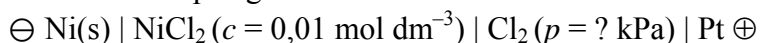


Při teplotě 25°C je rovnovážné napětí galvanického článku



$E = 1,793 \text{ V}$ . Za předpokladu, že chlor se chová jako ideální plyn, vypočítejte jeho tlak na chlorové elektrodě (standardní stav  $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$ ). Pro střední aktivitní koeficient použijte Debyeův-Hückelův vztah (podle koncentrace elektrolytu zvolte limitní nebo rozšířený tvar; konstanta  $A = 1,172 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$ ). Standardní redukční potenciály:

$$E^\ominus(\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}) = -0,250 \text{ V}, E^\ominus(\text{Cl}_2|\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}.$$

$$[p_{\text{Cl}_2} = 238,65 \text{ kPa} (\gamma_{\pm} = 0,7075 \text{ (z rozšířeného Debyeova-Hückelova vztahu)})]$$

**Řešení:**

$$\ominus \quad \text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2 \text{ e} \quad E_- = E^\ominus_{\text{Ni}|\text{Ni}^{2+}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ni}^{2+}} \quad , \quad E^\ominus_{\text{Ni}|\text{Ni}^{2+}} = -E^\ominus_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}} = -0,250 \text{ V}$$

$$\oplus \quad \text{Cl}_2 + 2 \text{ e} = 2 \text{ Cl}^- \quad E_+ = E^\ominus_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Cl}_2}} \quad , \quad E^\ominus_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} = 1,36 \text{ V}$$

$$\begin{aligned} E = E_- + E_+ &= -E^\ominus_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ni}^{2+}} + E^\ominus_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Cl}_2}} = \\ &= -E^\ominus_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}} + E^\ominus_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ni}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Cl}_2}} \end{aligned}$$

$$a_{\text{Cl}_2} \approx \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^{\text{st}}}$$



$$a_{\text{Ni}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 = (\gamma_{\text{Ni}^{2+}} \cdot \frac{c_{\text{Ni}^{2+}}}{c^{\text{st}}}) \cdot (\gamma_{\text{Cl}^-} \cdot \frac{c_{\text{Cl}^-}}{c^{\text{st}}})^2$$

$$c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3} \quad , \quad c_{\text{Ni}^{2+}} = c \quad , \quad c_{\text{Cl}^-} = 2c \quad (c = c_{\text{NiCl}_2})$$

$$a_{\text{Ni}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 = \gamma_{\pm}^3 \cdot 4 c^3$$

$$I = \frac{1}{2} (c_{\text{Ni}^{2+}} \cdot 1^2 + c_{\text{Cl}^-} \cdot 2^2) = \frac{1}{2} (c \cdot 2^2 + 2c \cdot 1^2) = 3c = 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$0,001 < I < 0,1 \quad , \quad \text{pro } 25^\circ\text{C} \quad A = 1,172 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$$

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{A \cdot z_K \cdot z_A \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad , \quad z_K = 2 \quad , \quad z_A = 1 \quad , \quad A = 1,172 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$$

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{1,172 \cdot 2 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,03}}{1 + \sqrt{0,03}} = -0,34605$$

$$\gamma_{\pm} = 0,70747$$

$$\ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^{\text{st}}} = \frac{2F}{RT} \left( E + E^\ominus_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}} - E^\ominus_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} \right) + \ln (\gamma_{\pm}^3 \cdot 4 c^3)$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{101,325} &= \frac{2 \cdot 96485,3}{8,314 \cdot 298,15} \cdot (1,793 - 0,250 - 1,36) + \ln (0,70747^3 \cdot 4 \cdot 0,01^3) = \\ &= 14,324 - 13,4674 = 0,8566 \end{aligned}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = 2,353314 \cdot 101,325 = 238,65 \text{ kPa}$$