

Kombinované bakalářské studium

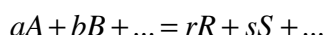
Elektrochemický článek

Jedná se o zařízení, které se skládá ze dvou elektrod (anody-oxidační a katody-redukční) navzájem elektricky spojených roztokem elektrolytu a kovovým vodičem.

Při schématickém zápisu článku se dodržují tato pravidla:

- Anoda se píše vlevo, katoda vpravo.
- Fázové rozhraní mezi elektrodou a elektrolytem se vyznačuje svislou čarou |.
- Solný můstek se vyznačuje dvěma svislými čarami ||.
- U roztoku elektrolytu zapisujeme do závorky údaje o koncentraci či aktivitě, v případě plyných elektrod údaje o parciálním tlaku.

Probíhá-li v galvanickém článku (na elektrodě) za [T,P] elektrochemická reakce



je elektromotorické napětí článku dáno **Nernstovou rovnicí**

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_R^r a_S^s \dots}{a_A^a a_B^b \dots}$$

kde E° je **standardní elektromotorické napětí** galvanického článku, z je počet vyměněných elektronů a F Faradayova konstanta. Pro standardní elektromotorické napětí článku platí vztah

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ = -RT \ln K$$

kde K je rovnovážná konstanta. Standardní elektromotorické napětí článku, který je sestaven ze dvou různých elektrod, je rovno rozdílu jejich standardních potenciálů

$$E^\circ = \varphi_{\text{red}}^\circ - \varphi_{\text{ox}}^\circ$$

kde indexem red je označena ta elektroda, která má větší redukční potenciál (v článku je umístěna vpravo a probíhá na ní redukční děj).

Standardní potenciál elektrody je definován jako standardní elektromotorické napětí elektrochemického článku, který se skládá z dané elektrody a standardní vodíkové elektrody. Standardní potenciál **vodíkové elektrody** je za všech teplot nulový.

11.1

Jogurt je připravován fermentací mléka, přičemž jedním ze vzniklých produktů je kyselina butanová ($K_d = 1,4 \cdot 10^{-4}$). Vznikne-li po fermentaci přibližně 0,05 M roztok kyseliny, vypočtete pH jogurtu. Aby jogurty nechutnaly příliš kyselé, převádí se jistým způsobem všechna kyselina na sodnou sůl. Jaké je konečné pH jogurtu?

Výsledek: (a) pH = 2,58, b) pH = 8,276)

11.2

Sůl slabé kyseliny a silné zásady ve vodném roztoku hydrolyzuje a uděluje mu zásaditou reakci. Vypočítejte pH roztoku octanu sodného o koncentraci 0,1 mol/dm³ při 25°C.

Data: $K_v = 1,27 \cdot 10^{-14}$, $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$

Výsledek: (pH = 8,83)

11.3

Vypočítejte

a) pH roztoku, který vznikl rozpuštěním 0,02 mol kyseliny borité a 0,01 mol hydroxidu draselného v 1 dm^3 vody při 20°C . Disociační konstanta kyseliny borité do prvního stupně je $K_1 = 7,3 \cdot 10^{-10}$; disociační konstanty do druhého a třetího stupně jsou řádově 10^{-12} a 10^{-14} , takže v kyselém a neutrálním prostředí není třeba s nimi počítat.

b) Ověřte tlumící účinnost tohoto roztoku při přidávku 0,01 mol silné kyseliny tak, že porovnáte výsledné pH s hodnotou pH roztoku silné kyseliny ve vodě.

Výsledek: (a) pH = 9,137, b) pH = 5,418; v čisté vodě pH = 2)

11.4

Ze zadaných dat standardních redoxních potenciálů určete standardní elektromotorické napětí článků. Napište reakci probíhající v článku a šipkou vyznačte směr samovolného děje. Která elektroda je anoda?

a) $\text{Ni}|\text{Ni}^{2+} \parallel \text{I}_2, \text{I}^-|\text{Pt}$ ($\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\circ = -0,250\text{ V}$, $\varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^\circ = 0,534\text{ V}$)

b) $\text{Ag}|\text{AgBr}|\text{Br}^- \parallel \text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}$, ($\varphi_{\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{Br}^-}^\circ = 0,0713\text{ V}$, $\varphi_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^\circ = 0,2224\text{ V}$)

Výsledek: (a) $E^\circ = 0,784\text{ V}$, niklová elektroda
b) $E^\circ = 0,1511\text{ V}$, bromidostříbrná elektroda)

11.5

Pro stanovení součinu rozpustnosti chloridu olovnatého při 25°C byl sestaven galvanický článek

$\text{Pb}|\text{PbCl}_2|\text{KCl} (a = 0,9) |\text{AgCl}|\text{Ag}$.

Jeho elektromotorické napětí při 25°C bylo 0,4895 V.

a) Napište elektrodové reakce a jim odpovídající Nernstovu rovnici.

b) Napište rovnici reakce probíhající v článku.

c) Vypočítejte součin rozpustnosti PbCl_2 .

($\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\circ = -0,126\text{ V}$, $\varphi_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^\circ = 0,2224\text{ V}$)

Výsledek: ($K_s = 1,7 \cdot 10^{-5}$)

11.6

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

$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$ $\varphi^\circ = 1,82\text{ V}$

$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$ $\varphi^\circ = 0,15\text{ V}$

Vypočítejte při dané teplotě Gibbsovu energii a rovnovážnou konstantu reakce

$2\text{Co}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = \text{Sn}^{4+} + 2\text{Co}^{2+}$

Výsledek: ($\Delta G^\circ = -322,260\text{ kJ}$, $K = 2,89 \cdot 10^{56}$)