

13 Termodynamika reakce v článku

Teplotní závislost standardního rovnovážného napětí článku, sestaveného z kovových vodičů nikl a měď, ponořených do roztoku obsahujícího chlorid měďnatý a nikelnatý, dána vztahem

$$E^{\ominus}(T) = 0,5999 - 4,034 \cdot 10^{-8} \cdot T - \frac{85,25}{T^2} \quad [\text{V}, \text{K}] .$$

Uveďte reakci, která v článku probíhá a vypočítejte její reakční entalpii při teplotě 310 K. Další data, potřebná k výpočtu, si vyberte z uvedených údajů:

$$E^{\ominus}(\text{CuCl}/\text{Cu}/\text{Cl}^-) = +0,137 \text{ V}$$

$$E^{\ominus}(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}/\text{OH}^-) = -0,720 \text{ V}$$

$$E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,337 \text{ V}$$

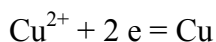
$$E^{\ominus}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,250 \text{ V}$$

$$E^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$$

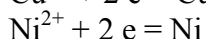
$$E^{\ominus}(\text{O}_2/\text{OH}^-) = +0,401 \text{ V}$$

$$[\text{CuCl}_2 + \text{Ni} = \text{Cu} + \text{NiCl}_2 \quad (E^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\ominus}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) > 0) , \Delta_r H^{\ominus} = -115,45 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

Řešení:

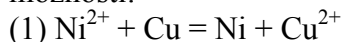


$$E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,337 \text{ V}$$

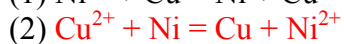


$$E^{\ominus}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,250 \text{ V}$$

možnosti:



$$E^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) - E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = -0,250 - 0,337 = -0,587 \text{ V}$$



$$E^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\ominus}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = 0,337 - (-0,250) = 0,587 \text{ V}$$

Probíhá reakce (2) : $E^{\ominus} = E^{\ominus}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^{\ominus}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} > 0$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^{\ominus} &= \Delta_r G^{\ominus} + T \Delta_r S^{\ominus} = \Delta_r G^{\ominus} + T \left(-\frac{\partial \Delta_r G^{\ominus}}{\partial T} \right)_p = -z F E^{\ominus} + T \cdot z \cdot F \left(-\frac{\partial E^{\ominus}}{\partial T} \right)_p \\ &= -2 \cdot F \cdot \left(0,5999 - 4,034 \cdot 10^{-8} \cdot T - \frac{85,25}{T^2} \right) + 2 \cdot F \cdot \left(+4,034 \cdot 10^{-8} \cdot T + T \cdot (-2) \cdot \frac{85,25}{T^3} \right) \\ &= -2 \cdot F \cdot \left(0,5999 - 3 \cdot \frac{85,25}{T^2} \right) = -2 \cdot 96485,3 \cdot 0,597239 \end{aligned}$$

$$\Delta_r H^{\ominus} = -115249,5 \text{ J mol}^{-1}$$