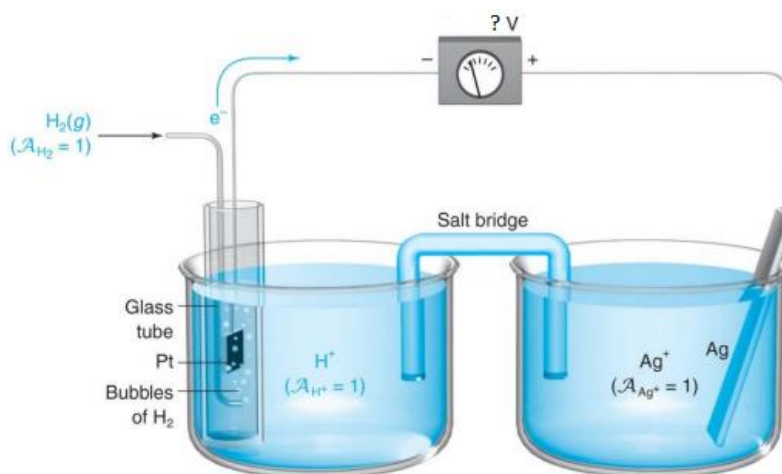


ELEKTROCHEMIE A ELEKTROLÝZA

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

Úkol č. 1

Elektrochemický článek je při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$ tvořen dvěma poločlánky, tj. argentovou (stříbrnou) elektrodou ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = +0.799 \text{ V}$) a standardní vodíkovou elektrodou (SHE) ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus = 0 \text{ V}$, IUPAC).



Úkol č. 1.01

Zapište schéma článku.

Řešení: $\text{Pt (s)} | \text{H}_2 (\text{g}, p^\ominus) | \text{H}^+ (\text{aq}, \alpha_{\text{H}^+} = 1) || \text{Ag}^+ (\text{aq}, \alpha_{\text{Ag}^+} = 1) | \text{Ag (s)}$

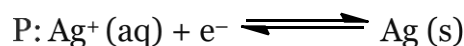
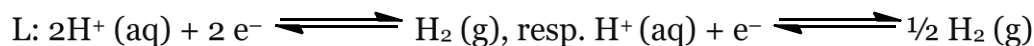
pro st. stav a předpokládáme-li ideální chování, jinak používáme látkové koncentrace, lépe však molality a nejlépe aktivity s využitím aktivitního koeficientu a samozřejmě se zahrnutím iontové síly, ale o tom až příště... Nesmíme zapomenout, že aktivity čistých látek ve standardním stavu jsou rovněž jednotkové.

Schéma zapisujeme tak, že poločlánek s kladnějším potenciálem zapisujeme více vpravo.

Úkol č. 1.02

Chemickými rovnicemi zapište děje obou poločlánků a celkovou reakci. Určete, která elektroda je anodou/katodou a jaké děje na nich probíhají. Kolikátého druhu obě elektrody jsou?

Řešení: Elektrodové děje: (dle IUPAC zapisujeme všechny poloreakce jako redukce a podle toho lze následně sestavit Nernstovy rovnice)



Levá elektroda je anoda a pravá je katoda. Anoda je v tomto případě elektrodou zápornou, neboť vlivem oxidace ionty ztrácejí elektrony a anoda se tak nabíjí záporně, naopak katoda je elektrodou kladnou, neboť vlivem redukce ionty elektrony přijímají elektrony a katoda se tak nabíjí kladně. (platí pro galvanický článek, u elektrolytického je tomu naopak). Pro celkovou reakci je nutné si uvědomit, že jak redukce, tak oxidace probíhají současně a podle toho ji takto musíme zapsat.

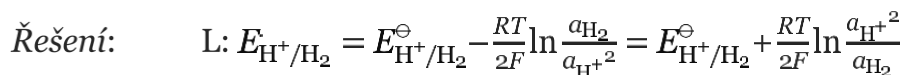
Celková reakce je tedy: $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{Ag}(\text{s})$, resp.



Obě elektrody jsou prvního druhu.

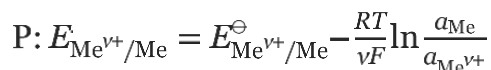
Úkol č. 1.03

Vyjádřete Nernstovy rovnice pro každý poločlánek.



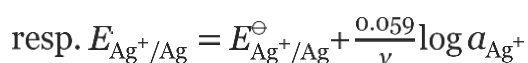
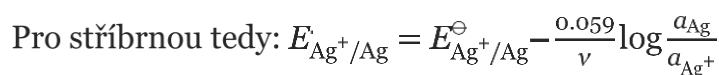
Bude-li vodík přiváděn za STP, je jeho aktivita rovna jedné:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$



Převedení ln na log:

$$\dots \frac{RT}{vF} \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{v+}}} = \dots \frac{RT}{vF} \ln (10) \log \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{v+}}} = \dots 2.303 \frac{RT}{vF} \log \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{v+}}}$$



Úkol č. 1.04

Jaký elektrodový potenciál (resp. rovnovážné napětí) bude mít argentová elektroda (resp. celý článek), která je ponořena v roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci **1.0 mol dm⁻³**? Aktivitní koeficienty považujte za jednotkové. [$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\ominus} = 0.799 \text{ V}$]

Řešení: $E_{\text{cell}} = E_{\text{P}} - E_{\text{L}}$, resp. $E_{\text{cell}}^{\ominus} = E_{\text{P}}^{\ominus} - E_{\text{L}}^{\ominus}$

Úkol č. 1.05

Jaký potenciál bude mít argentová elektroda, změní-li se koncentrace dusičnanu stříbrného na **0.001 mol dm⁻³** při téže teplotě? [$E_{\text{cell}} = 0.622 \text{ V}$]

Řešení: Obdobně jako v 1.03 a 1.04 s tím rozdílem, že dosadíme jinou koncentraci stříbrných kationtů.

Úkol č. 1.06

Jaký bude potenciál vodíkové elektrody, bude-li při stejné teplotě **pH (HCl) = 1.0** a je-li vodík přiváděn pod tlakem **98.690 kPa**? Předpokládejte ideální chování (tzn. fugacitní a aktivitní koeficienty považujte za jednotkové). [$E_{\text{cell}} = -0.059 \text{ V}$]

Řešení: $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$, v tomto případě použijeme koncentraci protonů místo jejich aktivity a tuto koncentraci vypočteme $c_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}}$

Aktivita vodíku je dána podílem parciálního tlaku plynu ku standardnímu tlaku 1 bar, tj. $a_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2}}{p^{\ominus}}$ a následně dosadíme do rovnice

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2}$$

Úkol č. 1.07

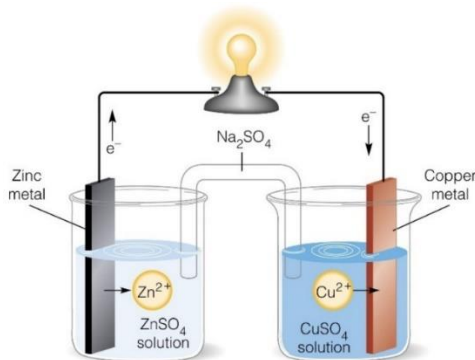
Jaký bude potenciál článku s využitím úkolu č. 1.05 a 1.06? [$E_{\text{cell}} = 0.681 \text{ V}$]

Řešení: $E_{\text{cell}} = E_{\text{P}} - E_{\text{L}}$, resp. $E_{\text{cell}}^{\ominus} = E_{\text{P}}^{\ominus} - E_{\text{L}}^{\ominus}$

Úkol č. 2.

Na obrázku níže je schéma Daniellova článku, složeného z měděné a zinkové elektrody, které jsou ponořeny do roztoku svých iontů o koncentraci 1.0 mol dm⁻³ (aktivitní

koeficienty považujte za jednotkové). Standardní redoxní potenciály jsou $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} = +0.34 \text{ V}$ a $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} = -0.76 \text{ V}$.



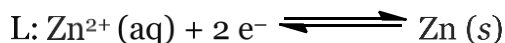
Úkol č. 2.01

Zapište schéma článku.

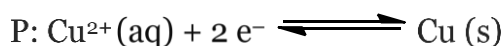
Řešení: $\text{Zn (s)} \mid \text{Zn}^{2+} (\text{aq}, c_{\text{Zn}^{2+}} = 1.0 \text{ M}) \parallel \text{Cu}^{2+} (\text{aq}, c_{\text{Cu}^{2+}} = 1.0 \text{ M}) \mid \text{Cu (s)}$

Úkol č. 2.02

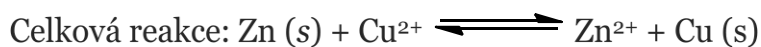
Chemickými rovnicemi zapište děje obou poločlánků a celkovou reakci.



(záporná anoda – oxidace, elektroda se rozpouští)



(kladná katoda – redukce, elektroda se pokrývá Cu)



Úkol č. 2.03

Vyjádřete Nernstovy rovnice pro každý poločlánek.

Řešení: $E_{\text{Me}^{v+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{v+}/\text{Me}}^{\ominus} - \frac{RT}{vF} \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{v+}}}$ pro obě tyto elektrody 1. druhu.

$$\text{L: } E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} - \frac{RT}{vF} \ln \frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

$$\text{P: } E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} - \frac{RT}{vF} \ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

Pozn. Aktivity čistých látek ve standardním stavu jsou jednotkové.

Úkol č. 2.04

Vypočtete rovnovážné (elektromotorické) napětí celého článku. Co vyjadřuje znaménko vypočteného napětí (ne/samovolnost, viz 2.06)? [$E_{\text{cell}}^{\ominus} = 1.10 \text{ V}$]

Řešení: $E_{\text{cell}} = E_{\text{P}} - E_{\text{L}}$, resp. $E_{\text{cell}}^{\ominus} = E_{\text{P}}^{\ominus} - E_{\text{L}}^{\ominus}$

Úkol č. 2.05

Jak se změní hodnota rovnovážného (elektromotorického) napětí, bude-li koncentrace měďnatých iontů 0.1 mol dm^{-3} a zinečnatých iontů 0.01 mol dm^{-3} za předpokladu ideálního chování? [$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.310 \text{ V}$; $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.819 \text{ V}$; $E_{\text{cell}} = 1.129 \text{ V}$]

Řešení: L: $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} - \frac{RT}{vF} \ln \frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$

P: $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} - \frac{RT}{vF} \ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$

Úkol č. 2.06

S využitím 2.04 vypočtete standardní reakční Gibbsovu energii $\Delta_{\text{r}}G^{\ominus}$.

[$\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = -212.268 \text{ kJ mol}^{-1}$]

Řešení: $\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = -vFE_{\text{cell}}^{\ominus}$

V tomto případě symbol \ominus zůstává, neboť elektrodové potenciály jsou rovny standardním redukčním.

Úkol č. 2.07

S využitím 2.06 vypočtete rovnovážnou konstantu K . [$K = 1.54 \cdot 10^{37}$]

Řešení: $\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = -RT \ln K$

Úkol č. 3

Elektrochemický článek je tvořen měrnou (indikační) redoxní elektrodou a srovnávací (referentní) elektrodou. Jako redoxní elektroda poslouží platinový drátek ponořený do roztoku oxidované a redukované formy redoxního systému $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Jako srovnávací pro začátek postačí SHE. Standardní redoxní potenciály jsou při teplotě $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^{\ominus} = +0.771 \text{ V}$ a $E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\ominus} = 0 \text{ V}$. (Pozn. je vhodné si zapsat schéma, žádoucí zapsat reakce na obou poločláncích a příslušné Nernstovy rovnice).

Úkol č. 3.01

Jakou koncentraci železitých iontů je třeba přidat do roztoku chloridu železnatého o počáteční koncentraci **0.02 mol dm⁻³**, aby potenciál měrné elektrody (vzhledem k SHE) dosáhl hodnoty **0.890 V**? [$c_{\text{Fe}^{3+}} = 2.08 \text{ mol dm}^{-3}$]

Řešení: použijeme dekadický tvar NR (převedení viz př. 1.03)

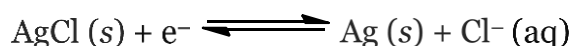
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} - \frac{0.059}{\nu} \log \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}$$

Vzpomeneme-li si, že logaritmus podílu je roven rozdílu obou logaritmů, pak není problém vyjádřit naši neznámou, což je koncentrace železitých iontů.

Úkol č. 3.02

Jak se změní potenciál článku z 3.01, zaměníme-li referentní vodíkovou elektrodu za argentchloridovou, kde koncentrace chloridových aniontů je rovna **0.1 mol dm⁻³**. Při výpočtu uvažujte potenciál článku z 3.01. Standardní redoxní potenciál této elektrody je $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\ominus} = +0.222 \text{ V}$. [$E_{\text{cell}}^{\ominus} = 0.549 \text{ V}$, $E_{\text{cell}} = 0.609 \text{ V}$]

Řešení: elektrodový děj (zjednodušeně) probíhá takto:



pro tuto elektrodu 2. druhu pak platí:

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\ominus} - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}^{-}}}{a_{\text{AgCl}}} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^{-}}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{p}} - E_{\text{L}}, \text{ resp. } E_{\text{cell}}^{\ominus} = E_{\text{p}}^{\ominus} - E_{\text{L}}^{\ominus}$$

NR pro tuto elektrodu lze odvodit přes potenciál stříbrné, ovšem se zahrnutím součinu rozpustnosti AgCl...

Úkol č. 3.03

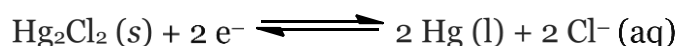
Dokažte výpočtem, zda je děj z 3.02 ne/samovolný a vypočtěte rovnovážnou konstantu **K**. [$\Delta_{\text{r}}G = -58.760 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = -52.970 \text{ kJ mol}^{-1}$, $K = 1.91 \cdot 10^9$]

Řešení: $\Delta_{\text{r}}G = -\nu F E_{\text{cell}}$, $\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = -RT \ln K$

Úkol č. 3.04

Jak se změní potenciál článku z 3.02, zaměníme-li referentní vodíkovou elektrodu za standardní kalomelovou (SCE), kde koncentrace chloridových aniontů je rovna **0.01 mol dm⁻³**. Standardní redoxní potenciál této elektrody je $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg},\text{Cl}^-}^\ominus = +0.268 \text{ V}$. [$E_{\text{cell}}^\ominus = 0.503 \text{ V}$, $E_{\text{cell}} = 0.504 \text{ V}$]

Řešení: elektrodový děj (zjednodušeně) probíhá takto:



pro tuto elektrodu 2. druhu pak platí:

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg},\text{Cl}^-} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg},\text{Cl}^-}^\ominus - \frac{RT}{vF} \ln \frac{a_{\text{Hg}}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg},\text{Cl}^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

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

Úkol č. 3.05

Dokažte výpočtem, zda je děj z 3.04 ne/samovolný a vypočtete rovnovážnou konstantu **K**. [$\Delta_{\text{r}}G = -97.258 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{r}}G^\ominus = -97.064 \text{ kJ mol}^{-1}$, $K = 1.01 \cdot 10^{17}$]

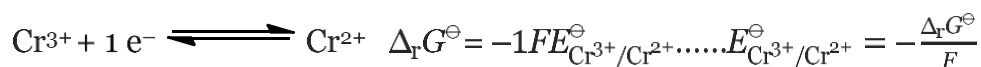
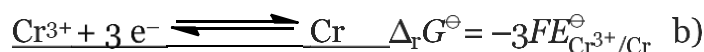
Řešení: $\Delta_{\text{r}}G = -vFE_{\text{cell}}$, $\Delta_{\text{r}}G^\ominus = -RT \ln K$

Úkol č. 4

Standardní potenciály párů $E_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}}^\ominus = -0.913 \text{ V}$ a $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^\ominus = -0.744 \text{ V}$. Vypočtete $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^\ominus$. [$E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^\ominus = -0.406 \text{ V}$]

Řešení: Potenciály nelze v tomto případě sčítat, ale lze sčítat Gibbsovy energie:

$$\Delta_{\text{r}}G^\ominus = -vFE_{\text{cell}}^\ominus$$



$\Delta_{\text{r}}G^\ominus = \Delta_{\text{r}}G^\ominus(\text{b}) - \Delta_{\text{r}}G^\ominus(\text{a})$, a z této hodnoty dosazením do třetí rovnice vypočteme neznámou, tj. $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^\ominus$

Úkol č. 5

Jak dlouho procházel elektrolyzérem stálý elektrický proud 1.6 A, aby se na katodě vyloučily 2.0 g mědi ($M = 63.55 \text{ g mol}^{-1}$)? [$t = 3795.65 \text{ s} = 1 \text{ h } 3 \text{ min}$]

Řešení: Využijeme Faradayova zákona:

$$n = \frac{Q}{zF} = \frac{It}{zF}$$

Úkol č. 6

Při cerimetrické coulometrické titraci dvojmocných iontů (Ce^{4+} anodicky generované) byl na kalibrovaném odporu $100 \ \Omega$ změřen rozdíl napětí 0.503 V . Z titrační potenciometrické křivky bylo zjištěno, že bodu ekvivalence bylo dosaženo za 286 vteřin a množství látky ve vzorku činila $832.6 \ \mu\text{g}$. Jaká je molární hmotnost dané látky a jakou látku by se mohlo jednat? Uvažujte jednoelektronový přenos. [$M = 55.85 \text{ g mol}^{-1}$]

Řešení: Rovnice popisující děj:



Nejprve vypočteme proud z Ohmova zákona:

$$I = \frac{U}{R}$$

Poté opět využijeme Faradayova zákona:

$$n = \frac{Q}{zF} = \frac{It}{zF}$$