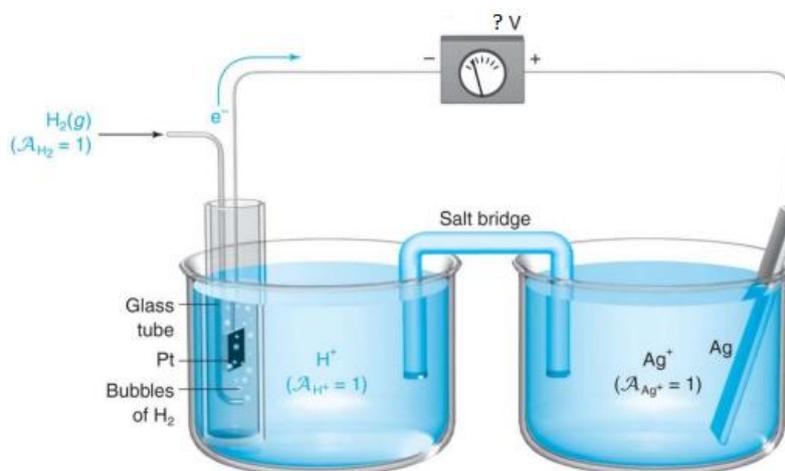


ELEKTROCHEMIE A ELEKTROLÝZA

Důležité konstanty: $R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $F = 96485.33 \text{ C mol}^{-1}$

Úkol č. 1

Elektrochemický článek je při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$ tvořen dvěma poločlánky, tj. argentovou (stříbrnou) elektrodou ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = +0.799 \text{ V}$) a standardní vodíkovou elektrodou (SHE) ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus = 0 \text{ V}$, IUPAC).



Úkol č. 1.01

Zapište schéma článku.

Úkol č. 1.02

Chemickými rovnicemi zapište děje obou poločlánků a celkovou reakci. Určete, která elektroda je anodou/katodou a jaké děje na nich probíhají. Kolikátého druhu obě elektrody jsou?

Úkol č. 1.03

Vyjádřete Nernstovy rovnice pro každý poločlánek.

Úkol č. 1.04

Jaký elektrodový potenciál (resp. rovnovážné napětí) bude mít argentová elektroda (resp. celý článek), která je ponořena v roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci 1.0 mol dm^{-3} ? Aktivitní koeficienty považujte za jednotkové. [$E_{\text{cell}}^\ominus = E_{\text{cell}}^\ominus = 0.799 \text{ V}$]

Úkol č. 1.05

Jaký potenciál bude mít argentová elektroda, změní-li se koncentrace dusičnanu stříbrného na $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ při téže teplotě? [$E_{\text{cell}} = 0.622 \text{ V}$]

Úkol č. 1.06

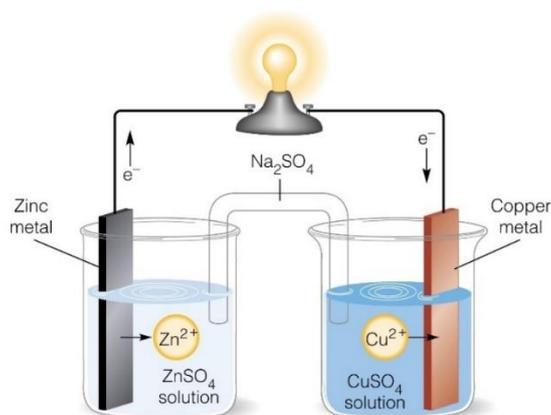
Jaký bude potenciál vodíkové elektrody, bude-li při stejné teplotě $\text{pH}(\text{HCl}) = 1.0$ a je-li vodík přiváděn pod tlakem 98.690 kPa ? Předpokládejte ideální chování (tzn. fugacitní a aktivitní koeficienty považujte za jednotkové). [$E_{\text{cell}} = -0.059 \text{ V}$]

Úkol č. 1.07

Jaký bude potenciál článku s využitím úkolu č. 1.05 a 1.06? [$E_{\text{cell}} = 0.681 \text{ V}$]

Úkol č. 2.

Na obrázku níže je schéma Daniellova článku, složeného z měděné a zinkové elektrody, které jsou ponořeny do roztoku svých iontů o koncentraci 1.0 mol dm^{-3} (aktivitní koeficienty považujte za jednotkové). Standardní redoxní potenciály jsou $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} = +0.34 \text{ V}$ a $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} = -0.76 \text{ V}$.



Úkol č. 2.01

Zapište schéma článku.

Úkol č. 2.02

Chemickými rovnicemi zapište děje obou poločlánků a celkovou reakci.

Úkol č. 2.03

Vyjádrete Nernstovy rovnice pro každý poločlánek.

Úkol č. 2.04

Vypočtete rovnovážné (elektromotorické) napětí celého článku. Co vyjadřuje znaménko vypočteného napětí (ne/samovolnost, viz 2.06)? [$E_{\text{cell}}^{\ominus} = 1.10 \text{ V}$]

Úkol č. 2.05

Jak se změní hodnota rovnovážného (elektromotorického) napětí, bude-li koncentrace měďnatých iontů 0.1 mol dm^{-3} a zinečnatých iontů 0.01 mol dm^{-3} za předpokladu ideálního chování? [$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.310 \text{ V}$; $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.819 \text{ V}$; $E_{\text{cell}} = 1.129 \text{ V}$]

Úkol č. 2.06

S využitím 2.04 vypočtete standardní reakční Gibbsovu energii $\Delta_r G^{\ominus}$.

[$\Delta_r G^{\ominus} = -212.268 \text{ kJ mol}^{-1}$]

Úkol č. 2.07

S využitím 2.06 vypočtete rovnovážnou konstantu K . [$K = 1.54 \cdot 10^{37}$]

Úkol č. 3

Elektrochemický článek je tvořen měrnou (indikační) redoxní elektrodou a srovnávací (referentní) elektrodou. Jako redoxní elektroda poslouží platinový drátek ponořený do roztoku oxidované a redukované formy redoxního systému $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Jako srovnávací pro začátek postačí SHE. Standardní redoxní potenciály jsou při teplotě $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^{\ominus} = +0.771 \text{ V}$ a $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\ominus} = 0 \text{ V}$. (Pozn. je vhodné si zapsat schéma, žádoucí zapsat reakce na obou poločláncích a příslušné Nernstovy rovnice).

Úkol č. 3.01

Jakou koncentraci železitých iontů je třeba přidat do roztoku chloridu železnatého o počáteční koncentraci 0.02 mol dm^{-3} , aby potenciál měrné elektrody (vzhledem k SHE) dosáhl hodnoty 0.890 V ? [$c_{\text{Fe}^{3+}} = 2.08 \text{ mol dm}^{-3}$]

Úkol č. 3.02

Jak se změní potenciál článku z 3.01, zaměníme-li referentní vodíkovou elektrodu za argentchloridovou, kde koncentrace chloridových aniontů je rovna 0.1 mol dm^{-3} . Standardní redoxní potenciál této elektrody je $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\ominus} = +0.222 \text{ V}$. [$E_{\text{cell}}^{\ominus} = 0.549 \text{ V}$, $E_{\text{cell}} = 0.609 \text{ V}$]

Úkol č. 3.03

Dokažte výpočtem, zda je děj z 3.02 ne/samovolný a vypočtěte rovnovážnou konstantu K . [$\Delta_r G^\ominus = -58.760 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r G^\ominus = -52.970 \text{ kJ mol}^{-1}$, $K = 1.91 \cdot 10^9$]

Úkol č. 3.04

Jak se změní potenciál článku z 3.02, zaměníme-li referentní vodíkovou elektrodu za standardní kalomelovou (SCE), kde koncentrace chloridových aniontů je rovna **0.01 mol dm⁻³**. Standardní redoxní potenciál této elektrody je $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-}^\ominus = +0.268 \text{ V}$. [$E_{\text{cell}}^\ominus = 0.503 \text{ V}$, $E_{\text{cell}} = 0.504 \text{ V}$]

Úkol č. 3.05

Dokažte výpočtem, zda je děj z 3.04 ne/samovolný a vypočtěte rovnovážnou konstantu K . [$\Delta_r G^\ominus = -97.258 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r G^\ominus = -97.064 \text{ kJ mol}^{-1}$, $K = 1.01 \cdot 10^{17}$]

Úkol č. 4

Standardní potenciály párů $E_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}}^\ominus = -0.913 \text{ V}$ a $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^\ominus = -0.744 \text{ V}$. Vypočtěte $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^\ominus$. [$E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^\ominus = -0.406 \text{ V}$]

Úkol č. 5

Jak dlouho procházel elektrolyzérem stálý elektrický proud 1.6 A, aby se na katodě vyloučily 2.0 g mědi ($M = 63.55 \text{ g mol}^{-1}$)? [$t = 3795.65 \text{ s} = 1 \text{ h } 3 \text{ min}$]

Úkol č. 6

Při cerimetrické coulometrické titraci dvojmocných iontů (Ce^{4+} anodicky generované) byl na kalibrovaném odporu 100 Ω změřen rozdíl napětí 0.503 V. Z titrační potenciometrické křivky bylo zjištěno, že bodu ekvivalence bylo dosaženo za 286 vteřin a množství látky ve vzorku činila 832.6 μg . Jaká je molární hmotnost dané látky a jakou látku by se mohlo jednat? Uvažujte jednoelektronový přenos. [$M = 55.85 \text{ g mol}^{-1}$]