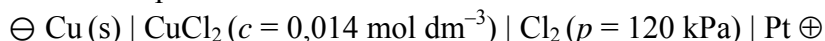


Vypočítejte rovnovážné napětí článku



při teplotě 25°C. Standardní redukční potenciály: $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0,337 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Cl}_2|\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$. Standardní stav pro $\text{Cl}_2(\text{g})$: ideální plyn při teplotě soustavy a $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$, standardní stav pro elektrolyt: nekonečné zředění, $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Pro výpočet středního aktivitního koeficientu použijte Debyeův-Hückelův vztah ($A = 1,172 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$). Za daných podmínek můžete předpokládat ideální chování chloru.

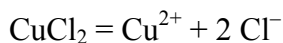
$$[E = 1,1872 \text{ V } (\gamma_{\pm} = 0,67121 - 0,001 < I < 0,1 - \text{rozšířený D-H vztah})]$$

Řešení:

$$\begin{aligned} 1. \ominus \text{Cu (s)} &= \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{ e} & E_1 &= E^\ominus(\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}) - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \\ & & E^\ominus(\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}) &= -E^\ominus(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = -0,337 \text{ V} \\ 2. \oplus \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{ e} &= 2 \text{ Cl}^- (\text{aq}) & E_2 &= E^\ominus(\text{Cl}_2|\text{Cl}^-) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Cl}_2}} \\ & & E^\ominus(\text{Cl}_2|\text{Cl}^-) &= 1,36 \text{ V} \end{aligned}$$

$$E = E_1 + E_2 = -E^\ominus(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) + E^\ominus(\text{Cl}_2|\text{Cl}^-) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Cl}_2}}$$

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



$$c_{\text{Cu}^{2+}} = c, \quad c_{\text{Cl}^-} = 2c, \quad z_K = 2, \quad z_A = 1$$

$$a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 = \gamma_{\text{Cu}^{2+}} \cdot (c_{\text{Cu}^{2+}} / c^{\text{st}}) \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}^2 \cdot (c_{\text{Cl}^-} / c^{\text{st}})^2 = \gamma_{\pm}^3 \cdot 4 (c / c^{\text{st}})^3, \quad c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$I = 0,5 \cdot (c_{\text{Cu}^{2+}} \cdot 2^2 + c_{\text{Cl}^-} \cdot 1^2) = 0,5 \cdot (4c + 2c) = 3c = 3 \cdot 0,014 = 0,042 \text{ mol dm}^{-3}$$

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

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{z_K \cdot z_A \cdot A \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = -\frac{2 \cdot 1 \cdot 1,172 \cdot \sqrt{0,042}}{1 + \sqrt{0,042}} = -0,398673$$

$$\gamma_{\pm} = 0,67121$$

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

$$E = -0,337 + 1,36 - \frac{8,314 \cdot 298,15}{2 \cdot 96485,3} \cdot \ln \frac{0,67121^3 \cdot 4 \cdot 0,014^3}{120/101,325} = -0,337 + 1,36 + 0,16423$$

$$E = 1,18723 \text{ V}$$