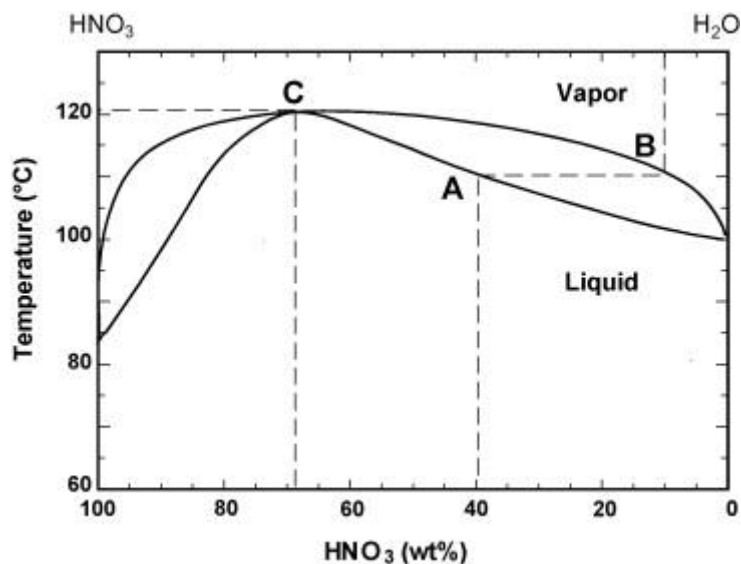


FÁZOVÉ ROVNOVÁHY, ELEKTROCHEMIE (Řešení)

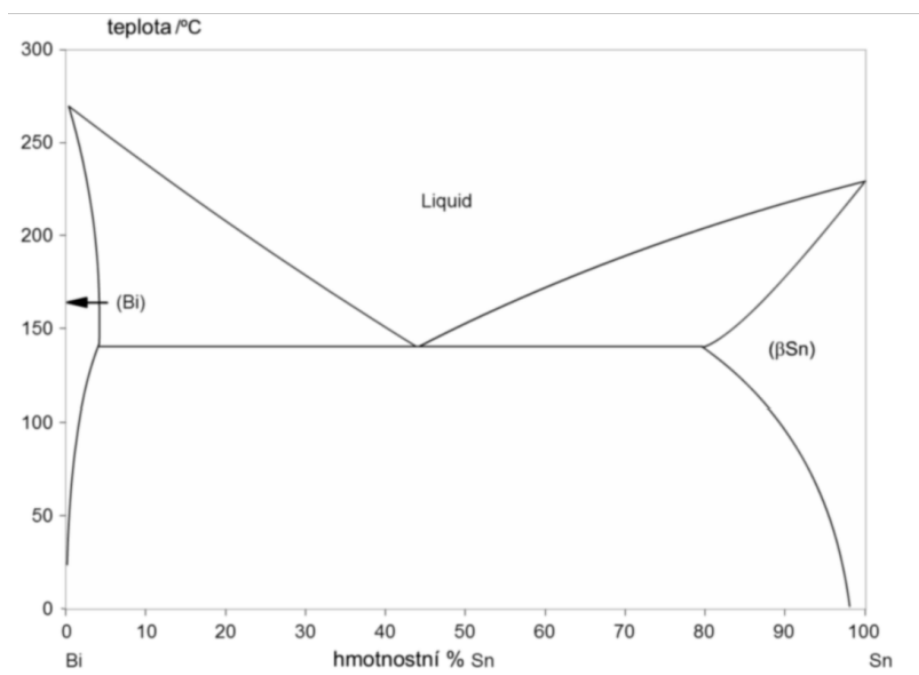
Úkol č. 7.1 (Rovnováha (l) – (g))

Z fázového diagramu $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ odečtěte body varu čisté kyseliny a vody a bod varu a složení v maximu teploty varu této směsi, která tvoří azeotrop. [$T_v(\text{HNO}_3) = 83.0\text{ }^\circ\text{C}$ (356.15 K), $T_v(\text{H}_2\text{O}) = 100.0\text{ }^\circ\text{C}$ (373.15 K); $T_v(\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}) = 120.5\text{ }^\circ\text{C}$ (393.65 K), složení: 68 % HNO_3 .]



Úkol č. 7.2 (Rovnováha (s) – (l))

Z fázového diagramu Bi--Sn odečtěte body tání čistého Bi a Sn a bod tání a složení eutektika. [$T_t(\text{Bi}) = 270\text{ }^\circ\text{C}$ (543.15 K), $T_t(\text{Sn}) = 230\text{ }^\circ\text{C}$ (503.15 K); $T_t(\text{Bi--Sn}) = 140\text{ }^\circ\text{C}$ (413.15 K), složení: 44 % Sn.]



Úkol č. 7.3 (Elektrochemie 7.3–7.9)

Jaký potenciál vůči referentní elektrodě má stříbrná elektroda v roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci 1.0 M a 0.001 M při teplotě 25 °C? $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = 0.799 \text{ V}$ [$E_{\text{cell}}^\ominus = 0.799 \text{ V}$; $E_{\text{cell}} = 0.622 \text{ V}$]

Řešení: $R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $F = 96485.33 \text{ C mol}^{-1}$; $1 \text{ J} = \text{C V}$.

Jedná se o elektrodu 1. druhu, tj. kov ponořený v roztoku svých iontů.

Reakce: $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \nu e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$; $\nu = 1$ (počet elektronů)

$$E_{\text{cell}}^\ominus = E_{\text{Me}^{\nu+}/\text{Me}}^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{\nu+}}}$$

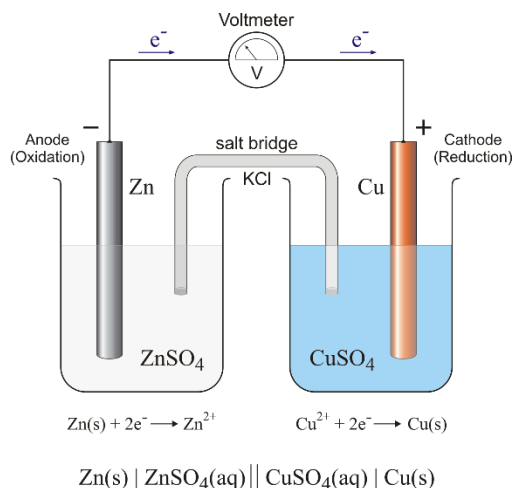
Převedení ln na log: $\dots \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{\nu+}}} = \frac{RT}{\nu F} \ln(10) \log \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{\nu+}}}$

$$E_{\text{cell}}^\ominus = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus - \frac{0.059}{\nu} \log \frac{a_{\text{Ag}}}{a_{\text{Ag}^+}}$$

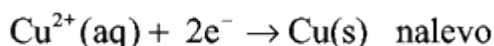
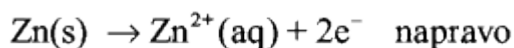
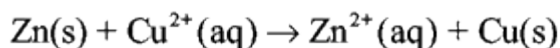
Aktivita čistých látek ve standardním stavu (v našem případě a_{Ag}) jsou jednotkové. Aktivitní koeficienty zde považujeme rovněž za jednotkové. Za aktivitu stříbrných iontů tedy můžeme dosadit jejich koncentraci. Pro koncentraci 1.0 M (standardní stav) je potenciál elektrody roven přímo standardnímu redukčnímu potenciálu, protože člen s logaritmem dá nulu.

Úkol č. 7.4 (Daniellův článek)

Na obrázku níže je schéma Daniellova článku, složeného z měděné a zinkové elektrody, které jsou ponořeny do roztoku svých iontů o koncentraci 1.0 M (aktivitní koeficienty považujte za jednotkové). Zapište chemickými rovnicemi děje obou poločlánků, celkovou reakci, dále vyjádřete Nernstovy rovnice pro každý poločlánek a vypočtete elektromotorické napětí celého článku. Co vyjadřuje znaménko vypočteného napětí (ne/samovolnost)? $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus = 0.34 \text{ V}$, $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = -0.76 \text{ V}$. [$E_{\text{cell}}^\ominus = 1.10 \text{ V}$, $E_{\text{cell}}^\ominus > 0 \dots$ samovolně]



Řešení: $R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $F = 96485.33 \text{ C mol}^{-1}$; $1 \text{ J} = \text{C V}$.



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

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

$$K = Q_{\text{rov}} = \left\{ \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \right\}_{\text{ROV}} \approx 1 \times 10^{37}$$

Pozn.: Reakce v poločláncích bychom měli psát jako redukce.

Vyjádření Nernstovy rovnice pro každý poločlánek:

$$E_{\text{cell}}^\ominus = E_{\text{Me}^{\nu+}/\text{Me}}^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{\nu+}}}$$

kde Me = Cu, Zn a $\text{Me}^{\nu+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$. Rovněž můžeme převést na dekadický tvar. Aktivita čistých látek ve standardním stavu (v našem případě a_{Me}) jsou jednotkové. Aktivitní koeficienty zde považujeme rovněž za jednotkové.

Výpočet standardní reakční Gibbsovy energie $\Delta_r G^\ominus$ a rovnovážné konstanty K :

$$\Delta_r G^\ominus = -\nu F E_{\text{cell}}^\ominus \quad \text{a} \quad \Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$$

Úkol č. 7.5

Jak se změní hodnota elektromotorického napětí, bude-li koncentrace měďnatých iontů 0.25 M a zinečnatých iontů 0.45 M? [$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.322 \text{ V}$; $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.770 \text{ V}$; $E_{\text{cell}} = 1.09 \text{ V}$]

Řešení: $R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $F = 96485.33 \text{ C mol}^{-1}$; $1 \text{ J} = \text{C V}$.

Obdobně jako předchozí příklad. Použijeme dekadický tvar Nernstovy rovnice.

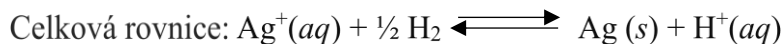
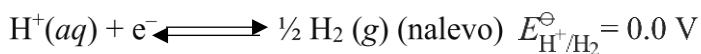
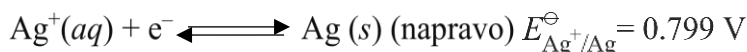
Úkol č. 7.6

Jaké je elektromotorické napětí (EMN ; E_{cell}) článku, tvořeného vodíkovou elektrodou, jejíž standardní redukční potenciál je roven 0 V ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus$) a elektrodou 1. druhu, konkrétně stříbrným plíškem, který je ponořen do roztoku stříbrných kationtů o koncentraci 0.1 M. Standardní redukční potenciál této elektrody je při teplotě 25 °C roven 0.799 V ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus$). Dále vypočtete rovnovážnou konstantu K . Pomůcka: schéma článku Pt (s) | H₂ (g) | H⁺ (aq) || Ag⁺ (aq) | Ag (s). [$E_{\text{cell}} = 0.74 \text{ V}$; $\Delta_r G = -71.399 \text{ kJ mol}^{-1}$; $K = 3.225 \cdot 10^{12}$]

Řešení: $R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $F = 96485.33 \text{ C mol}^{-1}$; $1 \text{ J} = \text{C V}$.

Obdobný způsob řešení jako Daniellův článek (7.4). Jedná se o galvanický článek, kdy jeden poločlánek je tvořen vodíkovou elektrodou a druhý poločlánek tvoří argentová elektroda. Výsledný potenciál tedy závisí pouze na koncentraci stříbrných iontů.

Zápis reakcí na poločláncích:



Nernstova rovnice pro stříbrnou elektrodu:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus - \frac{0.059}{\nu} \log \frac{a_{\text{Ag}}}{a_{\text{Ag}^+}}$$

Potenciál článku pak vypočteme dle:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

Výpočet reakční Gibbsovy energie $\Delta_r G^\ominus$ a rovnovážné konstanty K :

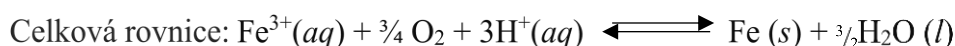
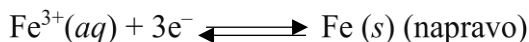
$$\Delta_r G^\ominus = -\nu F E_{\text{cell}} \quad \text{a} \quad \Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$$

Úkol č. 7.7

Pro (hypotetický) článek $\text{Fe}(\text{s})|\text{FeCl}_3(\text{aq})||\text{HCl}(\text{aq})|\text{O}_2(\text{g})|\text{Pt}$ je standardní elektroodový potenciál levého poločlánku -0.037 V a 1.229 V pravého poločlánku při teplotě 25°C . Napište reakce (pišme jako redukce) pro jednotlivé poločlánky, dále celkovou reakci, vypočtete elektromotorické napětí článku E_{cell}^\ominus a rovnovážnou konstantu K . [$E_{\text{cell}}^\ominus = 1.266 \text{ V}$; $\Delta_r G^\ominus = -366.45 \text{ kJ mol}^{-1}$; $K = 1.595 \cdot 10^{64}$]

Řešení: $R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $F = 96485.33 \text{ C mol}^{-1}$; $1 \text{ J} = \text{C V}$.

Zápis reakcí na poločláncích:



$$E_{\text{cell}}^\ominus = E_{\text{P}}^\ominus - E_{\text{L}}^\ominus$$

Výpočet standardní reakční Gibbsovy energie $\Delta_r G^\ominus$ a rovnovážné konstanty K :

$$\Delta_r G^\ominus = -\nu F E_{\text{cell}}^\ominus \quad \text{a} \quad \Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$$

Úkol č. 7.8 (Nernst–Petersova rovnice)

Jaké množství železitých iontů je třeba přidat do roztoku chloridu železnatého o koncentraci $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, aby potenciál indikační (měrné) elektrody dosáhl hodnoty $0,890 \text{ V}$? $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 0,771 \text{ V}$, aktivitní koeficienty zanedbejte. $[\text{Fe}^{3+}] = 2,08 \text{ mol dm}^{-3}$

Řešení: $R = 8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $F = 96485,33 \text{ C mol}^{-1}$; $1 \text{ J} = \text{C V}$.

$E_{\text{cell}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}$; v praxi často převádíme na dekadický tvar

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} - \frac{0,059}{\nu} \log \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}$$

$$0,890 = 0,771 - 0,059 \log \frac{0,02}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$\frac{0,119}{-0,059} = \log 0,02 - \log [\text{Fe}^{3+}] \longrightarrow [\text{Fe}^{3+}] = 2,08 \text{ mol dm}^{-3}$$

Do objemu 1000 cm^3 je třeba přidat $2,08 \text{ mol Fe}^{3+}$ iontů

Domácí úkol č. 7.9

Pro reakci $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Al}$ je $E_{298}^{\ominus} = -1,66 \text{ V}$.

Pro reakci $\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Sn}^{2+}$ je $E_{298}^{\ominus} = +0,15 \text{ V}$.

Pro článek $\text{Al}|\text{Al}^{3+}(\text{aq})||\text{Sn}^{2+}(\text{aq}), \text{Sn}^{4+}(\text{aq})|\text{Pt}$

je rovnovážná konstanta článkové reakce

Pro výpočet běžná kalkulačka nestačí...

Domácí úkol č. 7.10

Standardní potenciál $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ je $0,79 \text{ V}$. Jaký potenciál vůči vodíkové elektrodě bude mít platinový drátek ponořený do roztoku? Koncentrace Hg_2^{2+} je $0,004 \text{ mol dm}^{-3}$. Koncentrace Hg je $0,07 \text{ mol dm}^{-3}$.