

**Úkol č. 11.1 (Iontová síla, Debye-Hückelův zákon)**

Při jakých koncentracích vodných roztoků KCl, CuCl<sub>2</sub> a K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] se iontová síla rovná 1 mol kg<sup>-1</sup>?

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k c_i z_i^2$$

Vzorový výpočet pro KCl:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k c_i z_i^2 \Rightarrow 2 \cdot 1 = c_{K^+} 1^2 + c_{Cl^-} (-1)^2 \dots c_{KCl} = \mathbf{1 M}$$

Řešení: [1M-KCl, 1/3M-CuCl<sub>2</sub>, 1/6M- K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]

**Úkol č. 11.2**

Pro vodný roztok síranu hlinitého o molalitě 0.2 mol kg<sup>-1</sup> vypočítejte iontovou sílu, střední molalitu a střední aktivitu.  $\gamma_{\pm} (\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 0.0225$

Řešení:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k b_i z_i^2 = \frac{1}{2} (2 \cdot 0.2 \cdot 3^2 + 3 \cdot 0.2 \cdot (-2)^2) = \mathbf{3 \text{ mol kg}^{-1}}$$

**střední molalita**

$$m_{\pm} = \sqrt{\rho_K + \rho_A} \sqrt{m_K^{\rho_K} m_A^{\rho_A}} \Rightarrow m_{\pm} = \sqrt{\rho_K + \rho_A} \sqrt{(\rho_K m_S)^{\rho_K} (\rho_A m_S)^{\rho_A}}$$

Dodatek 8: Odvození vztahu pro střední molalitu

**Příklad 72** Je dán vodný roztok La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> o molalitě  $m(\text{La}_2(\text{SO}_4)_3) = 0.01 \text{ mol.kg}^{-1}$  a vodný roztok BaSO<sub>4</sub> o molalitě  $m(\text{BaSO}_4) = 0.005 \text{ mol.kg}^{-1}$ . Vypočítejte a) střední molalitu ( $m_{\pm}$ ) La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> a BaSO<sub>4</sub> v jejich vodných roztocích, b) střední aktivitu ( $a_{\pm}$ ) La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> v jeho vodném roztoku, je-li jeho střední aktivitní koeficient při teplotě 25 °C  $\gamma_{\pm} = 0.571$ , c) střední molalitu ( $m_{\pm}$ ) La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> a BaSO<sub>4</sub> ve společném vodném roztoku.

a) La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>  $m_{\pm} = \sqrt{\rho_K + \rho_A} \sqrt{(\rho_K m_S)^{\rho_K} (\rho_A m_S)^{\rho_A}} = \sqrt{2+3} \sqrt{(2 \cdot 0,01)^2 (3 \cdot 0,01)^3} = 0,0255 \text{ mol.kg}^{-1}$

BaSO<sub>4</sub>  $m_{\pm} = \sqrt{\rho_K + \rho_A} \sqrt{(\rho_K m_S)^{\rho_K} (\rho_A m_S)^{\rho_A}} = \sqrt{1+1} \sqrt{(1 \cdot 0,005)^1 (1 \cdot 0,005)^1} = 0,005 \text{ mol.kg}^{-1}$

b)  $a_{\pm} = m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm} = 2,55 \cdot 10^{-2} \cdot 0,571 = 1,46 \cdot 10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$

Pozn.:  $m = b$  (molalita) [mol kg<sup>-1</sup>]

Náš případ:  $b_{\pm} = \sqrt[5]{(3 \cdot 0.2)^3 (2 \cdot 0.2)^2} = \mathbf{0.5102 \text{ mol kg}^{-1}}$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} b_{\pm} = \mathbf{0.01148 \text{ mol kg}^{-1}}$$

### Úkol č. 11.3

Jaký je střední aktivitní koeficient  $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  roztoku NaBr při  $25^\circ\text{C}$  za předpokladu platnosti limitního Debyeova-Hückelova zákona:

- ve vodě
- v roztoku KCl o koncentraci  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$
- jak koncentrovaný roztok síranu draselného musí být, aby byl aktivitní koeficient bromidu sodného v tomto roztoku stejný jako v případě za b)

Řešení:

- a) Iontová síla pro NaBr:  $c(\text{NaBr}) = c(\text{Na}^+) = c(\text{Br}^-) = 0.0001 \text{ M}$

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k c_i z_i^2 \Rightarrow I = \frac{1}{2} (c_{\text{Na}^+} 1^2 + c_{\text{Br}^-} (-1)^2) \dots I = 10^{-4} \text{ M}$$

Debye-Hückelův limitní zákon a výpočet  $\gamma_{\pm}$ :

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} \dots A = 0.509 \text{ při } 25^\circ\text{C} \text{ a pro vodné roztoky}$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{-A |z_+ z_-| \sqrt{I}} = \mathbf{0,988}$$

- b)  $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k c_i z_i^2 \Rightarrow I = \frac{1}{2} (c_{\text{Na}^+} 1^2 + c_{\text{Br}^-} (-1)^2 + c_{\text{K}^+} 1^2 + c_{\text{Cl}^-} (-1)^2) \dots I = 0.0101 \text{ M}$

$$\gamma_{\pm} = 10^{-A |z_+ z_-| \sqrt{I}} = \mathbf{0,889}$$

- c)  $\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} \dots \sqrt{I} = \frac{\log \gamma_{\pm}}{-A} = 0.1004 \dots \text{umocnit na druhou} \dots I = 0.0101$

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k c_i z_i^2 \Rightarrow I = \frac{1}{2} (c_{\text{Na}^+} 1^2 + c_{\text{Br}^-} (-1)^2 + 2c_{\text{K}_2\text{SO}_4} 1^2 + c_{\text{K}_2\text{SO}_4} (-2)^2)$$

$$c_{\text{K}_2\text{SO}_4} = \mathbf{3.33 \cdot 10^{-3} \text{ M}}$$

[0.988, 0.889,  $3.33 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ]

### Úkol č. 11.4 (Články, Nernstova rovnice)

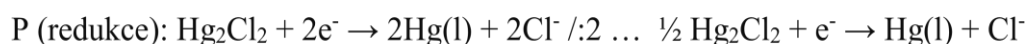
Určete standardní redukční potenciál elektrody  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$  při teplotě  $25^\circ\text{C}$ . Elektromotorické napětí článku



má při teplotě  $25^\circ\text{C}$  hodnotu  $0.8386 \text{ V}$  (EMN nebo  $E_{\text{cell}}$ ), standardní redukční potenciál kalomelové elektrody je  $0.268 \text{ V}$  ( $E_{\text{SCE}}$ ). Aktivitní koeficienty považujte za jednotkové.

Řešení:

Elektrodové děje:



L (oxidace):  $\text{Cd(s)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}^{2+} /:2 \dots \frac{1}{2} \text{Cd(s)} + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cd}^{2+}$

Reakční kvocient:  $Q = \prod (a_i)^\nu = \frac{a_{\text{Cl}^-} a_{\text{Hg}}}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}} \cdot \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{Cd}}} = a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{Cd}^{2+}}^{\frac{1}{2}} \dots$  aktivity čistých látek v (s) fázi = 1

$$a_i = \gamma_i c_i \dots \gamma_i = 1 \dots a_i = c_i$$

$$E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}/\text{Cl}^-}^\circ - E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} a_{\text{Cd}^{2+}}^{1/2}$$

$$c_{\text{Cd}^{2+}} = c_{\text{CdSO}_4}$$

$$c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{KCl}}$$

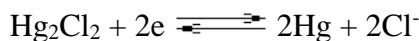
$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\circ = -E - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{c_{\text{CdSO}_4}}{c^\circ} \right)^{1/2} + E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}/\text{Cl}^-}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{KCl}}}{c^\circ}$$

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\circ = -0,402 \text{ V}$$

**Doplnění: kalomelová elektroda** (rtuť pokrytá vrstvou  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  v roztoku KCl):

$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl}$

Na fázovém rozhraní se ustavuje rovnováha



Potenciál elektrody je určen aktivitou chloridových iontů v roztoku:

$$E = E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^\circ + \frac{RT}{2F} \log a_{\text{Hg}_2^{2+}} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^\circ + \frac{RT}{2F} \log \frac{K_s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}{a_{\text{Cl}^-}^2} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^\circ - \frac{RT}{F} \log a_{\text{Cl}^-}$$

při 25 °C:

$$E = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) - 0,059 \log a(\text{Cl}^-) = 0,268 - 0,059 \log a(\text{Cl}^-)$$

### Úkol č. 11.5

Jaká je aktivita a koncentrace  $\text{Ag}^+$ -iontů v galvanickém článku

$\text{Ag}^+ \mid \text{Ag} \parallel \text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}_{(\text{nas})}$ ,

vytvořeném stříbrnou a nasycenou kalomelovou elektrodou, je-li EMN článku 0.475 V ( $E_{\text{cell}}$ )?

$$E_{\text{SCE}} = 0,241 \text{ V}; \gamma_{\text{Ag}^+} = 0,82; E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,799 \text{ V}$$

Řešení:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,799 \text{ V}$$

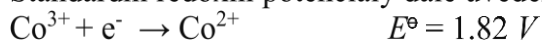
$$E_{\text{cell}} = 0,475 = E_+ - E_- = 0,799 + 0,0592 \log a_{\text{Ag}^+} - 0,241$$

$$\log a_{\text{Ag}^+} = -1,4020 \Rightarrow a_{\text{Ag}^+} = 0,0396 \text{ mol dm}^{-3}$$

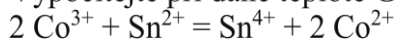
$$\text{Protože } a_i = \gamma_i \cdot c_i \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 0,0483 \text{ mol dm}^{-3}$$

### Úkol č. 11.6

Standardní redoxní potenciály dále uvedených redoxních systémů při 25 °C mají tyto hodnoty



Vypočítejte při dané teplotě Gibbsovu energii a rovnovážnou konstantu reakce



Řešení:

$$E^\ominus_{\text{cell}} = 1.82 - 0.15 = 1.67 \text{ V}$$

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

$$K = e^{-\Delta G^\ominus/RT}$$

$$E^0 = E^\ominus_{\text{cell}} \text{ (pouze jiné značení)}$$

$$\Delta_r G^\ominus = -2 \cdot 96485 \cdot 1.67 = -322.259 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K = 2.867 \cdot 10^{56}$$

### Úkol č. 11.7

Vypočítejte termodynamické veličiny článku  $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 || \text{KNO}_3 \text{ (sat)} || \text{Ag}_2\text{SO}_4 | \text{Ag}$ , jestliže teplotní gradient EMN článku je  $-0.0014 \text{ V K}^{-1}$  a při 25 °C je  $E_{\text{cell}} = 0.390 \text{ V}$ .

Řešení:  $\nu = 2$

$$-0.0014 = \frac{dE_{\text{cell}}^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r S^\ominus}{\nu F} \dots \Delta_r S^\ominus = -270 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

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

$$K = e^{-\Delta G^\ominus/RT}$$

$$\Delta_r G^\ominus = -2 \cdot 96485 \cdot 0.390 = -75.258 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K = 1.530 \cdot 10^{13}$$

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$$

$$\Delta_r H^\ominus = -155.760 \text{ kJ mol}^{-1}$$