Pro stanovení součinu rozpustnosti málo rozpustného chloridu $MeCl_2$ ve vodě byl sestaven článek

$$\ominus\ Me(s)\,|\,MeCl_2(s)\,|\,MeCl_2\ (\textit{nas.roztok})\,|\,Cl_2\ (p = 130\ kPa)\,|\,Pt\ \oplus\ .$$

Při teplotě 22°C mělo rovnovážné napětí tohoto článku hodnotu 1,174 V. Určete součin rozpustnosti $MeCl_2$ víte-li, že standardní redukční potenciály mají při uvedené teplotě hodnoty:

$$E^{\ominus}(Me^{2+}|Me) = +0{,}562\ V\ ,\ E^{\ominus}(Cl_2|Cl^-) = 1{,}358\ V$$

Předpokládejte ideální chování chloru (standardní stav ideální plyn při teplotě soustavy a $p^{st} = 101{,}325$ kPa).

$[K_{MeCl_2} = 1{,}58{\cdot}10^{-13}]$

Řešení:

$t = 22°C,\quad T = 295{,}15\ K$

$E = 1{,}174\ V$

$E^{\ominus}(Me^{2+}|Me) = +0{,}562\ V$

$E^{\ominus}(Cl_2|Cl^-) = 1{,}358\ V$

(1) $Me^{2+} + 2\,e = 2\,Me$	$\Delta G_1^{\ominus} = -2\,\boldsymbol{F}E^{\ominus}(Me^{2+}|Me)$
(2) $MeCl_2(s) + 2\,e = Me + 2\,Cl^-$	$\Delta G_2^{\ominus} = -2\,\boldsymbol{F}E^{\ominus}(MeCl_2|Me|Cl^-)$
(3) $MeCl_2(s) = Me^{2+} + 2\,Cl^-$	$\Delta G_3^{\ominus} = -\boldsymbol{R}T\ln K_S$

$$\Delta G_3^{\ominus} = \Delta G_2^{\ominus} - \Delta G_1^{\ominus}$$

$$-\boldsymbol{R}T\ln K_S = -2\,\boldsymbol{F}E^{\ominus}(MeCl_2|Me|Cl^-) - (-2\,\boldsymbol{F}E^{\ominus}(Me^{2+}|Me))$$

$$\ln K_S = \frac{2\boldsymbol{F}}{\boldsymbol{R}T}\left[E^{\ominus}(MeCl_2|Me|Cl^-) - \boldsymbol{F}E^{\ominus}(Me^{2+}|Me)\right]$$

Výpočet $E^{\ominus}(MeCl_2|Me|Cl^-)$ při teplotě 22°C – E článku:

Levý $\ominus$: $Me + 2\,Cl^- \rightarrow MeCl_2(s) + 2\,e$

$$E_{levý} = E^{\ominus}(Me|Cl^-|MeCl_2) - \frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}}\ln\frac{1}{a_{Cl^-}} = $$

$$= -E^{\ominus}(MeCl_2|Me|Cl^-) - \frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}}\ln\frac{1}{a_{Cl^-}}$$

Pravý $\oplus$: $Cl_2 + 2\,e \rightarrow 2\,Cl^-$

$$E_{pravý} = E^{\ominus}(Cl_2|Cl^-) - \frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}}\ln\frac{a^2_{Cl^-}}{a_{Cl_2}}$$

$$E = E_{levý} + E_{pravý} - E^{\ominus}(MeCl_2|Me|Cl^-) + E^{\ominus}(Cl_2|Cl^-) - \frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}}\ln\frac{1}{a_{Cl^-}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}}\ln\frac{a^2_{Cl^-}}{a_{Cl_2}}$$

$$a_{Cl_2} \cong \frac{p_{Cl_2}}{p^{st}}\ °\text{(ideální chování}$$

$$E^{\ominus}(MeCl_2|Me|Cl^-) = E^{\ominus}(Cl_2|Cl^-) - \frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}}\ln\left(\frac{1}{\cancel{a^2_{Cl^-}}}\cdot\frac{\cancel{a^2_{Cl^-}}}{a_{Cl_2}}\right) - E =$$

$$= 1{,}358 + \frac{8{,}314\cdot 295{,}15}{2\cdot 96485{,}3}\cdot\ln\left(\frac{130}{101{,}325}\right) - 1{,}174$$

$$E^{\ominus}_{Ag|Cl^-|AgCl} = 0{,}18717\ V$$

$$\ln K_S = \frac{2\cdot 96485{,}3}{8{,}314\cdot 295{,}15}\cdot(0{,}18717 - 0{,}562) = -29{,}47637$$

$K_S = 1{,}58\cdot 10^{-13}$