

Úloha II.S ... elektrochemie 2 – potenciály

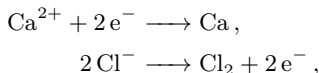
10 bodů; (chybí statistiky)

- Uřčete napětí následujících elektrochemických reakcí za standardních podmínek. Probíhá daná reakce samovolně? (2 body)
 - $\text{CaCl}_2(\text{l}) \longrightarrow \text{Ca}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$,
 - $\text{Pb}(\text{s}) + \text{PbO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
 - Pro následující elektrochemické polocely určete, která se bude redukovat a jaké bude napětí po jejich spojení. (2 body)
 - $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})|\text{Ni}(\text{s})$ a $\text{Au}^{3+}(\text{aq})|\text{Au}(\text{s})$,
 - $(\text{NO}_3)^-(\text{aq})|\text{NO}(\text{g})|\text{Pt}(\text{s})$ v kyselém roztoku a $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}|\text{Pt}$
 - Uvažujme palivový článek, kde při reakci vzniku vody $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ za standardních podmínek získáváme elektrickou energii. Určete hustotu elektrické energie vztahenou na hmotnost vodíku (v $\text{J} \cdot \text{kg}_{\text{H}_2}^{-1}$), která je uvolněna v této situaci. Určete také rovnovážnou konstantu K pro tuto reakci a diskutujte její hodnotu. (2 body)
 - Uvažujme elektrochemickou celu $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(\text{aq})||\text{Ag}^+(\text{aq})|\text{Ag}$. Počáteční koncentrace mědi v roztoku je $[\text{Cu}^{2+}] = 0,40 \text{ M}$, u stříbra je to $[\text{Ag}^+] = 0,50 \text{ M}$. Jaká je koncentrace stříbra v okamžiku, kdy je na cele napětí $0,40 \text{ V}$? (4 body)
- Speciální motivace: Takový příklad můžete dostat u zkoušky z elektrochemie v magisterském studiu na MFF. Dokážete jej vyřešit už na střední?

Jarda má velký potenciál.

Úloha 1

Podúloha 1a) Jednotlivé poloreakce jsou



kde uvažujeme volné ionty, protože chlorid vápenatý se nachází v tekutém stavu. Vápník vzniká na katodě, protože se redukuje, chlor na anodě, protože se oxiduje. Standardní redukční potenciály reakcí jsou $E_{\text{red}}(\text{cathode}) = -2,84 \text{ V}$ a $E_{\text{red}}(\text{anode}) = 1,40 \text{ V}$ ¹.

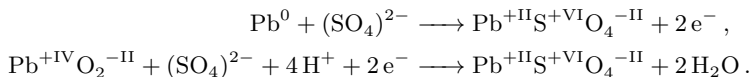
Dosadíme do vztahu ze seriálu a dostáváme

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{red}}(\text{cathode}) - E_{\text{red}}(\text{anode}) = -2,84 \text{ V} - 1,40 \text{ V} = -4,24 \text{ V}.$$

Napětí je záporné, reakce takto samovolně za standardních podmínek neprobíhá. Jedná se o elektrolytickou celu.

¹https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Electrochemistry_Tables

Podúloha 1b) S touto chemickou reakcí jsme se seznámili při řešení první seriálové úlohy. Připomeňme si obě poloreakce



První poloreakce je oxidace a probíhá na anodě, druhá je redukce na katodě. Najdeme hodnoty standardního redukčního potenciálu pro obě reakce a dostáváme $E_{\text{red}}(\text{anode}) = -0,36\text{ V}$ a $E_{\text{red}}(\text{cathode}) = 1,69\text{ V}$.

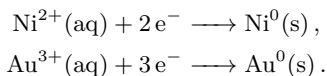
Celkové napětí na cele je proto

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{red}}(\text{cathode}) - E_{\text{red}}(\text{anode}) = 1,69\text{ V} - (-0,36\text{ V}) = 2,05\text{ V}.$$

Napětí je kladné a reakce proto probíhá samovolně. V sérii zapojených 6 takových článků nám dá přibližně 12 V a používá se například jako baterie do automobilů.

Úloha 2

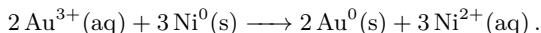
Podúloha 2a) Jednotlivé poloreakce ve formě redukci jsou



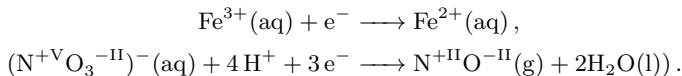
Pro nikl dostáváme standardní redukční potenciál $E_{\text{red}}^\circ(\text{Ni}^{2+} \longrightarrow \text{Ni}^0) \doteq -0,26\text{ V}$, pro zlato je to $E_{\text{red}}^\circ(\text{Au}^{3+} \longrightarrow \text{Au}^0) \doteq 1,52\text{ V}$. Vyšší hodnotu standardního redukčního potenciálu má zlato, redukuje se tedy zlato na katodě a oxiduje zinek na anodě. Celkové napětí na cele je proto

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{red}}^\circ(\text{cathode}) - E_{\text{red}}^\circ(\text{anode}) = 1,52\text{ V} - (-0,26\text{ V}) = 1,78\text{ V}.$$

Kompletní tvar reakce je



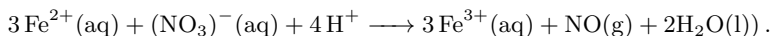
Podúloha 2b) Redukční reakce jsou



Pro železo je redukční potenciál $E_{\text{red}}^\circ(\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}) \doteq 0,77\text{ V}$, pro reakci aniontu dusičnanu $E_{\text{red}}^\circ((\text{NO}_3)^- \longrightarrow \text{NO}) \doteq 0,96\text{ V}$. Vyšší redukční potenciál má reakce s dusičnanem, proto se železo oxiduje na anodě. Napětí na cele pro samovolnou reakci pak je

$$E_{\text{cell}}^\circ = 0,96\text{ V} - (0,77\text{ V}) = 0,19\text{ V}$$

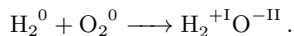
a celá reakce má tvar



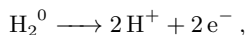
Úloha 3

V palivovém článku vzniká elektrická energie, napětí na cele by nám tedy mělo vyjít kladné. Zatím jej označme jako E_{cell} . Na jeden elektron můžeme získat práci $W = E_{\text{cell}}e$. Pro vyřešení úlohy nám teď již stačí určit E_{cell} a kolik elektronů obvodem projde, jestliže necháme zreagovat jeden kilogram vodíku.

Začneme tedy hodnotou napětí. Nejprve si napíšeme (nebalancovanou) chemickou reakci, určíme oxidační čísla a zjistíme, co se oxiduje a co redukuje

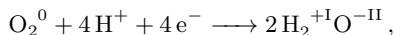


Kyslík se redukuje a vodík se oxiduje. V závislosti na typu palivového článku je více možností, jak jednotlivé poloreakce konkrétně probíhají, vždy ale musí vyjít stejné napětí na cele, protože máme stejné reaktanty a produkty. Na anodě může probíhat reakce



která má standardní redukční potenciál $E_{\text{red}}(\text{anoda}) = 0,00\text{ V}$, už z definice této stupnice.

Na katodě pak probíhá reakce



u které v tabulce zjistíme potenciál $E_{\text{red}}(\text{katoda}) = 1,23\text{ V}$. Nyní už dosadíme do naší rovnice pro výpočet napětí na cele a dostáváme

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{red}}(\text{katoda}) - E_{\text{red}}(\text{anoda}) = 1,23\text{ V}.$$

Celková elektrochemická reakce je samozřejmě



Nyní tedy můžeme přistoupit ke druhé části našeho řešení. Na jeden atom vodíku projde obvodem jeden elektron. Jestliže je uvolněná elektrická energie na jeden elektron $1,23\text{ eV}$, pak potřebujeme zjistit, kolik atomů je v jednom kilogramu vodíku. Počet molů atomů vodíku v kilogramu je

$$n = \frac{m}{M_{\text{H}}} \doteq 992\text{ mol},$$

kam jsme za molární hmotnost atomu vodíku dosadili $M_{\text{H}} = 1,00784\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Naše hledaná energie potom je

$$E_{\text{H}_2} = nN_{\text{A}}eE_{\text{cell}} = nFE_{\text{cell}} \doteq 118\text{ MJ}\cdot\text{kg}_{\text{H}_2}^{-1}.$$

Žádné jiné palivo nemá tak vysokou hmotnostní hustotu energie jako vodík.

Ve druhé části úlohy se ptáme na situaci, kdy je napětí na cele nulové, tedy kdy $Q = K$. V takovém případě se nám Nernstova rovnice redukuje na tvar

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K,$$

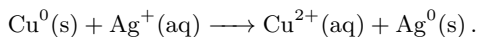
odkud

$$K = \exp\left(\frac{zF}{RT}E_{\text{cell}}^{\circ}\right) = 1,6 \cdot 10^{83}.$$

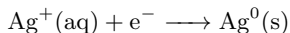
Toto číslo je extrémně vysoké a v praxi nerealizovatelné. I kdybychom uvažovali jen jednu molekulu kyslíku nebo vodíku jako reaktant, muselo by na ni připadat asi tolik molekul vody, kolik je atomů v celém viditelném vesmíru. Hodnota se výrazně liší podle toho, s jakou přesností dosazujeme veličiny v exponentu.

Úloha 4

Uvažujme směr reakce

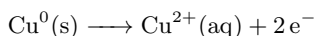


V tomto směru se měď oxiduje a stříbro redukuje. Pro reakci



je standardní redukční potenciál $E_{\text{red}}^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Ag}^0) = 0,80 \text{ V}$ a tato reakce by probíhala na katodě.

Na anodě by se pak v reakci



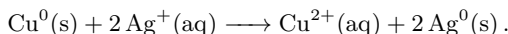
oxidovala měď, pro tuto reakci je standardní redukční potenciál $E_{\text{red}}^\circ(\text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}^0) = 0,34 \text{ V}$. Reakce s vyšším redukčním potenciálem probíhá jako redukce, tedy stříbro se opravdu redukuje a měď oxiduje. Napětí na cele je pak

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{red}}^\circ(\text{cathode}) - E_{\text{red}}^\circ(\text{anode}) = 0,80 \text{ V} - 0,34 = 0,46 \text{ V}.$$

Nyní musíme z Nernstovy rovnice stanovit Q v okamžiku, kdy je napětí na cele $E_{\text{cell}} = 0,40 \text{ V}$. Dostáváme

$$Q = \exp\left(\frac{zF}{RT}(E_{\text{cell}}^\circ - E_{\text{cell}})\right) \doteq 107.$$

Následně musíme vyjádřit Q v závislosti na koncentracích jednotlivých reaktantů a produktů. K tomu musíme vybalancovat celou rovnici, a to na tvar



Pak Q najdeme jako

$$Q = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}.$$

Koncentrace reaktantů a produktů v pevném skupenství je podle naší konvence číselně vždy rovna 1, takže je v předchozí rovnici nemusíme uvažovat. Pořád však máme dvě neznáme koncentrace. Platí ale

$$[\text{Ag}^+] + 2 [\text{Cu}^{2+}] = [\text{Ag}^+]_0 + 2 [\text{Cu}^{2+}]_0,$$

kde dolní index $_0$ značí počáteční koncentrace zadané v zadání. Na každý uvolněný atom mědi se adsorbují 2 atomy stříbra. Koncentrace jsou tak pevně svázané vůči počáteční podmínce podle vztahu výše.

Dosadíme za koncentraci mědi do rovnice s Q a dostáváme rovnici

$$Q = \frac{[\text{Ag}^+]_0 + 2 [\text{Cu}^+]_0 - [\text{Ag}^+]}{2 [\text{Ag}^+]^2}.$$

Tuto kvadratickou rovnici pro $[\text{Ag}^+]$ upravíme a řešíme

$$2Q [\text{Ag}^+]^2 + [\text{Ag}^+] - ([\text{Ag}^+]_0 + 2 [\text{Cu}^+]_0) = 0,$$
$$[\text{Ag}^+] = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8Q ([\text{Ag}^+]_0 + 2 [\text{Cu}^+]_0)}}{4Q} \doteq 0,076 \text{ M},$$

kde jsme znaménko + zvolili tak, aby nebyla koncentrace atomů stříbra záporná. Výsledný vztah není v pořádku rozměrově, ale s tím jsme se smířili už v okamžiku, kdy jsme za koncentrace elektrod dosadili číselně jedničku, namísto abychom s nimi počítali obecně až do konce.

Jaroslav Herman
jardah@fykos.cz

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením propagace a mediální komunikace MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků. Realizace projektu byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported.
Pro zobrazení kopie této licence navštivte <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.