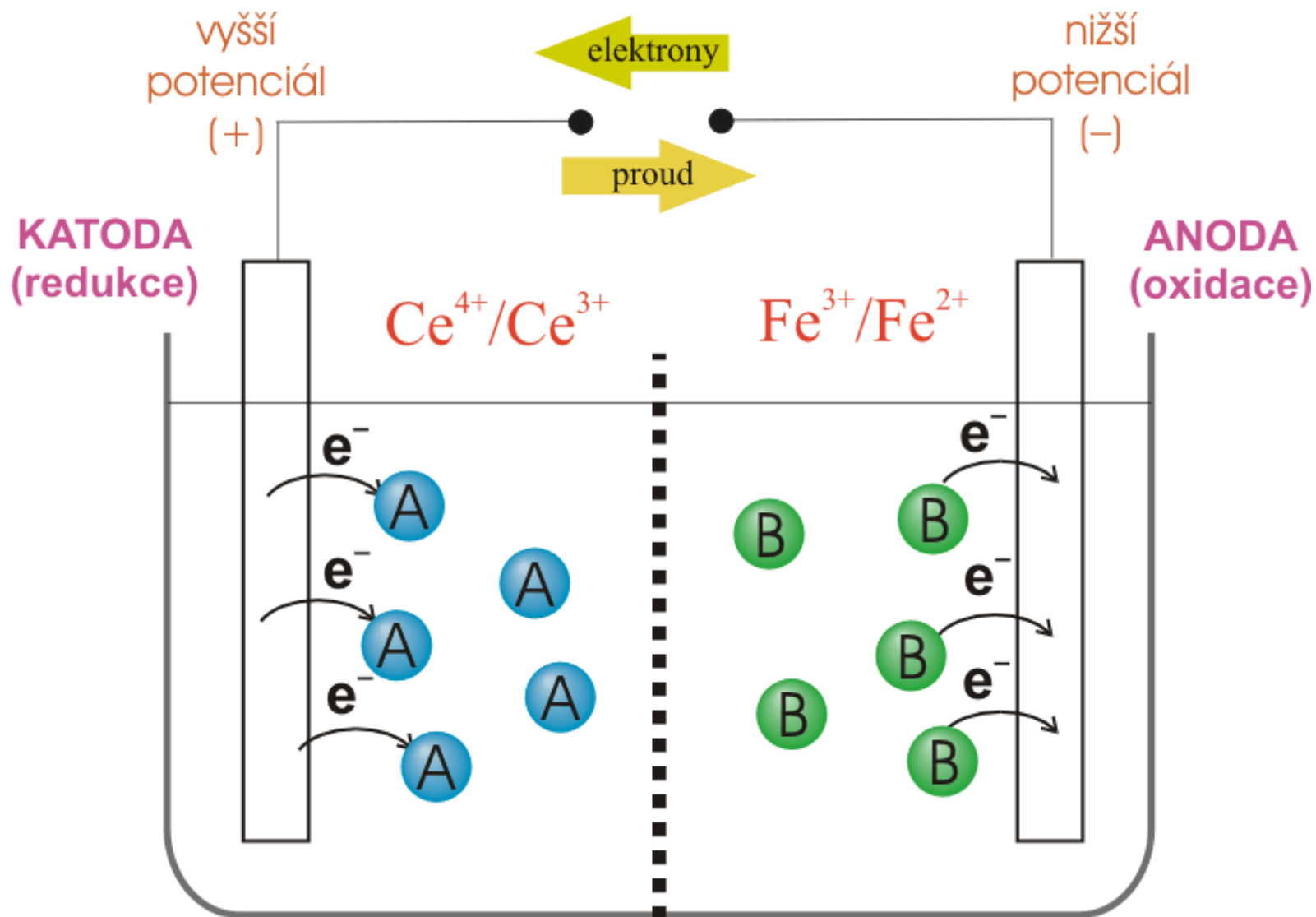
(B) $\log \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$
 ... iontový poloměr a

(C) $\log \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + CI$

(Ex) NaCl(aq), 298 K

Termodynamika elektrochemických článků

SAMOVLNÁ REAKCE V ČLÁNKU



článek: $(\text{Pt}) | \text{Red}_L, \text{Ox}_L || \text{Red}_P, \text{Ox}_P | (\text{Pt})$

reakce: $\text{Red}_L + \text{Ox}_P \rightleftharpoons \text{Red}_P + \text{Ox}_L$

$E > 0$ " \longrightarrow " $E < 0$ " \longleftarrow "

samovolně v galvan. č.

$$E = E_P - E_L$$

poločlankové reakce (redukce):



celková reakce: P – L

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \quad Q = \frac{a_{\text{Ox}_L} a_{\text{Red}_P}}{a_{\text{Red}_L} a_{\text{Ox}_P}} \quad E^\ominus = \frac{RT}{\nu F} \ln K$$

ČLÁNEK V ROVNOVÁZE

$$\text{ROV: } E = 0 \quad \dots \quad Q_{\text{ROV}} = K \quad \dots \quad E^{\ominus} = \frac{RT}{\nu F} \ln K$$

VÝPOČET K :



"P" a "L" se vztahuje k poločlámkům (ne k reakci)

(2) ČLÁNEK:

identifikace $\text{Red}_L, \text{Ox}_L, \text{Red}_P, \text{Ox}_P$ v reakci

rozklad celkové reakce na poločlámkové

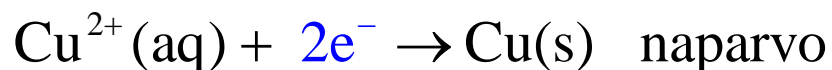
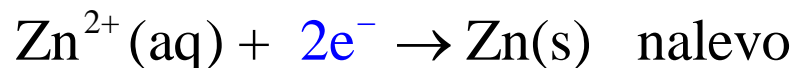


kontrola: P – L



(3) $E^{\ominus} = E_P^{\ominus} - E_L^{\ominus}$ (z tabulek)

$$\ln K = \nu F E^{\ominus} / RT, \quad R \times 298.15 / F = 0.025693 \text{ V}, \quad \ln K = \frac{\nu E^{\ominus}}{0.025693}$$



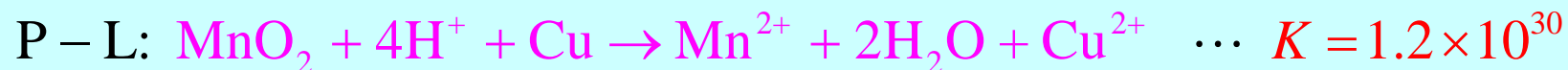
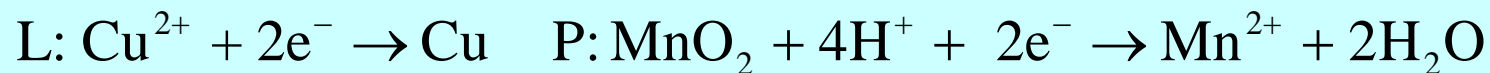
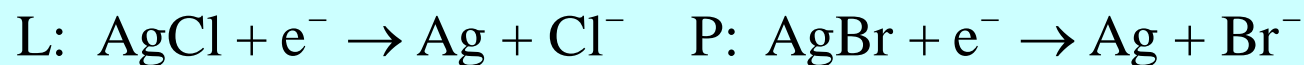
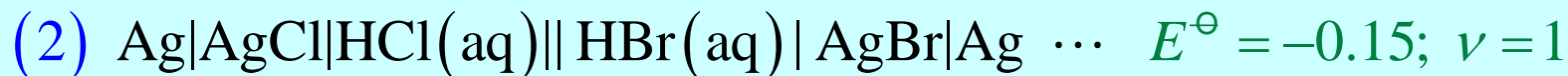
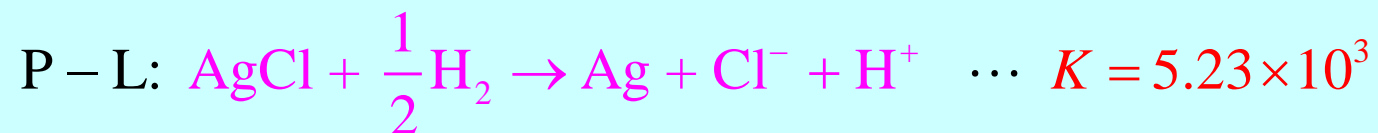
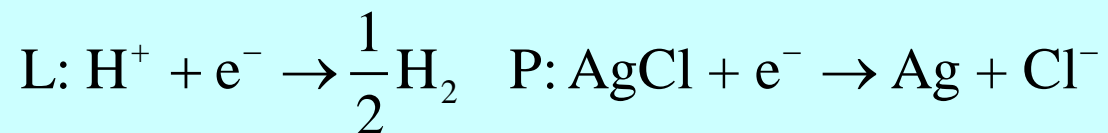
$$E^{\ominus} = E_{\text{Cu}^{2+},\text{Cu}}^{\ominus} - E_{\text{Zn}^{2+},\text{Zn}}^{\ominus} = (+0.34 \text{ V}) - (-0.76 \text{ V}) = +1.10 \text{ V}$$

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}, \quad Q_{\text{ROV}} = \left\{ \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \right\}_{\text{ROV}}$$

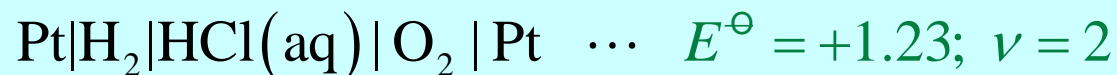
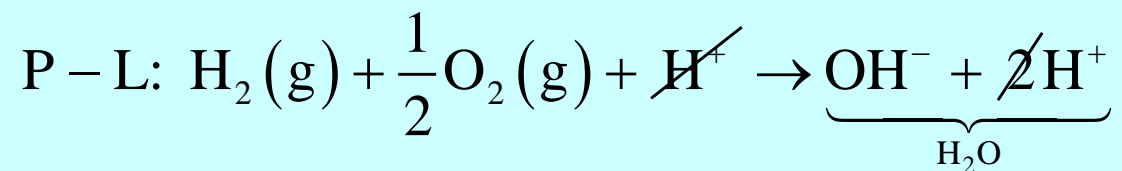
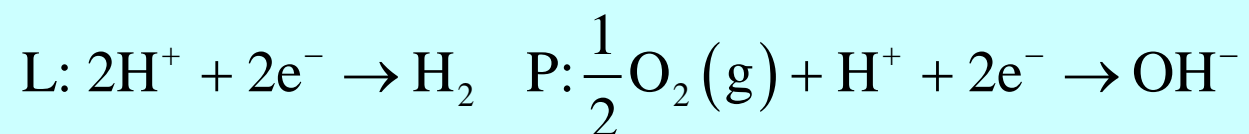
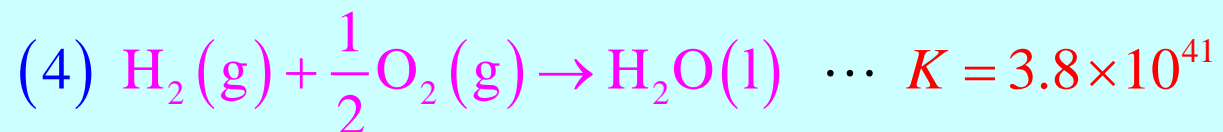
$$\ln K = \nu F E^{\ominus} / RT, \quad R \times 298.15 / F = 0.025693 \text{ V}, \quad \ln K = \frac{\nu E^{\ominus}}{0.025693}$$

$$K \approx 1 \times 10^{37}$$

ČLÁNEK → REAKCE



REAKCE → ČLÁNEK



(reakce ve vodném roztoku; ν (g) je K výrazně jiná)

Závislost elektromotorické síly na teplotě

$$E(T) \rightarrow \Delta G, \Delta H, \Delta S$$

$$E^\ominus = -\frac{RT}{\nu F} \ln K \rightarrow \Delta_r G^\ominus = -RT \ln K \Rightarrow \Delta_r G^\ominus = -\nu F E^\ominus$$

$$\Delta G = -w'_e \quad (\text{maximální práce mimo expanzní})$$

$\Delta_r G$... kompletní reakce (tak, jak je napsaná) při konstantním složení

elektrická práce ... $\underbrace{\nu F}_{\text{náboj}} \times \underbrace{E}_{\text{potenciálový rozdíl}}$

$$\Delta_r G = -\nu F E \quad \text{při jakémkoliv složení}$$

$$\Delta_r G = 0 \Rightarrow E = 0 \quad (\text{"vybitý" článek})$$

$$\text{reagují-li látky ve standardním stavu: } \Delta_r G = \Delta_r G^\ominus = -\nu F E^\ominus$$

$$\Delta_r G = -\nu FE, \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S = - \left(\frac{\partial \nu FE}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r S}{\nu F}$$

$$dT = 0 \Rightarrow \Delta_r G = \Delta_r H + T \Delta_r S \Rightarrow \Delta_r H = \Delta_r G + T \Delta_r S$$

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T \Delta_r S = -\nu FE + T \left(\frac{\partial \nu FE}{\partial T} \right)_p = -\nu F \left\{ E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right\}$$

$$\Delta_r G^\ominus = -\nu FE^\ominus$$

$$\Delta_r S^\ominus = \nu F \left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta_r H^\ominus = -\nu F \left\{ E^\ominus - T \left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \right)_p \right\}$$

nekalomitrické měření termodynamických funkcí