# GALVANICKÉ ČLÁNKY

$$E = E_{\text{red,pravý}} - E_{\text{red,levý}} + E_D = E_{\text{red,pravý}} + E_{\text{ox,levý}} + E_D$$

$$\Delta G = -z\,\boldsymbol{F}\,E$$

$$\Delta S = +z \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \qquad \Delta H = z \cdot F \cdot \left[T \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p - E\right] \qquad Q = T \cdot \Delta S \quad [p]$$

$$\Delta G^{\ominus} = -z\,\boldsymbol{F}\,E^{\ominus}$$

$$\Delta_r S^{\ominus} = -\left(\frac{\partial \Delta_r G^{\ominus}}{\partial T}\right)_p = z \cdot \boldsymbol{F} \cdot \left(\frac{\partial E^{\ominus}}{\partial T}\right)_p \quad , \quad \Delta_r H^{\ominus} = \Delta_r G^{\ominus} + T \cdot \Delta_r S^{\ominus} = z \cdot \boldsymbol{F} \cdot \left[T \cdot \left(\frac{\partial E^{\ominus}}{\partial T}\right)_p - E^{\ominus}\right]$$

$$\left(\frac{\partial E^{\ominus}}{\partial T}\right)_p \cong \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$E = E^{\ominus} - \frac{\boldsymbol{R}T}{zF} \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right)_{\substack{\text{mimo} \\ \text{rovnováhu}}} \circ \quad , \qquad E^{\ominus} = \frac{\boldsymbol{R}T}{z\boldsymbol{F}} \ln K$$

$$z_2 \cdot E^{\ominus}(\mathrm{Me}^{z_2}/\mathrm{Me}) = (z_2 - z_1) \cdot E^{\ominus}(\mathrm{Me}^{z_2}/\mathrm{Me}^{z_1}) + z_1 \cdot E^{\ominus}(\mathrm{Me}^{z_2}/\mathrm{Me})$$

## 1 Výpočet *E* článku, neideální chování elektrolytu

Vypočítejte rovnovážné napětí článku

$$\ominus\ \mathrm{Cu\,(s)} \mid \mathrm{CuCl_2}\,(c = 0{,}014\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}) \mid \mathrm{Cl_2}\,(p = 120\ \mathrm{kPa}) \mid \mathrm{Pt}\ \oplus$$

při teplotě 25°C. Standardní redukční potenciály vyhledejte v tabulce III. Pro výpočet středního aktivitního koeficientu použijte rozšířenýDebyeův-Hückelův vztah. Standardní stav pro $Cl_2$(g): ideální plyn při teplotě soustavy a $p^{\mathrm{st}} = 101{,}325$ kPa, standardní stav pro elektrolyt složka v ideálním roztoku při $c^{\mathrm{st}} = 1$ mol dm$^{-3}$. Za daných podmínek předpokládejte ideální stavové chování chloru.

$$E = 1{,}1872\ \mathrm{V} \quad \left(= -E^{\ominus}_{\mathrm{Cu^{2+}|Cu}} + E^{\ominus}_{\mathrm{Cl_2|Cl^-}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}} \ln \frac{a_{\mathrm{Cu^{2+}}} \cdot a^2_{\mathrm{Cl^-}}}{p_{\mathrm{Cl_2}} / p^{\mathrm{st}}}\right)$$

$$\left(a_{\mathrm{Cu^{2+}}} \cdot a^2_{\mathrm{Cl^-}} = \gamma_{\mathrm{Cu^{2+}}} \cdot (c_{\mathrm{Cu^{2+}}} / c^{\mathrm{st}}) \cdot \gamma^2_{\mathrm{Cl^-}} \cdot (c_{\mathrm{Cl^-}} / c^{\mathrm{st}})^2 = \gamma^3_{\pm} \cdot 4\,(c / c^{\mathrm{st}})^3\right)$$

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

## 2 Střední aktivitní koeficient z *E* článku

Určete střední aktivitní koeficient $FeCl_3$ za teploty 25°C. Rovnovážné napětí článku

$$\ominus\ \mathrm{Fe(s)} \mid \mathrm{FeCl_3}\,(c = 0{,}01\ \mathrm{mol\ dm^{-3}} \mid \mathrm{Cl_2}\,(p = 101{,}325\ \mathrm{kPa}) \mid \mathrm{Pt}\ \oplus$$

má hodnotu 1,5515 V, hodnoty standardních elektrodových potenciálů naleznete v tabulce III. Předpokládejte ideální stavové chování chloru (standardní stav $p^{\mathrm{st}} = 101{,}325$ kPa). Standardní stav pro elektrolyt: složka v ideálním roztoku o koncentraci $c^{\mathrm{st}} = 1$ mol dm$^{-3}$.

$$\gamma_{\pm} = 0{,}4685 \quad \left(E = -E^{\ominus}_{\mathrm{Fe^{3+}|Fe}} + E^{\ominus}_{\mathrm{Cl_2|Cl^-}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{3\boldsymbol{F}} \ln (a_{\mathrm{Fe^{3+}}} \cdot a^3_{\mathrm{Cl^-}})\right)$$

$$a_{\mathrm{Fe^{3+}}} \cdot a^3_{\mathrm{Cl^-}} = \gamma_{\mathrm{Fe^{3+}}} \cdot \underline{m}_{\mathrm{Fe^{3+}}} \cdot \gamma^3_{\mathrm{Cl^-}} \cdot \underline{m}^3_{\mathrm{Cl^-}} = \gamma^4_{\pm} \cdot \underline{m} \cdot (3\,\underline{m})^3$$

**3** Výpočet *E* článku, neideální chování elektrolytu

Vypočítejte rovnovážné napětí článku

$$\ominus\ \mathrm{Pb(s)}\ |\ \mathrm{PbSO_4\ (s)}\ |\ \mathrm{H_2SO_4}\ (c = 0{,}002\ \mathrm{mol\ dm^{-3}})|\ \mathrm{H_2}\ (p = 112\ \mathrm{kPa})\ |\ \mathrm{Pt}\ \oplus$$

při teplotě 25°C. Předpokládejte, že kyselina sírová je zcela disociována do druhého stupně. Střední aktivitní koeficient kyseliny sírové vypočítejte z rozšířeného Debyeova-Hückelova vztahu. Standardní stav pro elektrolyt: složka v ideálním roztoku o koncentraci $c^{\mathrm{st}} = 1\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$. Vodík se při uvedených podmínkách chová jako ideální plyn (standardní stav $p^{\mathrm{st}} = 101{,}325$ kPa. Další potřebné údaje vyhledejte v tabulkách II a III).

$$\left[\ E = 0{,}1295\ \mathrm{V} \qquad \left(E = -E^{\ominus}_{\mathrm{PbSO_4|Pb|SO_4^{2-}}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{\mathrm{SO_4^{2-}}}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\mathrm{H_2}}^{1/2}}{a_{\mathrm{H^+}}}\right)\right.$$

$$\left.a_{\mathrm{H^+}}^2 \cdot a_{\mathrm{SO_4^{2-}}} = 4\cdot\gamma_{\pm}^3\cdot(c/c^{\mathrm{st}})^3\ \ (\gamma_{\pm} = 0{,}8449 \text{ - z rozšířeného D-H vztahu})\ \right]$$

## Články s plynovými elektrodami

**4** Tlak plynu na elektrodě z *E* článku; neideální roztok

Při teplotě 25°C je rovnovážné napětí galvanického článku

$$\ominus\ \mathrm{Ni(s)}\ |\ \mathrm{NiCl_2}\ (c = 0{,}01\ \mathrm{mol\ dm^{-3}})\ |\ \mathrm{Cl_2}\ (p = ?\ \mathrm{kPa})\ |\ \mathrm{Pt}\ \oplus$$

$E = 1{,}793$ V. Za předpokladu ideálního chování určete tlak chloru na chlorové elektrodě (standardní stav $p^{\mathrm{st}} = 101{,}325$ kPa). Pro střední aktivitní koeficient použijte Debyeův-Hückelův vztah (podle koncentrace elektrolytu zvolte limitní nebo rozšířený tvar; konstanta A viz tab. II), standardní redukční potenciály vyhledejte v tabulce III.

$$\left[\ p_{\mathrm{Cl_2}} = 238{,}65\ \mathrm{kPa}\ \left(E = -E^{\ominus}_{\mathrm{Ni^{2+}|Ni}} + E^{\ominus}_{\mathrm{Cl_2|Cl^-}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\mathrm{Cl^-}}\cdot a_{\mathrm{Ni^{2+}}}^{1/2}}{a_{\mathrm{Cl_2}}^{1/2}} \Rightarrow a_{\mathrm{Cl_2}} = p_{\mathrm{Cl_2}}/p^{\mathrm{st}}\right)\right.$$

$$\left.a_{\mathrm{Ni^{2+}}}\cdot a_{\mathrm{Cl^-}}^2 = \gamma_{\pm}^3\cdot 4\cdot(c/c^{\mathrm{st}})^3\ \ ,\ \gamma_{\pm} = 0{,}7075 \text{ (z rozšířeného Debyeova-Hückelova vztahu)}\ \right]$$

**5** Výpočet fugacitního koeficientu

Pro rovnovážné napětí galvanického článku

$$\ominus\ \mathrm{Ag(s)}\ |\ \mathrm{AgCl(s)}\ |\ \mathrm{HCl}\ (c = 0{,}0016\ \mathrm{mol\ dm^{-3}})\ |\ \mathrm{Cl_2}\ (p = 230\ \mathrm{kPa})\ |\ \mathrm{Pt}\ \oplus\ .$$

byla při teplotě 25°C naměřena hodnota 1,1483 V. Standardní stav pro chlor je ideální plyn při teplotě soustavy a při $p^{\mathrm{st}} = 101{,}325$ kPa, standardní stav pro elektrolyt: složka v ideálním roztoku o koncentraci $c^{\mathrm{st}} = 1\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$. Vypočítejte fugacitní koeficient chloru při uvedených podmínkách. Hodnoty standardních potenciálů vyhledejte v tabulkách III až VI.

$$\left[\ \varphi_{\mathrm{Cl_2}} = 0{,}982\quad \left(E = -E^{\ominus}_{\mathrm{AgCl|Ag|Cl^-}} + E^{\ominus}_{\mathrm{Cl_2|Cl^-}} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{\varphi_{\mathrm{Cl_2}}\cdot p_{\mathrm{Cl_2}}}{p^{st}}\right)\ \right]$$

## Rovnovážné napětí článku, disociační konstanta a pH

**6** *E* článku a disociační konstanta kyseliny

Určete rovnovážné napětí článku

$$\ominus\ \mathrm{Pt}\ |\ \mathrm{H_2}\ (p = 110\ \mathrm{kPa})\ |\ \textit{kyselina salicylová}\ (c = 0{,}001\ \mathrm{mol\ dm^{-3}})\ \|$$
$$\|\ \mathrm{KCl}\ (\textit{nas.roztok})|\ \mathrm{Hg_2Cl_2\ (s)}\ |\ \mathrm{Hg}(\ell)\ \oplus$$

při teplotě 25°C. Disociační konstanta kyseliny salicylové má hodnotu $1{,}05\cdot10^{-3}$ (standardní stav $c^{\mathrm{st}} = 1\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$). Aktivitní koeficienty považujte za rovny jedné. Potenciál nasycené kalomelové elektrody vyhledejte v tabulce IV. Vodík se za daných podmínek chová jako ideální plyn. Standardní stav pro vodík je ideální plyn při teplotě soustavy a $p^{\mathrm{st}} = 101{,}325$ kPa.

$$\left[\ E = 0{,}4343\ \mathrm{V}\ \left(= E^{\mathrm{nasyc}}_{\mathrm{Hg_2Cl_2|Hg|Cl^-}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\mathrm{H^+}}}{a_{\mathrm{H_2}}^{1/2}}\ \ ;\ \ a_{\mathrm{H^+}} = 6{,}264\cdot10^{-4}\ (\mathrm{z}\ K_{\mathrm{dis}})\right)\ \right]$$

**7** Výpočet koncentrace elektrolytu z $K_{dis}$ a $E$ článku

Koncentrace kyseliny octové ve vodě byla měřena pomocí článku

$$\ominus \text{ Ag(s) | AgCl(s) | KCl } (c_1 = 0{,}01 \text{ mol dm}^{-3}) \,||\, \text{CH}_3\text{COOH } (c_2 = ?) |\, \textit{chinhydron} \text{ (s) | Pt } \oplus \,.$$

Rovnovážné napětí tohoto článku má při teplotě 25°C hodnotu 0,1642 V. Určete koncentraci kyseliny octové. Disociační konstanta kyseliny octové je $1{,}75\cdot10^{-5}$(standardní stav $c^{st} = 1$ mol dm$^{-3}$), standardní redukční potenciály vyhledejte v tabulkách III až VI. Při výpočtu předpokládejte ideální roztoky.

$[c_2 = 0{,}0157 \text{ mol dm}^{-3}]$

$$\left( E = +E^{\ominus}_{\text{Chin}} - \frac{RT}{F}\cdot\ln\frac{1}{a_{H^+}} - E^{\ominus}_{\text{AgCl|Ag|Cl}^-} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{Cl^-}}, \right.$$

$$a_{H^+} = 5{,}156\cdot10^{-4}\ (\gamma_{\pm} = 1) \quad ; \quad a_{Cl^-} \cong c_{KCl}/c^{st}$$

$$\left. K_{HAc} = \frac{a^2_{H^+}}{(c_2/c^{st} - a_{H^+})} \qquad (\gamma_{\pm} = 1,\ c_{Cl^-} = c_{KCl}) \right)$$

**8** Výpočet $K_{dis}$ z $E$ článku

Disociační konstanta kyseliny dichloroctové byla měřena pomocí článku

$$\ominus \text{ Pt | } H_2\ (p = 119{,}4 \text{ kPa}) \text{ | } \text{CHCl}_2\text{COOH } (c_1 = 0{,}015 \text{ mol dm}^{-3}) \,||$$
$$||\ \text{KCl } (c_2 = 0{,}1 \text{ mol dm}^{-3}) |\, \text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s) | Hg}(\ell) \ \oplus \,.$$

Rovnovážné napětí tohoto článku při teplotě 25°C bylo $E = 0{,}449$ V. Určete disociační konstantu kyseliny dichloroctové pro standardní stav $c^{st} = 1$ mol dm$^{-3}$ za předpokladu, že její roztok vykazuje ideální chování. Redukční potenciál kalomelové elektrody najdete v tab. V. Vodík se při udaném tlaku chová jako ideální plyn (standardní stav $p^{st} = 101{,}325$ kPa).

$$\left( K_{dis} = 0{,}05466 \quad \left( = \frac{a^2_{H^+}}{(c_1/c^{st}) - a_{H^+}} \right) \right.$$

$$\left. \left( E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}|\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}}{a^{1/2}_{H_2}} \ \Rightarrow\ a_{H^+} = 0{,}012255 \right) \right)$$

**9** Výpočet pH z $E$ článku

Do zředěného roztoku kyseliny chlorovodíkové ve vodě byla ponořena vodíková elektroda (sycená pod tlakem vodíku 125 kPa; standardní stav $p^{st} = 101{,}325$ kPa) a roztok byl spojen solným můstkem s nasycenou kalomelovou elektrodou (její potenciál je uveden v tab. V). Rovnovážné napětí takto vzniklého článku bylo při teplotě 15°C rovno 0,39 V. Za předpokladu ideálního chování vodíku určete pH roztoku kyseliny chlorovodíkové.

$$\left( \text{pH} = 2{,}4 \quad \left( E = E^{\text{nasyc}}_{\text{kal}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}}{a^{1/2}_{H_2}} \quad ; \quad a_{H_2} = \frac{p_{H_2}}{p^{st}} \right) \right)$$

## Články s redox reakcí

**10** Výpočet potenciálu redox elektrody

Ve 2 dm$^3$ vody bylo rozpuštěno 5,4 g chloridu železnatého a 2 g chloridu železitého. Do tohoto roztoku byl při teplotě 25°C ponořen platinový drátek. Za předpokladu ideálního roztoku vypočítejte redukční potenciál takto vzniklého poločlánku. Standardní stav pro elektrolyt: složka v ideálním roztoku o koncentraci $c^{st} = 1$ mol dm$^{-3}$ Potřebné údaje vyhledejte v tabulce IV. $M_{Fe} = 55{,}847$ g mol$^{-1}$, $M_{Cl} = 35{,}453$ g mol$^{-1}$.

$$\left( E_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} = 0{,}7391 \text{ V} \quad \left( E_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} = E^{\ominus}_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} \right) \right.$$

$$\left( a_{Fe^{2+}} = \gamma_{Fe^{2+}}\cdot(c_{Fe^{2+}}/c^{st}),\ c_{Fe^{2+}} = c_{FeCl_2},\ \gamma_{Fe^{2+}} = 1 \right)$$

$$\left. \left( a_{Fe^{3+}} = \gamma_{Fe^{3+}}\cdot(c_{Fe^{3+}}/c^{st}),\ c_{Fe^{3+}} = c_{FeCl_3},\ \gamma_{Fe^{3+}} = 1 \right) \right)$$

**11** Výpočet složení roztoku z redox potenciálu

Roztok titanité soli o počáteční koncentraci 0,01 mol dm$^{-3}$ byl při teplotě 25°C částečně zoxidován probubláváním vzduchem. Jaké složení roztoku lze za předpokladu ideálního roztoku očekávat po ustavení rovnováhy? Potřebné údaje hledejte v tabulce IV.

$$\left[ c_{Ti^{4+}} = 0{,}00826 \text{ mol dm}^{-3}\ ,\ c_{Ti^{3+}} = 0{,}00174 \text{ mol dm}^{-3}\ \left( E^{\ominus}_{Ti^{4+}/Ti^{3+}} - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{Ti^{3+}}}{a_{Ti^{4+}}} \right)_{rovn} = 0 \right) \right]$$

## Termodynamika reakce v článku

**12** Rovnovážná konstanta ze standardních potenciálů

Jestliže do roztoku modré skalice ponoříme železné hřebíky, vylučuje se na nich kovová měď. Z hodnot v tabulkách standardních elektrochemických potenciálů vypočítejte rovnovážnou konstantu této reakce při teplotě 25°C.

$$\left[ K = 2{,}01 \cdot 10^{26} \qquad \left( \ln K = \frac{2F}{RT} \left( E^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu} - E^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe} \right) \right) \right]$$

**13** Rovnovážná konstanta ze standardních potenciálů

Vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce

$$CuCl_2 + SnCl_2 = Cu + SnCl_4$$

při teplotě 25°C. Údaje potřebné k výpočtu vyhledejte v tabulkách standardních elektrochemických potenciálů (tab. III až VI).

$$\left[ K = 2{,}1 \cdot 10^{6} \quad \left( \ln K = -\frac{\Delta_r G^{\ominus}}{RT} = \frac{2 \cdot F \cdot (E^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu} - E^{\ominus}_{Sn^{4+}|Sn^{2+}})}{RT} \right) \right]$$

**14** Termodynamika reakce v článku

Standardní rovnovážné napětí článku

$$\ominus \text{ Ag(s) | AgI(s) | AgI (}nas.roztok\text{) | } Hg_2I_2\text{ (s) | Hg(ℓ) } \oplus$$

je lineární funkcí teploty. Při teplotě 25°C má hodnotu 0,1928 V a při teplotě 40°C hodnotu 0,1956 V. Vypočítejte slučovací entalpii $Hg_2I_2$ při teplotě 25°C. Slučovací entalpie AgI při této teplotě je –62,38 kJ mol$^{-1}$.

$$\left[ \begin{array}{l} \Delta_{sl}H^{\ominus}\,(Hg_2I_2) = -98{,}3 \text{ kJ mol}^{-1} \\ (\tfrac{1}{2}\, Hg_2I_2 + Ag = Hg + AgI) \qquad (\Delta_r S^{\ominus}(298{,}15) = 18{,}01 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\ , \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \Delta_r H^{\ominus}(298{,}15) = -13{,}232 \text{ kJ mol}^{-1}) \end{array} \right]$$

**15** 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

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

Uveďte reakci, která v článku probíhá a vypočítejte její reakční entalpii při teplotě 310 K.

$$\left[ CuCl_2 + Ni = Cu + NiCl_2\ \left( E^{\ominus} = E^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu} - E^{\ominus}_{Ni^{2+}|Ni} > 0 \right),\ \Delta_r H^{\ominus} = -115{,}45 \text{ kJ mol}^{-1} \right]$$

**16** Součin rozpustnosti ze standardních potenciálů

S použitím údajů o standardních elektrodových potenciálech (tab. III až VI) vypočítejte součin rozpustnosti AgSCN při teplotě 25°C.

$$\left[ K_{\mathrm{AgSCN}} = 1{,}257 \cdot 10^{-12} \quad \left( \boldsymbol{R}T \ln K_{\mathrm{AgSCN}} = -1 \cdot \boldsymbol{F} \left( E^{\ominus}_{\mathrm{AgSCN}\,|\mathrm{Ag}\,|\mathrm{SCN}^-} - E^{\ominus}_{\mathrm{Ag}^+/\mathrm{Ag}} \right) \right) \right]$$

**17** Standardní potenciál ze součinu rozpustnosti

Rozpustnost bromidu olovnatého ve vodě při teplotě 25°C je 3,82 g v 1 $\mathrm{dm}^3$ roztoku ($M = 367$ g $\mathrm{mol}^{-1}$). Standardní redukční potenciál elektrody $\mathrm{Pb}^{2+}|\mathrm{Pb}$ má hodnotu –0,126 V. Za předpokladu, že roztok $\mathrm{PbBr}_2$ se chová ideálně, vypočítejte z těchto údajů standardní redukční potenciál elektrody druhého druhu $\mathrm{PbBr}_2|\mathrm{Pb}|\mathrm{Br}^-$.

$$\left[ E^{\ominus}_{\mathrm{PbBr_2/Pb/Br^-}} = -0{,}284\ \mathrm{V} \quad \left( = \frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}} \ln K_{\mathrm{PbBr_2}} + E^{\ominus}_{\mathrm{Pb^{2+}|Pb}} \right) \right]$$

**18** Součin rozpustnosti z *E* článku

Pro stanovení součinu rozpustnosti chloridu stříbrného ve vodě byl sestaven článek

$$\ominus\ \mathrm{Ag(s)}\ |\ \mathrm{AgCl(s)}\ |\ \mathrm{AgCl}\ (\textit{nas.roztok})\ |\ \mathrm{Cl_2}\ (p = 120\ \mathrm{kPa})\ |\ \mathrm{Pt}\ \oplus\ .$$

Při teplotě 22°C mělo rovnovážné napětí tohoto článku hodnotu 1,14 V. Určete součin rozpustnosti AgCl víte-li, že standardní redukční potenciál stříbrné elektrody má při uvedené teplotě hodnotu +0,795 V, standardní redukční potenciál chlorové elektrody je +1,358 V. Předpokládejte ideální chování chloru (standardní stav ideální plyn při teplotě soustavy a $p^{\mathrm{st}} = 101{,}325$ kPa).

$$\left[ K_{\mathrm{AgCl}} = 1{,}527 \cdot 10^{-10} \quad \left( \ln\ K_{\mathrm{AgCl}} = \left( E^{\ominus}_{\mathrm{AgCl}\,|\mathrm{Ag}|\mathrm{Cl}^-} - E^{\ominus}_{\mathrm{Ag}^+|\mathrm{Ag}} \right) \frac{\boldsymbol{F}}{\boldsymbol{R}\,T} \right) \right.$$
$$\left. \left( E^{\ominus}_{\mathrm{AgCl}\,|\mathrm{Ag}\,|\mathrm{Cl}^-} = -E + E^{\ominus}_{\mathrm{Cl_2}|\mathrm{Cl}^-} + \frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}} \ln a^{1/2}_{\mathrm{Cl_2}} \right) \right]$$

**19** Rovnovážné napětí článku z termodynamických veličin

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

$$\ominus\ \mathrm{Ag(s)}\ |\ \mathrm{AgCl\ (s)}|\ \mathrm{KCl}\ (c = 0{,}1\ \mathrm{mol\ dm^{-3}})\ |\ \mathrm{Cl_2}\ (p = 250\ \mathrm{kPa})\ |\ \mathrm{Pt}\ \oplus\ .$$

Předpokládejte ideální stavové chování chloru (standardní stav ideální plyn při teplotě soustavy a $p^{\mathrm{st}} = 101{,}325$ kPa). Další údaje potřebné k výpočtu vyhledejte v tabulkách elektrochemických potenciálů.

$$\left[ E^{\ominus}(25) = 1{,}138\ \mathrm{V}\ \ (= E^{\ominus}_{\mathrm{AgCl}\,|\mathrm{Ag}\,|\mathrm{Cl}^-} - E^{\ominus}_{\mathrm{Cl_2}|\mathrm{Cl}^-}\ \text{- z tabulek}) \right.$$
$$E(25) = 1{,}1496\ \mathrm{V}\ \left( = E^{\ominus}(25) + \frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}} \ln \left( p_{\mathrm{Cl_2}} / p^{\mathrm{st}} \right)^{1/2} \right)$$
$$E^{\ominus}(40) = 1{,}147\ \mathrm{V}\ ,\ E(40)\ = 1{,}1586\ \mathrm{V}$$
$$\left. \left( \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T} \cong \frac{\mathrm{d}E^{\ominus}}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\mathrm{sl}}S^{\ominus}(\mathrm{AgCl})}{\boldsymbol{F}} = -6 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{V\ K^{-1}} \right) \right]$$