

11. GALVANICKÉ ČLÁNKY

01	Výpočet E článku, $g_{\pm} \neq 1$	2
02	Sřední aktivitní koeficient z E článku	2
03	Výpočet E článku, $g_{\pm} \neq 1$	2
04	Tlak plynu na elektrodě z E článku; aktivitní koeficienty	2
05	E článku a disociační konstanta kyseliny	2
06	Výpočet koncentrace elektrolytu z K_{dis} a E článku	3
07	Výpočet K_{dis} z E článku	3
08	Výpočet pH z E článku	3
09	Výpočet potenciálu redox elektrody	3
10	Rovnovážná konstanta ze standardních potenciálů	4
11	Rovnovážná konstanta ze standardních potenciálů	4
12	Termodynamika reakce v článku	4
13	Termodynamika reakce v článku	4
14	Součin rozpustnosti ze standardních potenciálů	4
15	Standardní potenciál ze součinu rozpustnosti	5
16	Součin rozpustnosti z E článku	5
17	Rovnovážné napětí článku z termodynamických veličin	5

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

$$\Delta G = -zFE$$

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

$$\Delta G^y = -zFE^y$$

$$\Delta_r S^y = - \left(\frac{\partial \Delta_r G^y}{\partial T} \right)_p = zF \left(\frac{\partial E^y}{\partial T} \right)_p, \quad \Delta_r H^y = \Delta_r G^y + T \Delta_r S^y = zF \left[T \left(\frac{\partial E^y}{\partial T} \right)_p - E^y \right]$$

$$\left(\frac{\partial E^y}{\partial T} \right)_p \approx \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$E = E^y - \frac{RT}{zF} \ln \left(\prod_i a_i^{n_i} \right)_{\text{mimo rovnováhu}}, \quad E^y = \frac{RT}{zF} \ln K$$

$$z_2 E^y (\text{Me}^{z_2}/\text{Me}) = (z_2 - z_1) E^y (\text{Me}^{z_2}/\text{Me}^{z_1}) + z_1 E^y (\text{Me}^{z_2}/\text{Me})$$

$$I < 0,001 \text{ mol dm}^{-3}: \quad \ln g_{\pm} = -z_K \cdot z_A \cdot A \cdot \sqrt{I}, \quad I = \frac{1}{2} \sum_i (c_i \cdot z_i^2)$$

$$I < 0,1 \text{ mol mol}^{-3} \quad \ln g_{\pm} = -\frac{z_K \cdot z_A \cdot A \cdot \sqrt{I}}{1 + a \cdot \sqrt{I}}, \quad a \approx 1 \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{3/2}$$

01 Výpočet E článku, $g_{\pm} \neq 1$

Vypočítejte rovnovážné napětí článku



při teplotě 25°C. Standardní redukční potenciály: $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0,337 \text{ V}$, $E^{\circ}(\text{Cl}_2|\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$. 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.

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

02 Střední aktivitní koeficient z E článku

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

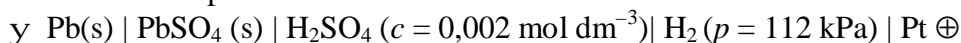


má hodnotu 1,5515 V. Předpokládejte, že chlor se chová jako ideální plyn (standardní stav $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$). Standardní stav pro elektrolyt: nekonečné zředění, $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Hodnoty standardních redukčních elektrodových potenciálů $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}) = -0,036 \text{ V}$, $E^{\circ}(\text{Cl}_2|\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$.

$$[g_{\pm} = 0,4685]$$

03 Výpočet E článku, $g_{\pm} \neq 1$

Vypočítejte rovnovážné napětí článku



při teplotě 25°C. Standardní redukční potenciál $E^{\circ}(\text{PbSO}_4|\text{Pb}|\text{SO}_4^{2-}) = -0,359 \text{ V}$. 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 $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$).

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

04 Tlak plynu na elektrodě z E článku; aktivitní koeficienty

Při teplotě 25°C je rovnovážné napětí galvanického článku



$E = 1,793 \text{ V}$. Za předpokladu, že chlor se chová jako ideální plyn, vypočítejte jeho tlak na chlorové elektrodě (standardní stav $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$). Pro střední aktivitní koeficient použijte Debyeův-Hückelův vztah (podle koncentrace elektrolytu zvolte limitní nebo rozšířený tvar; konstanta $A = 1,172 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$). Standardní redukční potenciály:

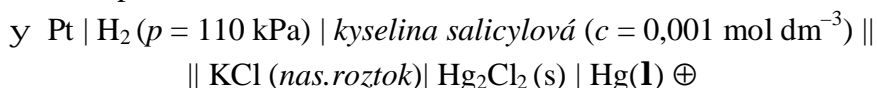
$$E^{\circ}(\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}) = -0,250 \text{ V}, E^{\circ}(\text{Cl}_2|\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}.$$

$$[p_{\text{Cl}_2} = 238,65 \text{ kPa } (g_{\pm} = 0,7075 (\text{z rozšířeného Debyeova-Hückelova vztahu}))]$$

Rovnovážné napětí článku, disociační konstanta a pH

05 E článku a disociační konstanta kyseliny

Určete rovnovážné napětí článku



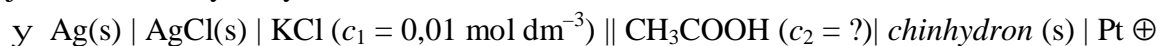
při teplotě 25°C. Disociační konstanta kyseliny salicylové má hodnotu $1,05 \cdot 10^{-3}$ (standardní stav nekonečné zředění, $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$). Aktivitní koeficienty považujte za rovny jedné. Redukční

potenciál nasycené kalomelové elektrody je $E_{\text{red, kalom}} = 0,2438 \text{ V}$. Vodík se za daných podmínek chová jako ideální plyn. Standardní stav pro vodík je ideální plyn při teplotě soustavy a $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$.

$$[E = 0,4343 \text{ V}]$$

06 Výpočet koncentrace elektrolytu z K_{dis} a E článku

Jaká je koncentrace kyseliny octové v článku



jehož rovnovážné napětí má při teplotě 25°C hodnotu $0,1642 \text{ V}$? Disociační konstanta kyseliny octové je $1,75 \cdot 10^{-5}$ (standardní stav $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) a standardní redukční potenciály mají hodnoty

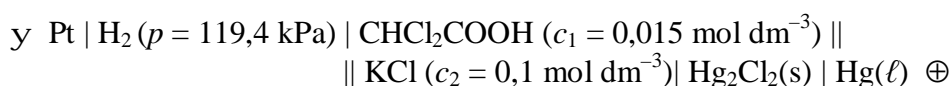
$$E^\text{y} (\text{Chinon}|\text{Hydrochinon}) = 0,699 \text{ V}, \quad E^\text{y} (\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Cl}^-) = 0,222 \text{ V}$$

Při výpočtu předpokládejte, že aktivity je možno nahradit koncentracemi.

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

07 Výpočet K_{dis} z E článku

Disociační konstanta kyseliny dichloroctové byla měřena pomocí článku

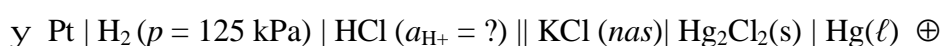


Pro rovnovážné napětí tohoto článku byla při teplotě 25°C zjištěna hodnota $E = 0,449 \text{ V}$. Určete disociační konstantu kyseliny dichloroctové pro standardní stav nekonečné zředění, $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Předpokládejte, že aktivitní koeficienty jsou rovny jedné. Redukční potenciál kalomelové elektrody má při teplotě 25°C hodnotu $E_{\text{kal}} = 0,3338 \text{ V}$. Vodík se při udaném tlaku chová jako ideální plyn (standardní stav $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$).

$$[K_{\text{dis}} = 0,0547]$$

08 Výpočet pH z E článku

Do zředěného roztoku kyseliny chlorovodíkové ve vodě byla při teplotě 15°C ponořena vodíková elektroda (sycená pod tlakem vodíku 125 kPa ; standardní stav $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$) a roztok byl spojen solným můstkem s nasycenou kalomelovou elektrodou (jejíž potenciál má při teplotě 15°C hodnotu $0,2503 \text{ V}$):



Rovnovážné napětí takto vzniklého článku bylo při teplotě 15°C rovno $0,39 \text{ V}$. Za předpokladu ideálního chování vodíku určete pH roztoku kyseliny chlorovodíkové.

$$[\text{pH} = 2,4]$$

Články s redox reakcí

09 Výpočet potenciálu redox elektrody

Ve 2 dm^3 vody bylo rozpuštěno $5,4 \text{ g}$ chloridu železnatého a 2 g chloridu železitého. Do tohoto roztoku byl při teplotě 25°C ponořen platinový drátek. Za předpokladu, že aktivitní koeficienty jsou jednotkové, vypočítejte redukční potenciál takto vzniklého poločlánku. Standardní stav pro elektrolyt: nekonečné zředění, $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. $M_{\text{Fe}} = 55,847 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{\text{Cl}} = 35,453 \text{ g mol}^{-1}$, $E^\text{y} (\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}$.

$$[E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,7391 \text{ V}]$$

Termodynamika reakce v článku

10 Rovnovážná konstanta ze standardních potenciálů

Jestliže do roztoku modré skalice ponoříme železné hřebíky, vylučuje se na nich kovová měď. Z následujících hodnot standardních elektrodoých potenciálů vyberte potřebné údaje a vypočítejte rovnovážnou konstantu této reakce při teplotě 25°C.

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

$$E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^{+}) = 0,167 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Cu}_2\text{S}|\text{Cu}|\text{S}^{2-}) = -0,890 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = -0,441 \text{ V}$$

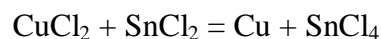
$$E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = +0,771 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{FeS}|\text{Fe}|\text{S}^{2-}) = -0,950 \text{ V}$$

$$[K = 2,01 \cdot 10^{26}]$$

11 Rovnovážná konstanta ze standardních potenciálů

Vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce



při teplotě 25°C. Údaje potřebné k výpočtu si vyberte z uvedených hodnot standardních elektrochemických potenciálů:

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

$$E^{\circ}(\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}) = -0,140 \text{ V}$$

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

$$E^{\circ}(\text{Cu}^{+}|\text{Cu}) = 0,521 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}) = +0,150 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Cl}_2|\text{Cl}^{-}) = +1,360 \text{ V}$$

$$[K = 2,1 \cdot 10^6]$$

12 Termodynamika reakce v článku

Standardní rovnovážné napětí článku



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 $-62,38 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$[\Delta_{\text{s}}H^{\circ}(\text{Hg}_2\text{I}_2) = -98,3 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

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

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

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:

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

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

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

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

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

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

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

14 Součin rozpustnosti ze standardních potenciálů

Vypočítejte součin rozpustnosti AgSCN při teplotě 25°C. K výpočtu si zvolte vhodná data z následujících údajů:

$$E^{\circ}(\text{Ag}^{+}|\text{Ag}) = 0,799 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{AgCN}|\text{Ag}, \text{CN}^{-}) = -0,017 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{AgSCN}|\text{Ag}, \text{SCN}^{-}) = 0,095 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{AgCl}|\text{Ag}, \text{Cl}^{-}) = +0,222 \text{ V}$$

$$[K_{\text{AgSCN}} = 1,257 \cdot 10^{-12}]$$

15 Standardní potenciál ze součinu rozpustnosti

Rozpustnost bromidu olovnatého ve vodě při teplotě 25°C je 3,82 g v 1 dm³ roztoku ($M = 367 \text{ g mol}^{-1}$). Standardní redukční potenciál elektrody $\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$ má hodnotu $-0,126 \text{ V}$. Za předpokladu, že aktivitní koeficienty jsou rovny jedné, vypočítejte z těchto údajů standardní redukční potenciál elektrody druhého druhu $\text{PbBr}_2|\text{Pb}|\text{Br}^-$.

$$[E^\circ(\text{PbBr}_2|\text{Pb}|\text{Br}^-) = -0,284 \text{ V}]$$

16 Součin rozpustnosti z E článku

Pro stanovení součinu rozpustnosti málo rozpustného chloridu MeCl_2 ve vodě byl sestaven článek



Při teplotě 22°C mělo rovnovážné napětí tohoto článku hodnotu 1,174 V. Určete součin rozpustnosti MeCl_2 víte-li, že standardní redukční potenciály mají při uvedené teplotě hodnoty:

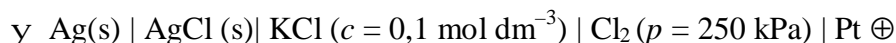
$$E^\circ(\text{Me}^{2+}|\text{Me}) = +0,562 \text{ V} , E^\circ(\text{Cl}_2|\text{Cl}^-) = 1,358 \text{ V}$$

Předpokládejte ideální chování chloru (standardní stav ideální plyn při teplotě soustavy a $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$).

$$[K_{\text{MeCl}_2} = 1,58 \cdot 10^{-13}]$$

17 Rovnovážné napětí článku z termodynamických veličin

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

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

$$\begin{aligned} E^\circ(\text{Ag}^+|\text{Ag}) &= +0,799 \text{ V} \\ E^\circ(\text{Cl}_2|\text{Cl}^-) &= +1,36 \text{ V} \end{aligned}$$

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