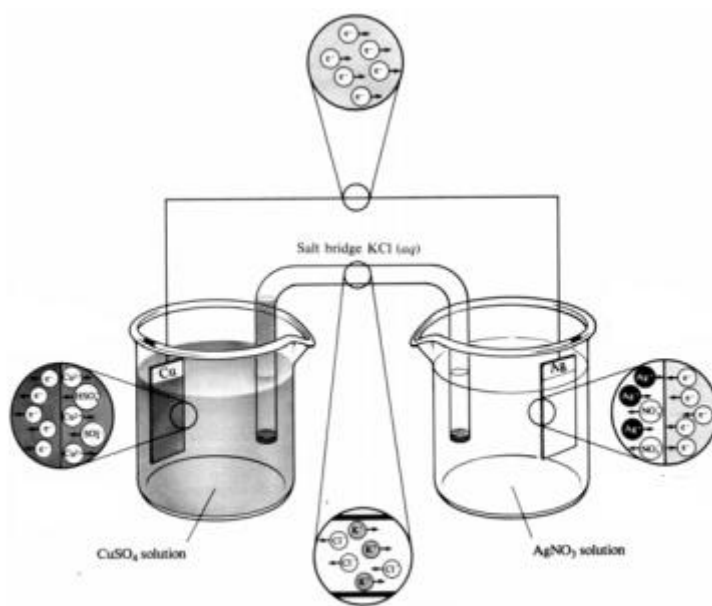


## OPAKOVÁNÍ

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 poločládky, tj. stříbrnou elektrodou ( $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = +0.799 \text{ V}$ ), ponořenou do roztoku dusičnanu stříbrného a měděnou elektrodou ( $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus = +0.34 \text{ V}$ ), která je ponořena do roztoku síranu měďnatého.



### Úkol č. 1.01

Zapište schéma článku za předpokladu jednotkových aktivit obou iontů.

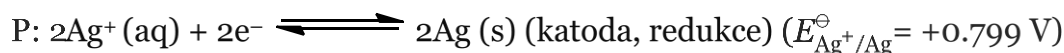
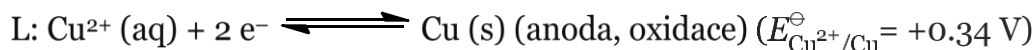
Řešení: Zapisujeme poločlánek s kladnějším elektrodovým potenciálem více vpravo:



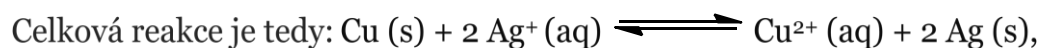
### Úkol č. 1.02

Chemickými rovnicemi zapište děje obou poločláneků 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)



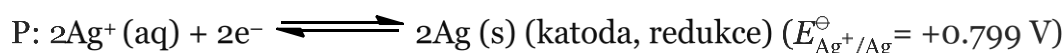
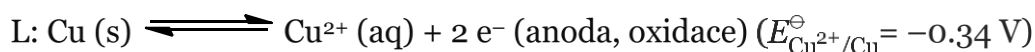
Levá elektroda je anoda a pravá je katoda. Anoda je v tomto případě elektrodou zápornou, neboť vlivem oxidace ionty ztrácejí elektrony a anoda se tak nabíjí záporně, naopak katoda je elektrodou kladnou, neboť vlivem redukce ionty elektrony přijímají elektrony a katoda se tak nabíjí kladně. (platí pro 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.



(stříbro se redukuje, měď se oxiduje)

Obě elektrody jsou prvního druhu.

Pozn.: Lze zapisovat poloreakce intuitivně:



Všimněme si změny znaménka u levého poločlánku, neboť se jedná o „oxidační“ potenciál. Potenciál celého článku pak lze vypočítat součtem redukčního a oxidačního potenciálu.

### Úkol č. 1.03

Vyjádřete nejprve obecně Nernstovy rovnice pro každý poločlánek (elektrodu)

Řešení: Pro obě elektrody platí NR v obecném tvaru tvaru:

$$E_{\text{Me}^{v+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{v+}/\text{Me}}^{\ominus} - \frac{RT}{vF} \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{v+}}}$$

Převedení ln na log: (kde  $v$  počet elektronů)

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

Pro stříbrnou tedy:  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln \left( \frac{a_{\text{Ag}}}{a_{\text{Ag}^+}} \right)^2$ , kde  $\nu = 2$

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

resp.  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + 0.059 \log a_{\text{Ag}^+}$

Pro měděnou:  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$

resp.  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus + \frac{0.059}{\nu} \log a_{\text{Cu}^{2+}}$ , kde  $\nu = 2$

#### Úkol č. 1.04

Jaké rovnovážné napětí bude mít celý článek, jsou-li obě elektrody ponořeny do roztoků o jednotkových aktivitách iontů [ $E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\ominus = 0.459 \text{ V}$ ]

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

Členy s aktivitami vypadnou, neboť  $\ln 1 = 0$

Pozn.: Někdo může navrhnout spojit obě NR dohromady a následně dosazovat (ano, návrh je správný a oprávněný), nicméně níže je toto spojení ukázáno. Je jasné, že se snadno může udělat chyba z nepozornosti, proto navrhuji počítat NR zvlášť pro každý poločlánek a vypočtené elektrodové potenciály následně od sebe odečíst.

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_{\text{Ag}}}{a_{\text{Ag}^+}} \right)^2 - \left( E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \right)$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}}}{a_{\text{Ag}^+}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus + \frac{RT}{F} \left( \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}} + \frac{1}{2} \ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \right) \dots \text{lze upravit dále}$$

s využitím jednotkový aktivit čistých látek ve standardním stavu a pravidel pro počítání s logaritmy atd.

### Úkol č. 1.05

Jaké rovnovážné napětí bude mít celý článek, jsou-li obě elektrody ponořeny do roztoků o koncentracích **1.0 mol dm<sup>-3</sup>**? Předpokládejte ideální chování, tj. aktivitní koeficienty považujte za jednotkové. Vyjádřete Nernstovy rovnice [ $E_{\text{cell}} = 0.459 \text{ V}$ ]

Řešení: 
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + \frac{0.059}{1} \log a_{\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + \frac{0.059}{1} \log \frac{\gamma_{\text{Ag}^+} c_{\text{Ag}^+}}{c^\ominus}$$
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus + \frac{0.059}{2} \log a_{\text{Cu}^{2+}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus + \frac{0.059}{2} \log \frac{\gamma_{\text{Cu}^{2+}} c_{\text{Cu}^{2+}}}{c^\ominus}$$

Za předpokladu ideálního chování je aktivita rovna koncentraci.

### Úkol č. 1.06

Jaký rovnovážné napětí bude mít celý článek, jsou-li obě elektrody ponořeny do roztoků, které vznikly navážením 169.873 g dusičnanu stříbrného ( $M = 169.873 \text{ g mol}^{-1}$ ) a 159.609 g síranu měďnatého ( $M = 159.609 \text{ g mol}^{-1}$ ) a následným rozpuštěním v 1 dm<sup>3</sup> vody. Hmotnost roztoku dusičnanu činí 1166.873 g a hmotnost roztoku síranu činí 1156.609 g. Předpokládejte ideální chování. [ $E_{\text{cell}} = 0.459 \text{ V}$ ]

Řešení: Vypočteme molalitu pro oba roztoky podle vztahu:

$$b = \frac{n}{m_{\text{R}}} = \frac{m}{M m_{\text{R}}}, \text{ kde } m_{\text{R}} \text{ je hmotnost rozpouštědla } m_{\text{O}} = m_{\text{J}} + m_{\text{R}}$$

Poté dosadíme do Nernstových rovnic s využitím molality a oba poločlánky od sebe odečteme:

$$\text{P: } E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + \frac{0.059}{1} \log \frac{\gamma_{\text{Ag}^+} b_{\text{Ag}^+}}{b^\ominus}$$

$$\text{L: } E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus + \frac{0.059}{2} \log \frac{\gamma_{\text{Cu}^{2+}} b_{\text{Cu}^{2+}}}{b^\ominus}$$

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

### Úkol č. 1.07

Jaký bude potenciál článku s využitím úkolu 1.06, bude-li se soustava chovat reálně a bude-li roztok síranu desetkrát zředěný? Nápověda: Využijeme iontové síly a středního aktivitního koeficientu. [ $E_{\text{cell}} = 0.496 \text{ V}$ ]

Řešení: Vypočteme iontové síly pro každý roztok zvlášť podle vztahu

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k \frac{b_i}{b^{\ominus}} z_i^2$$

Poté využijeme limitního Debye–Hückelova zákona:

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_K z_A| A \sqrt{I}, \text{ kde } A = 0.509 \text{ pro vodné roztoky při } 298.15 \text{ K}$$

Protože již známe molality pro oba roztoky i střední aktivitní koeficienty, můžeme dosadit do Nernstových rovnic z příkladu 1.06 a následně:

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

### Úkol č. 1.08

S využitím úkolu 1.07 vypočtete reakční Gibbsovu energii  $\Delta_{\text{r}}G$  a rovnovážnou konstantu  $K$ . [ $\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = -95.713 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = -88.574 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $Q = 0.056$ ,  $K = 3.29 \cdot 10^{15}$ ]

Řešení:  $\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = -vFE_{\text{cell}}^{\ominus}$ , resp.  $\Delta_{\text{r}}G = -vFE_{\text{cell}}$ , kde  $v = 2$

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

Pozn.  $\Delta_{\text{r}}G = \Delta_{\text{r}}G^{\ominus} + RT \ln Q$  ... to znamená, že chceme-li počítat rovnovážnou konstantu, musíme jí počítat ze standardní reakční Gibbsovy energie  $\Delta_{\text{r}}G^{\ominus}$  (a tedy z takového napětí článku, které je za standardních podmínek, tj.  $E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\ominus} = 0.459 \text{ V}$ ), nikoli z reakční Gibbsovy energie  $\Delta_{\text{r}}G$ , neboť ta je v rovnováze nulová. Ze znalosti obou Gibbsových energií lze vypočítat reakční kvocient  $Q$ , přičemž platí relace:

$Q < K$  ... reakce běží ve prospěch produktů ( $\longrightarrow$ ),

$Q > K$  ... reakce běží ve prospěch reaktantů ( $\longleftarrow$ )

### Úkol č. 2

Kolik gramů mědi ( $M = 63.5 \text{ g mol}^{-1}$ ) se vyloučilo při elektrolýze, procházel-li soustavou proud o velikosti 1.6 A po dobu 2 h a 38 min? [ $m = 5.0 \text{ g}$  mědi]

Řešení:  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu} (\text{s})$ , kde  $z = 2$

Využijeme Faradayova zákona:

$$n = \frac{Q}{zF} = m = \frac{QM}{zF} = \frac{ItM}{zF}$$

### Úkol č. 3

Vypočítejte, při jaké molalitě sloučeniny v roztoku je iontová síla rovna 1, jedná-li se o roztok

(i) chloridu draselného. [1.0 mol kg<sup>-1</sup>]

(ii) fluoridu měďnatého. [0.3 mol kg<sup>-1</sup>]

(iii) hexakvanoželezitanu draselného. [0.16 mol kg<sup>-1</sup>]

Řešení: 
$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k \frac{b_i}{b^{\ominus}} z_i^2$$

### Úkol č. 4

Určete střední aktivitní koeficient iontů v roztoku chloridu měďnatého o koncentraci 0.005 mol dm<sup>-3</sup>. [ $\gamma_{\pm} = 0.750$ ]

Řešení: Nejprve vypočteme iontovou sílu  $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k \frac{b_i}{b^{\ominus}} z_i^2$ , ve vztahu jsou uvedeny molality, ale pro zředěné roztoky lze využít molárních koncentrací.

Následně využijeme limitního Debye–Hückelova zákona:

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_K z_A| A \sqrt{I}, \text{ kde } A = 0.509 \text{ pro vodné roztoky při } 298.15 \text{ K}$$

### Úkol č. 5

Toluen je rozpuštěn v benzenu. Vypočítejte tlak par benzenu v tomto roztoku při teplotě varu čistého benzenu, je-li molární zlomek benzenu 0.30 a aktivitní koeficient benzenu je 0.93. [28.270 kPa]

Řešení:  $a_J = \frac{p_J}{p^*}$ ,  $a_J = \gamma_J x_J$ ,  $p^*$  tlak páry čisté látky, který je při teplotě varu (viz definice teploty varu) roven atmosférickému (101325 Pa)

### Úkol č. 6

Reaktanty i produkty v reakci  $A + B \rightleftharpoons C + 2 D$  jsou plyny. Jestliže při teplotě 25 °C a celkovém tlaku 100 kPa smícháme 2 mol A, 1 mol B a 3 mol D, bude rovnovážná směs obsahovat 0.79 mol C. Vypočítejte

(i) molární zlomky všech látek v rovnováze. [A: 0.1782; B: 0.0309; C: 0.1163; D: 0.6745]

(ii) rovnovážnou konstantu. [9.609]

(iii) standardní reakční Gibbsovu energii. [-5.6 kJ mol<sup>-1</sup>]

Řešení: Nejprve vyjádříme tabulku látkových bilancí pomocí rozsahu reakce

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>2D</b>	<b>Celkem</b>
<b><math>n_{i,0}</math> / mol</b>	2	1	0	3	6
<b><math>dn_i = \nu_i \xi</math></b>	-1·0.79	-1·0.79	+1·0.79	+2·0.79	
<b><math>n_{i,eq}</math> / mol</b>	1.21	0.21	+0.79	+4.58	6.79
<b><math>x_i</math></b>	0.1782	0.0309	0.1163	0.6745	

Vyjádření rovnovážné konstanty  $K$  s využitím tlaků a složení, neboť platí  $a_J = \frac{p_J}{p^\ominus}$ ,

$p_J = x_J p$ :

$$K = \frac{a_C a_D^2}{a_A a_B} = \frac{\left(\frac{p_C}{p^\ominus}\right) \left(\frac{p_D}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{p_A}{p^\ominus}\right) \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)} = \frac{\left(\frac{x_C p}{p^\ominus}\right) \left(\frac{x_D p}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{x_A p}{p^\ominus}\right) \left(\frac{x_B p}{p^\ominus}\right)} = \frac{x_C x_D^2}{x_A x_B} \cdot \frac{\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^3}{\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^2}$$

Gibbsova energie je pak dána  $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$

Pozn. Někoho jistě může mást užívání rozsahu reakce  $\xi$  a stupně konverze  $\alpha$ .

$$\text{Pro rovnovážný stupeň konverze platí: } \alpha = \frac{-dn_i}{n_{i,0}} = \frac{-(n_{i,eq} - n_{i,0})}{n_{i,0}} = \frac{n_{i,0} - n_{i,eq}}{n_{i,0}}$$

Na rozdíl od rozsahu reakce se jedná o intenzivní bezrozměrnou veličinu, kterou lze uvádět i v procentech. Nemůže být definován pro takové látkové množství, které na počátku reakce rovno nule. Ale bývá definován pro takový reaktant, který není v přebytku vůči stechiometrickému poměru. Obecně nabývá pro různé složky reakce různých hodnot. Pro složky, které v reakci ubývají, leží hodnota stupně konverze v intervalu  $\langle 0, 1 \rangle$ .

Naproti tomu rozsah reakce je veličinou extenzivní s rozměrem mol. Pro rozsah reakce

$$\text{pak platí: } \xi = \frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{n_{i,eq} - n_{i,0}}{\nu_i}$$

Porovnáním obou vztahů dostáváme relaci:  $-\alpha n_{i,0} = \nu_i \xi$

Pro látkové množství v rovnováze pak platí:  $n_{i,\text{eq}} = n_{i,0} + \nu_i \xi$ , resp.  $n_{i,\text{eq}} = n_{i,0} - \alpha n_{i,0}$