

## Nernstova rovnice

$$A + B \rightarrow C + D \quad E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C a_D}{a_A a_B}$$

## 1. Jednoduchý člunek

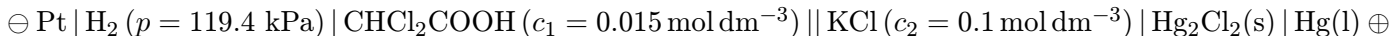
Standardní redukční potenciál elektrody  $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}$  je  $-0.441\text{ V}$  za teploty  $25^\circ\text{C}$ , elektrody  $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$  pak  $0.337\text{ V}$ .

- Ponoříme Fe a Cu do roztoku obsahujícího ionty  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{2+}$  ( $0.01\text{ mol dm}^{-3}$ ). Jaké napětí naměříme? Který kov bude kladný?
- Napište schéma člunku a reakci, ke které dochází.
- Vypočítejte rovnovážnou konstantu této reakce.
- Jak se změní rovnovážné napětí člunku, jestliže se změní koncentrace iontů  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{2+}$ ? Je možné změnou koncentrace docílit nulového napětí?
- Proč se nerozpouští Fe za vzniku  $\text{H}_2$ , když rovnovážná konstanta reakce  $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$  je  $K = 8 \cdot 10^{14}$ ?

- $E = 0.337\text{ V} - (-0.441\text{ V}) = 0.778\text{ V}$ .  $\text{Cu} = \oplus$ .
- $\ominus \text{Fe} | \text{Fe}^{2+}(c = 0.01\text{ mol dm}^{-3}), \text{Cu}^{2+}(c = 0.01\text{ mol dm}^{-3}) | \text{Cu} \oplus$   
 $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$
- $K = \exp[2FE^\ominus/(RT)] = 2.0 \cdot 10^{26}$
- $E = 0.778\text{ V} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})}$ .  $E = 0$  pro  $\frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})} = 2.0 \cdot 10^{26}$  (obrovské  $\Rightarrow$  nelze).
- Přepětí vodíku.

2. (8.36[74]) Výpočet pH a  $K_{\text{dis}}$  z elektromotorického napětí

Disociační konstanta kyseliny dichloroctové byla měřena pomocí člunku



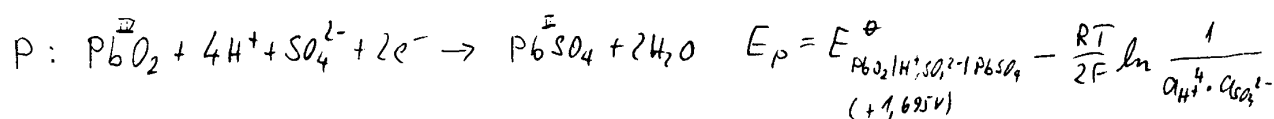
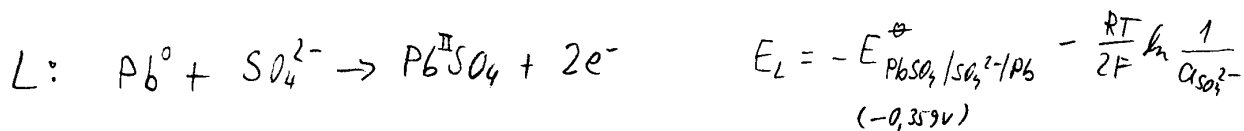
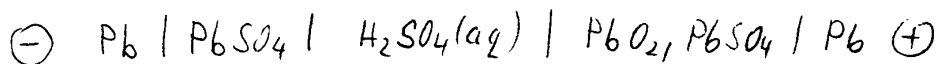
Elektromotorické napětí tohoto člunku při teplotě  $25^\circ\text{C}$  bylo  $0.449\text{ V}$ . Určete pH a disociační konstantu kyseliny dichloroctové pro standardní stav  $c^\ominus = 1\text{ mol dm}^{-3}$  za předpokladu, že její roztok vykazuje ideální chování. Redukční potenciál kalomelové elektrody je  $0.3338\text{ V}$  ( $25^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{KCl}} = 0.1\text{ mol dm}^{-3}$ ). Vodík se při udaném tlaku chová jako ideální plyn (standardní stav  $p^{\text{st}} = 101.3\text{ kPa}$ ).

$$E_{\text{Hg}} = 0.0548\text{ V}, K_{\text{dis}} = 1.91$$

## 3. Olověný akumulátor

Jak se změní napětí olověného akumulátoru, klesne-li koncentrace kyseliny sírové na polovinu? Aktivitní koeficienty považujte za jednotkové,  $t = 25^\circ\text{C}$ .

$$E_{\text{klesne}} = 0.053\text{ V}$$



$$E = E^\ominus + \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}}) \approx 2.054\text{ V} + \frac{RT}{F} \ln (4c^3) \quad (\text{zředěný } \ominus) \\ (+2.054\text{ V})$$

$$E\left(\frac{c}{2}\right) - E(c) = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{8} = \underline{\underline{-0.053\text{ V}}}$$

#### 4. Výpočet koncentrace z $E$

Vypočítejte, jaká musí být koncentrace nikelnaté soli v článku



aby se jeho polarita obrátila. Aktivitní koeficienty považujte za jednotkové,  $t = 25^\circ\text{C}$ .

Data:  $E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^\ominus = -0,250 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Co}^{2+}|\text{Co}}^\ominus = -0,277 \text{ V}$ .

ε-υρ Ιοιη 22100'0

$$\begin{aligned} L: \text{Co(s)} &\rightarrow \text{Co}^{2+} + 2e^- & E_L &= -E_{\text{Co}^{2+}|\text{Co}}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Co}^{2+}} \\ P: \text{Ni}^{2+} + 2e^- &\rightarrow \text{Ni(s)} & E_P &= E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{c_{\text{Ni}^{2+}}} \\ E &= E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{\text{Ni}^{2+}}}{c_{\text{Co}^{2+}}} \stackrel{!}{=} 0 \text{ (obracení polaritý)}, \text{ kde } E^\ominus = E_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^\ominus - E_{\text{Co}^{2+}|\text{Co}}^\ominus \\ & & &= 0,027 \text{ V} \\ c_{\text{Ni}^{2+}} &= c_{\text{Co}^{2+}} \cdot \exp \left[ \frac{2F}{RT} (-E^\ominus) \right] = 0,00122 \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

#### 5. Elektrolýza směsi dvou kovů

V elektrolyzáru se vylučuje kadmium z roztoku, který na počátku obsahoval síran kademnatý o koncentraci  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  a jako příměs síran železnatý. Jaké je maximální přípustné znečištění, jestliže se má kadmium vyloučit z 99,99%? Aktivitní koeficienty považujte za jednotkové,  $t = 25^\circ\text{C}$ .

Data:  $E_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^\ominus = -401 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\ominus = -441 \text{ mV}$ .

ε-υρ Ιοιη ε-01-92'7

$$\begin{aligned} \text{Po vyloučení } 99,99\% \text{ Cd: } & c_{\text{Cd}^{2+}} = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \\ E &= E_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{c_{\text{Cd}^{2+}}} \quad (\text{redukce: } \text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}) \\ &\stackrel{!}{=} E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{c_{\text{Fe}^{2+}}} \\ E_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^\ominus - E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\ominus &= \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{c_{\text{Cd}^{2+}}} \\ c_{\text{Fe}^{2+}} &= c_{\text{Cd}^{2+}} \cdot \exp \left[ \frac{2F}{RT} (E_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^\ominus - E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\ominus) \right] = 0,00225 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

#### 6. Nernstova rovnice

Elektroda je citlivá na koncentraci  $\text{Ca}^{2+}$ . S jakou přesností je za teploty  $310 \text{ K}$  nutné měřit napětí, abychom stanovili koncentraci  $\text{Ca}^{2+}$  s přesností 5%?

Λυ9'0

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ca}^{2+}|\text{Ca}}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{c_{\text{Ca}^{2+}}} \\ \Delta E &= \frac{RT}{2F} \ln 1,05 \stackrel{\text{zaokr. dolů}}{=} 0,6 \text{ mV} \end{aligned}$$

**Termodynamika reakce v článku**

$$\Delta_r G_r = W_{el} = -zFE \quad K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \implies E^\circ = \frac{RT}{zF} \ln K$$

$$\Delta_r H_m^\circ = -T^2 \left( \frac{\partial(\Delta_r G_m^\circ/T)}{\partial T} \right)_p = zFT^2 \left( \frac{\partial(E^\circ/T)}{\partial T} \right)_p$$

**7. Součin rozpustnosti ze standardních potenciálů**

Vypočítejte součin rozpustnosti  $\text{PbI}_2$  při teplotě  $25^\circ\text{C}$ . Kolik g  $\text{PbI}_2$  se rozpustí v  $1 \text{ dm}^3$  vody?

Data:  $E_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}}^\circ = -0.126 \text{ V}$ ,  $E_{\text{PbI}_2|\text{Pb}|2\text{I}^-}^\circ = -0.365 \text{ V}$ ,  $M_{\text{PbI}_2} = 461 \text{ g mol}^{-1}$

$$E^\circ = E_{\text{PbI}_2|\text{Pb}|2\text{I}^-}^\circ - E_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}}^\circ = -0.239 \text{ V}, \quad K = \exp[2E^\circ F/(RT)] = 8.3 \cdot 10^{-9}$$

přibližně:  $K = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c(\text{I}^-)^2 = 4c^3 \implies c = (K/4)^{1/3} = 0.00128 \text{ mol}$  ( $m = 0.59 \text{ g}$ )

přesněji:  $I_c = 3c$ ,  $\ln \gamma_\pm = -1 \cdot 2 \cdot A\sqrt{I_c}/(1 + \sqrt{I_c}) = -2A\sqrt{3c}/(1 + \sqrt{3c})$

řešíme rovnici  $K = 4(\gamma_\pm c)^3$  - iteračně, tj.  $c = (K/4)^{1/3}/\gamma_\pm$ , začneme s  $\gamma_\pm = 1$

iterace:  $c = 0.0012765$

$c = 0.0014641$

$c = 0.0014775$

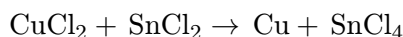
$c = 0.0014784$

$c = 0.0014785$  ( $m = 0.68 \text{ g}$ )

Pozn. hydrolyza  $\text{Pb}^{2+}$  způsobí další nepatrné zvýšení rozpustnosti

**8. Rovnovážná konstanta**

Vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce:



při teplotě  $25^\circ\text{C}$ . Data:  $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\circ = 0,337 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}}^\circ = 0,150 \text{ V}$ .

$$K = \exp[2F(E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}}^\circ)/(RT)] = 2,1 \cdot 10^6$$

**9. Lutherův vztah**

Vypočítejte  $E_{\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}^+}^\circ$ , víte-li, že  $E_{\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}}^\circ = 0,854 \text{ V}$  a  $E_{\text{Hg}^+|\text{Hg}}^\circ = 0,799 \text{ V}$ .

$$\text{reakce}(\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^+) = \text{reakce}(\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}) - \text{reakce}(\text{Hg}^+ \rightarrow \text{Hg})$$

$$\Delta_r G^\circ(\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^+) = \Delta_r G^\circ(\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}) - \Delta_r G^\circ(\text{Hg}^+ \rightarrow \text{Hg})$$

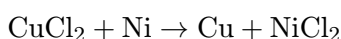
$$E^\circ(\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^+) = 2E^\circ(\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}) - E^\circ(\text{Hg}^+ \rightarrow \text{Hg}) = 0,909 \text{ V}$$

**10. Termodynamika reakce v článku**

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

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

Uveďte reakci, která v článku probíhá, a vypočítejte její reakční enthalpii při teplotě  $310 \text{ K}$ .

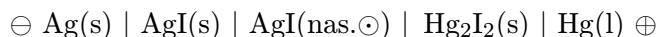


$$\Delta H^\circ = 2FT^2 \frac{d}{dT}(E^\circ/T) = 2FT^2 \frac{d}{dT} \left[ \frac{0,5999}{T} - 4,034 \cdot 10^{-8} - \frac{85,25}{T^2} \right]$$

$$= 2FT^2 \left[ -\frac{0,5999}{T^2} + \frac{85,25 \cdot 2}{T^3} \right] = -115,25 \text{ kJ mol}^{-1}$$

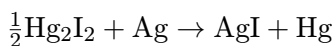
**11. Termodynamika reakce v článku**

Standardní elektromotorické napětí článku



má při 10 °C hodnotu 0,1900 V, při 40 °C hodnotu 0,1956 V. Vypočítejte slučovací enthalpii  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  při teplotě 25 °C. Slučovací enthalpie AgI při této teplotě je  $-62,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

1-101114386-

celková reakce ( $z = 1$ ):

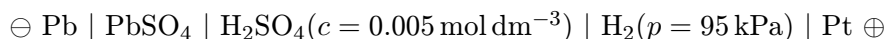
$$\Delta_r H^\ominus = FT^2 \frac{d}{dT} (E^\ominus / T) \stackrel{\text{numericky}}{\approx} FT^2 \left[ \frac{E^\ominus(40^\circ\text{C}) / (273.15 + 40) - E^\ominus(10^\circ\text{C}) / (273.15 + 10)}{40 - 10} \right]$$

$$= 96487 \cdot 298.15^2 \cdot [-1.547 \cdot 10^{-6}] = -13266 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{sl}}(\text{Hg}_2\text{I}_2) = 2 \cdot [\Delta_{\text{sl}}(\text{AgI}) - \Delta_r H^\ominus] = -98.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**12. (8.38) Elektromotorické napětí článku**

Vypočítejte elektromotorické napětí článku



při teplotě 25 °C. Předpokládejte úplnou disociaci  $\text{H}_2\text{SO}_4$  do 1. i 2. stupně a **a)** ideální roztok, **b)** aktivitní koeficienty z limitního Debyeova-Hückelova zákona ( $A = 1.176 \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{1/2}$ ). **\*c)** uvažujte vliv částečné disociace  $\text{H}_2\text{SO}_4$  do 2. stupně ( $K_2 = 1.3 \cdot 10^{-2}$ );  $E_{\text{PbSO}_4|\text{Pb}|\text{SO}_4^{2-}}^\ominus = -0.359 \text{ V}$ .

$$\Delta_r H^\ominus = \frac{H^\ominus_{\text{PbSO}_4} - H^\ominus_{\text{Pb}} - 2H^\ominus_{\text{SO}_4^{2-}}}{2} = 0.1623 \text{ V}; \quad \Delta_r H^\ominus = \frac{H^\ominus_{\text{PbSO}_4} - H^\ominus_{\text{Pb}} - 2H^\ominus_{\text{SO}_4^{2-}}}{2} = 0.1623 \text{ V}$$

**13. (8.41[79]) Součin rozpustnosti ze standardních potenciálů**

S použitím údajů v tabulkách elektrodových potenciálů vypočítejte součin rozpustnosti AgSCN při teplotě 25 °C. Kolik mg AgSCN se rozpustí v 1 dm<sup>3</sup> vody?

Data:  $E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\ominus = +0.799 \text{ V}$ ,  $E_{\text{AgSCN}|\text{Ag}|\text{SCN}^-}^\ominus = +0.095 \text{ V}$ ,  $M_{\text{AgSCN}} = 166 \text{ g mol}^{-1}$

$$K_{\text{AgSCN}} = 1.26 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-3}$$