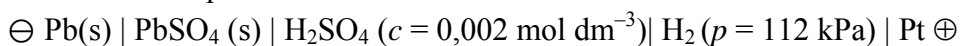


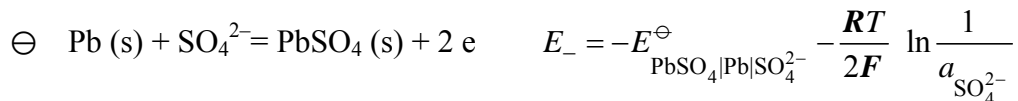
Vypočítejte rovnovážné napětí článku



při teplotě 25°C. Standardní redukční potenciál $E^\ominus(\text{PbSO}_4|\text{Pb}|\text{SO}_4^{2-}) = -0,359 \text{ V}$. Předpokládejte, že kyselina sírová je zcela disociována do druhého stupně. Střední aktivitní koeficient kyseliny sírové vypočítejte z Debyeova-Hückelova vztahu. Standardní stav pro elektrolyt: složka v ideálním roztoku o koncentraci $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Vodík se při uvedených podmínkách chová jako ideální plyn (standardní stav $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$).

$$[E = 0,1295 \text{ V } (\gamma_{\pm} = 0,8449 - \text{z rozšířeného D-H vztahu})]$$

Řešení:



$$E = E_- + E_+ = -E^\ominus_{\text{PbSO}_4|\text{Pb}|\text{SO}_4^{2-}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{SO}_4^{2-}}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} = -E^\ominus_{\text{PbSO}_4|\text{Pb}|\text{SO}_4^{2-}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}$$

$$a_{\text{H}_2} \approx \frac{p_{\text{H}_2}}{p^{\text{st}}} = \frac{112}{101,325}$$



$$a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = (\gamma_{\text{H}^+} \cdot \frac{c_{\text{H}^+}}{c^{\text{st}}})^2 \cdot (\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \frac{c_{\text{SO}_4^{2-}}}{c^{\text{st}}})$$

$$c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}, \quad c_{\text{H}^+} = 2c, \quad c_{\text{SO}_4^{2-}} = c \quad (c = c_{\text{H}_2\text{SO}_4})$$

$$a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = \gamma_{\pm}^3 \cdot 4c^3$$

$$I = \frac{1}{2} (c_{\text{H}^+} \cdot 1^2 + c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot 2^2) = \frac{1}{2} (2c \cdot 1^2 + c \cdot 2^2) = 3c = 3 \cdot 0,002 = 0,006 \text{ mol dm}^{-3}$$

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

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

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{1,172 \cdot 1 \cdot 2 \cdot \sqrt{0,006}}{1 + \sqrt{0,006}} = -0,16851$$

$$\gamma_{\pm} = 0,84492$$

$$\begin{aligned} E &= 0,359 + \frac{8,314 \cdot 298,15}{2 \cdot 96485,3} \cdot \left(\ln (\gamma_{\pm}^3 \cdot 4c^3) - \ln \frac{112}{101,325} \right) = \\ &= 0,359 + 0,0128456 \cdot \left(\ln (0,84492^3 \cdot 4 \cdot 0,002^3) - \ln \frac{112}{101,325} \right) \end{aligned}$$

$$E = 0,1295$$