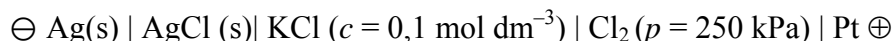


Střední hodnota změny entropie při vzniku jednoho molu pevného AgCl z prvků ve standardních stavech v teplotním rozmezí 25 – 40°C je $\Delta_{\text{sl}}S^\ominus(\text{AgCl}, \text{s}) = 57,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Vypočítejte standardní napětí a rovnovážné napětí při teplotách 25 a 40°C u článku



Předpokládejte ideální stavové chování chloru (standardní stav ideální plyn při teplotě soustavy a $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$). Z uvedených hodnot standardních elektrochemických potenciálů při 25°C si vyberte ty které potřebujete k výpočtu.

$$E^\ominus(\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Cl}^-) = 0,222 \text{ V}, \\ E^\ominus(\text{K}^+/\text{K}) = -2,925 \text{ V}$$

$$E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = +0,799 \text{ V} \\ E^\ominus(\text{Cl}_2|\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$$

$$[E^\ominus(25) = 1,138 \text{ V} , E(25) = 1,1496 \text{ V} ; E^\ominus(40) = 1,147 \text{ V} , E(40) = 1,1586 \text{ V}]$$

Řešení:

$$\text{Levý } \ominus: \text{Ag(s)} + \text{Cl}^- = \text{AgCl(s)} + \text{e} \quad E_{\text{levý}} = E_{\text{Ag,Cl}^-|\text{AgCl}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}}$$

$$\text{Při teplotě } 25^\circ\text{C} \quad E_{\text{Ag,Cl}^-|\text{AgCl}}^\ominus = -E_{\text{AgCl}|\text{Ag,Cl}^-}^\ominus = -0,222 \text{ V}$$

$$\text{Pravý } \oplus: \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- \quad E_{\text{pravý}} = E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{(a_{\text{Cl}_2})^{1/2}}$$

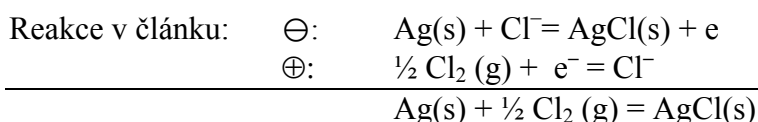
$$\text{Při teplotě } 25^\circ\text{C} \quad E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^\ominus = 1,36 \text{ V}$$

$$E = E_{\text{levý}} + E_{\text{pravý}} = E_{\text{Ag,Cl}^-|\text{AgCl}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}} + E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{(a_{\text{Cl}_2})^{1/2}} \quad , \quad a_{\text{Cl}_2} \approx \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^{\text{st}}}$$

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^{\text{st}}}$$

$$E^\ominus(25^\circ\text{C}) = E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^\ominus + E_{\text{Ag,Cl}^-|\text{AgCl}}^\ominus = 1,36 + (-0,222) = 1,138 \text{ V}$$

$$E(25^\circ\text{C}) = 1,138 + \frac{8,314 \cdot 298,15}{96485,3} \cdot \ln \left(\frac{250}{101,325} \right)^{1/2} = 1,138 + 0,0116 = 1,1496 \text{ V}$$



$$\Delta G^\ominus = \Delta_{\text{sl}}G^\ominus(\text{AgCl}) = -z F E^\ominus \quad , \quad \Delta S^\ominus = \Delta_{\text{sl}}S^\ominus(\text{AgCl}) = -F \left(\frac{dE^\ominus}{dT} \right) = 57,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S^\ominus = \Delta_{\text{sl}}S^\ominus(\text{AgCl}) = -F \left(\frac{dE^\ominus}{dT} \right) = 57,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{dE^\ominus}{dT} \doteq \frac{dE}{dT} = -\frac{\Delta_{\text{sl}}S^\ominus}{F} = -\frac{57,9}{96485,3} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ V K}^{-1} \quad \left[\frac{\overbrace{\text{C} \cdot \text{V}}^{\text{J}} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{\text{C mol}^{-1}} \right]$$

Teplotní závislost rovnovážného a standardního napětí:

$$E^\ominus(t) = E^\ominus(25) + 6 \cdot 10^{-4} \cdot (t - 25)$$

$$E^\ominus(40) = E^\ominus(25) + 6 \cdot 10^{-4} \cdot (40 - 25) = 1,138 + 0,009 = 1,147 \text{ V}$$

$$E(t) = E(25) + 6 \cdot 10^{-4} \cdot (t - 25)$$

$$E(40) = E(25) + 6 \cdot 10^{-4} \cdot (40 - 25) = 1,1496 + 0,009 = 1,1586 \text{ V}$$