

Galvánelemek

F26. Tételezzük fel, hogy egy 1,00 V cellapotenciálú galvánelemben 0,100 mol A anyag alakul át 0,100 mol B -vé egyelektronos folyamatban. Milyen magasra lehetne emelni egy 100 kg tömegű embert egy olyan szerkezettel, amelyet ez az elem működtet, feltételezve hogy az elemben lejátszódó folyamat maximális hasznos munkája 100 %-osan átalakítható?

$$n_{e^-} = 0,1 \text{ mol}$$

$$\text{Ennek a töltése: } 0,1 \cdot 96485 = 9648,5 \text{ C} = Q$$

$$W_{\text{elektronos}} = U \cdot Q = 9648,5 \text{ J}$$

↑
feszültség: 1,0 V

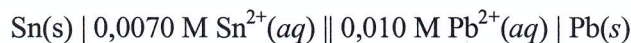
$$W_{\text{emelés}} = m \cdot g \cdot h$$

↑
gravitációs gyorsulás: $9,81 \text{ m/s}^2$

$$9648,5 \text{ J} = 100 \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 \cdot h(\text{m})$$

$$\underline{h = 9,8354 \text{ m}}$$

F27. Számolja ki az



összetételű galvánelem cellapotenciálját 25,0 °C-ra. $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$.

$$\begin{aligned} E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} &= -0,14 + \frac{0,05916}{2} \lg [\text{Sn}^{2+}] = \\ &= -0,14 + \frac{0,05916}{2} \lg 0,0070 = -0,204 \text{ V} \end{aligned}$$

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 + \frac{0,05916}{2} \lg 0,010 = -0,189 \text{ V}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = \underline{\underline{0,015 \text{ V}}}$$

Nincs semmi adatunk ahhoz, hogy artimitási együtthatót számoljunk (pl. nem tudjuk, hogy milyen arányok vannak az oldatokban), ezért a Nernst-egyenletbe koncentrációkat must artimitási helyett.

$$25^\circ\text{C} : T = 298,15 \text{ K}$$

$$R = 8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$F = 96485 \text{ C/mol}$$

$$\frac{\ln(10) \cdot R \cdot T}{F} \approx 0,05916$$

De ez a Nernst-egyenletben szereplő állandó függ a hőmérséklettől!

F28. Mennyi a közepes ionaktivitási együttható ólom(II)-nitrát $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ -es vizes oldatában, ha az abba helyezett fém ólom $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ -on $-0,158 \text{ V}$ elektródpotenciálú? $E^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,130 \text{ V}$.

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\ominus + \frac{0,05916}{2} \cdot \lg \frac{a_{\text{Pb}^{2+}}}{a_{\text{Pb}(s)}}$$

$$-0,158 = -0,130 + \frac{0,05916}{2} \cdot \lg a_{\text{Pb}^{2+}}$$

$a_{\text{X}(s)}$ oldatfázisban mindig 1.

$$a_{\text{Pb}^{2+}} = 0,1131$$

$$a_{\text{Pb}^{2+}} = \gamma_{\pm} \cdot c_{\text{Pb}^{2+}}$$

$$\gamma_{\pm} = \frac{a}{c} = \underline{\underline{0,2262}}$$

γ_{\pm} lehet például nemi az aktivitási
koeficiens értékét.

F29. Az



összeállítású galvánelem cellapotenciálja 20,0 °C-on 0,2848 V. A jobb oldali oldatban $\gamma_{\pm} = 0,896$. Számítsa ki az $\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ reakció egyensúlyi állandóját.

20 °C : A Nernst-egyenletben szereplő állandó:

$$\frac{\ln(10) \cdot 8,314 \cdot 293,15}{96485} = 0,05817$$

$$E_{\text{jobb}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} + \frac{0,05817}{1} \lg(0,01 \cdot 0,896)$$

$$E_{\text{bal}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} + \frac{0,05817}{1} \lg a_{\text{Ag}^+}^{\text{bal}}$$

$$0,05817 \cdot \lg(0,00896) - 0,05817 \cdot \lg a_{\text{Ag}^+}^{\text{bal}} = 0,2848$$

$$a_{\text{Ag}^+} = 1,13845 \cdot 10^{-7}$$

Ez elég kis adat, így $\gamma_{\pm} \approx 1,0$

$$c_{\text{Ag}^+} = [\text{Ag}^+] \approx 1,13845 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{NH}_3] = 0,10 - (2 \cdot 0,010) = 0,080 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,010 \text{ mol/dm}^3$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2} = \underline{\underline{1,372 \cdot 10^7}}$$

Feltételezhetjük, hogy $\gamma_{\pm}(\text{Ag}^+) = \gamma_{\pm}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)$, és így a koncentrációkkal és az aktivitásokkal felírt állandó megegyezik.

β_2 : (lúttó) stabilitási konstans

F31. 25,0 °C-on az

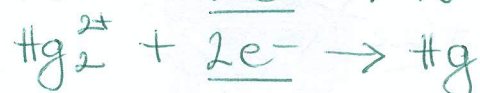


összeállítású galvánelem cellapotenciálja 0,9647 V. A cellapotenciál hőmérsékleti koefficiense $1,74 \cdot 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$. Mi az áramtermelő folyamat, és mekkora az áramtermelő folyamat reakcióhője, valamint szabadentalpia-változása?

A galvánelemben végbemenő reakció:



$z = 2$ Ez akkor látható, ha felírjuk a félreakciókat:



$$\begin{aligned} \Delta G^\ominus &= -z \cdot F \cdot E^\ominus = -2 \cdot 96485 \cdot 0,9647 = 1,86158 \cdot 10^5 \text{ J/mol} \\ &= \underline{\underline{186,158 \text{ kJ/mol}}} \end{aligned}$$

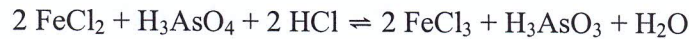
$$\left(\frac{\partial \Delta G^\ominus}{\partial T} \right)_p = -\Delta S^\ominus$$

$$\left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \right)_p = 1,74 \cdot 10^{-4} \text{ V/K} = \frac{\Delta S^\ominus}{z \cdot F}$$

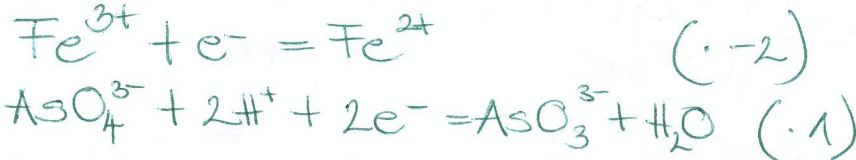
$$\underline{\underline{\Delta S^\ominus = 33,57678 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}}}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\ominus &= \Delta G^\ominus + T \cdot \Delta S^\ominus = -1,76147 \cdot 10^5 \text{ J/mol} = \\ &= \underline{\underline{-176,147 \text{ kJ/mol}}} \end{aligned}$$

F32. Számítsuk ki a



reakció 20,0 °C-ra vonatkozó egyensúlyi állandóját. A standard redoxipotenciálok a következők: $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,772 \text{ V}$, az $\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$ elektród-folyamatra pedig $E^\ominus(\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}) = 0,630 \text{ V}$.



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,772 + \frac{0,05817}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

← arzenát

$$E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = 0,63 + \frac{0,05817}{2} \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}][\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{3-}]}$$

← arzenit

A teljes egyensúlyi reakció:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{AsO}_3^{3-}]}{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{AsO}_4^{3-}] [\text{H}^+]^2}$$

Ugyanannyi egyensúly van, tehát $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}$

$$0,772 + \frac{0,05817}{2} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2} = 0,63 + \frac{0,05817}{2} \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}][\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{3-}]}$$

$$\frac{0,05817}{2} \lg K = 0,63 - 0,772$$

$$\lg K = \frac{(0,63 - 0,772) \cdot 2}{0,05817} = -4,8822$$

$$\underline{\underline{K = 1,3114 \cdot 10^{-5}}}$$

F33. Számítsuk ki a



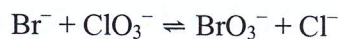
reakció 25 °C-ra vonatkozó egyensúlyi állandóját. $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$,
 $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,17 \text{ V}$.

$$\lg K = \frac{(0,77 - 0,17) \cdot 1}{0,05916} = 10,142$$

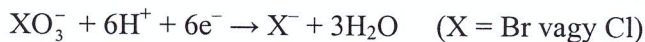
A zaidjében lévő két E^\ominus közül azt írjuk eredeti eldjéllé, amelyik az egyensúlyban ox. \rightleftharpoons red, somendben kerepel (azaz ahogy a félreakciót felírjuk), és azt ellentétes eldjéllé, amelyik az egyensúlyban red. \rightleftharpoons ox. somendben kerepel (azaz pont fordítva, mint ahogy a félreakciót felírjuk).

$$\underline{\underline{K = 1,387 \cdot 10^{10}}}$$

F34. Számítsuk ki a



reakció 25,0 °C-ra vonatkozó egyensúlyi állandóját, ha ismert, hogy a

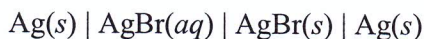
elektrodfolyamatokra $E^\ominus(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = 1,42 \text{ V}$ és $E^\ominus(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) = 1,47 \text{ V}$.

$$\lg K = \frac{(1,47 - 1,42) \cdot 6}{0,05916} = 5,071$$

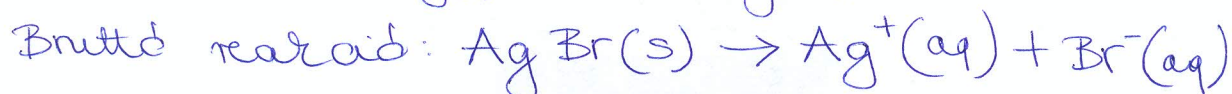
$$\underline{\underline{K = 1,1776 \cdot 10^5}}$$

A félreakciókban ugyan szerepel a H^+ -ion, de a H^+/e^- arány ugyanaz mindkét félreakciónál, tehát az egyensúly felállításánál a H^+ -ionok kiesnek.

F35. Az AgBr oldhatósága 25 °C-on $2,6 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Mennyi a telített oldatot tartalmazó



galvánelem árammentes (terheletlen) cellapotenciálja, és mennyi a standard cellapotenciál?



Bruttó reakció = jobb - bal oldali reakció

a) Mivel a galvánelem maga az oldódási egyensúly, és telített oldatban nincs további oldódás (maximális mértékig)

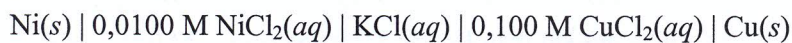
$E = 0 \text{ V}$ a terheletlen cellapotenciál.

$$b) K_{\text{sol}} = S^2 = (2,6 \cdot 10^{-6})^2 = 6,76 \cdot 10^{-12}$$

$$\lg K_{\text{sol}} = \frac{E_{\text{cell}} \cdot 1}{0,05916}$$

$$\underline{\underline{E_{\text{cell}} = -0,6608 \text{ V}}}$$

F36. A $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú CuCl_2 -oldat közepes aktivitási együtthatója $0,518$, a $0,0100 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú NiCl_2 -oldaté pedig $0,753$. Számítsuk ki a megadott koncentrációjú réz-nikkel elem elektromotoros erejét $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$ -on.



A Ni- és a Cu-elektrod standard elektródpotenciálja rendre $-0,23 \text{ V}$ és $+0,35 \text{ V}$.

$$\begin{aligned} \text{jobb oldal: } E_{\text{jobb}} &= 0,35 + \frac{0,05917}{2} \lg(0,100 \cdot 0,518) = \\ &= 0,313 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{bal oldal: } E_{\text{bal}} &= -0,23 + \frac{0,05917}{2} \lg(0,0100 \cdot 0,753) = \\ &= -0,292 \text{ V} \end{aligned}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{jobb}} - E_{\text{bal}} = \underline{\underline{0,605 \text{ V}}}$$

Megjegyzés: a végeredményt itt csak két tizedesig lenne indokolt megadni, mivel az E° értéket is csak ilyen pontosan tudjuk.

F37. Számítsuk ki a következő két lánc elektromotoros erejét 20 °C-on:

- a. $\text{H}_2(\text{g}) \mid a = 0,010 \text{ NaOH}(\text{aq}) \parallel 0,010 \text{ M NaCl}(\text{aq}) \mid \text{H}_2(\text{g})$
 b. $\text{H}_2(\text{g}) \mid a = 0,010 \text{ HCl}(\text{aq}) \parallel 0,010 \text{ M NaCl}(\text{aq}) \mid \text{H}_2(\text{g})$

A diffúziós potenciálokat nem kell figyelembe venni. 20,0 °C-on $K_w = 6,8 \cdot 10^{-15}$.

a) bal oldal: $a(\text{H}^+)_{\text{bal}} = \frac{6,8 \cdot 10^{-15}}{0,01} = 6,8 \cdot 10^{-13}$

jobb oldal: $a(\text{H}^+)_{\text{jobb}} = \sqrt{6,8 \cdot 10^{-15}} = 8,246 \cdot 10^{-8}$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{jobb}} - E_{\text{bal}} = 0,05817 \lg \frac{a(\text{H}^+)_{\text{jobb}}}{a(\text{H}^+)_{\text{bal}}} =$$

$$= 0,05817 \lg \frac{8,246 \cdot 10^{-8}}{6,8 \cdot 10^{-13}} = \underline{\underline{0,2957 \text{ V}}}$$

b) bal oldal: $a(\text{H}^+)_{\text{bal}} = 0,01$

jobb oldal: $a(\text{H}^+)_{\text{jobb}} = 8,246 \cdot 10^{-8}$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{jobb}} - E_{\text{bal}} = 0,05817 \lg \frac{8,246 \cdot 10^{-8}}{0,01} = \underline{\underline{-0,2957 \text{ V}}}$$

F38. A



elem elektromotoros ereje 20 °C-on 38 mV. Számítsuk ki a 0,10 mol dm⁻³ oldat közepes aktivitási együtthatóját. A bal oldali oldatban $\gamma_{\pm} = 0,70$.

$$E_{\text{jobb}} = E^{\ominus} + \frac{0,05817}{2} \lg(0,1 \cdot \gamma_{\pm})$$

$$E_{\text{bal}} = E^{\ominus} + \frac{0,05817}{2} \lg(0,001 \cdot 0,70)$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{jobb}} - E_{\text{bal}}$$

$$0,038 = \frac{0,05817}{2} \lg \frac{0,1 \cdot \gamma_{\pm}}{0,001 \cdot 0,70}$$

$$\underline{\underline{\gamma_{\pm} = 0,1418}}$$

F39. Számítsuk ki a $0,010 \text{ mol dm}^{-3}$ -es HCl-oldat közepes aktivitási együtthatóját, ha a

(-) $\text{H}_2(\text{g}) \mid \text{Pt}(\text{s}) \mid 0,010 \text{ M HCl}(\text{aq}) \mid \text{KCl}(\text{aq}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{aq}), a = 0,010 \text{ KCl}(\text{aq}) \mid \text{Hg}(\text{+})$
 elem elektromotoros ereje $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ -on $0,399 \text{ V}$ és $E^\ominus(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 0,27 \text{ V}$.

szabályos feladat

$$E_{\text{jobb}} = E^\ominus(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 0,27 \text{ V}$$

$$E_{\text{bal}} = 0 + \frac{0,05916}{1} \lg(0,01 \cdot \gamma_{\pm})$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{jobb}} - E_{\text{bal}}$$

$$0,399 = 0,27 - 0,05916 \lg(0,01 \cdot \gamma_{\pm})$$

$$\underline{\underline{\gamma_{\pm} = 0,660}}$$

F40. A



elem elektromotoros ereje $20,0^\circ\text{C}$ -on $0,588 \text{ V}$. Mekkora a víz ionszorzata, ha a sósavoldat közepes aktivitási együtthatója $0,904$, a NaOH-oldaté pedig $0,905$?

$$K_w = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-)$$

Fordítva van felírva a cella!

(+) katód anód (-). Ezért negatív az e.m.e.

$$E_{\text{jobb}} = E^\ominus + \frac{0,05817}{1} \lg \frac{K_w}{0,01 \cdot 0,905}$$

$$E_{\text{bal}} = E^\ominus + \frac{0,05817}{1} \lg(0,01 \cdot 0,904)$$

$$-0,588 = E_{\text{jobb}} - E_{\text{bal}} = 0,05817 \lg \frac{K_w}{0,01 \cdot 0,905 \cdot 0,01 \cdot 0,904}$$

$$\underline{\underline{K_w = 6,37 \cdot 10^{-15}}}$$

$$\underline{\underline{\text{p}K_w = 14,196}}$$

F41. A

katód

(+) $\text{H}_2(\text{Pt}) \mid \text{pH} = 3,41$ pufferoldat \parallel ismeretlen pH-jú oldat $\mid (\text{Pt})\text{H}_2$ (-)

anód

elem elektromotoros ereje 20°C -on $0,084\text{ V}$. Mekkora az ismeretlen pH?

Csár a cella van fordítva felírva,
az E_{cell} már pozitív, tehát $E_{\text{cell}} =$

$$= E_{\text{katód}} - E_{\text{anód}} = E_{\text{bal}} - E_{\text{jobb}}!$$

$$E = E^\ominus + \frac{0,05817}{1} \lg a(\text{H}^+) = 0 - 0,05817 \text{ pH}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{bal}} - E_{\text{jobb}} \text{ (fordítva!)}$$

$$0,084 = -0,05817 (3,41 - \text{pH ismeretlen})$$

$$\underline{\underline{\text{pH ismeretlen} = 4,854}}$$

F42. Mekkora az ezüst-klorid oldhatósága $0,0100 \text{ mol dm}^{-3}$ kálium-klorid-oldatban $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$ -on, ha a



elem elektromotoros ereje $0,336 \text{ V}$? A bal- és a jobboldali oldat közepes aktivitási együtthatója rendre $0,902$ és $0,896$.

$$E_{\text{jobb}} = E^\ominus + 0,05817 \lg (0,01 \cdot 0,896)$$

$$E_{\text{bal}} = E^\ominus + 0,05817 \lg \frac{K_{\text{sol}}}{0,01 \cdot 0,902}$$

$$0,336 = 0,05817 \lg \frac{0,01 \cdot 0,896 \cdot 0,01 \cdot 0,902}{K_{\text{sol}}}$$

$$K_{\text{sol}} = 1,352 \cdot 10^{-10}$$

$$a(\text{s}) = \frac{K_{\text{sol}}}{0,01 \cdot 0,902} = 1,50 \cdot 10^{-8}$$

$$a = \gamma_{\pm} \cdot c \rightarrow c = \frac{a(\text{s})}{\gamma_{\pm}} = \underline{\underline{1,662 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3}}$$

F43. Két hidrogénelektrodot $20,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on ugyanabba az oldatba merítünk. Az egyik elektródon a hidrogén nyomása 760 torr , a másikon pedig 360 torr . Számítsuk ki a galvánelem elektromotoros erejét.



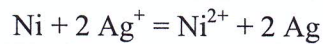
$$E_1 = E^{\ominus} + 0,05817 \lg \frac{a(\text{H}^+)}{\sqrt{760/760}} \quad (-) \text{ anód}$$

$$E_2 = E^{\ominus} + 0,05817 \lg \frac{a(\text{H}^+)}{\sqrt{360/760}} \quad (+) \text{ katód}$$

$$E_2 - E_1 = 0,05817 \lg \sqrt{\frac{760}{360}} = \underline{\underline{0,00944\text{ V}}}$$

Igy pozitív elektromotoros erőt kaptunk, tehát jól adtuk meg, hogy melyik nyomású az anód, illetve a katód.

F44. Számítsuk ki a



reakció hasznos munkáját 25 °C-on, ha a vizsgált galvánelem elsőfajú fémelektrodokból áll, ezekben pedig $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ ezüstó-oldatot ($\gamma_{\pm} = 0,717$) és $0,00500 \text{ mol dm}^{-3}$ nikkelsó-oldatot ($\gamma_{\pm} = 0,805$) alkalmazunk. $E^{\circ}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,81 \text{ V}$.

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,81 + \frac{0,05916}{1} \lg(0,1 \cdot 0,717) = 0,7423 \text{ V}$$

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23 + \frac{0,05916}{2} \lg(0,005 \cdot 0,805) = -0,3009 \text{ V}$$

$$E_{\text{cell}} = 0,7423 \text{ V} - (-0,3009 \text{ V}) = 1,0432 \text{ V}$$

$$z = 2$$

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= -z \cdot F \cdot E_{\text{cell}} = 201306 \cdot 10^5 \text{ J/mol} = \\ &= \underline{\underline{201,306 \text{ kJ/mol}}} \end{aligned}$$

F45. Egy galváncella felépítése a következő:



A standard elektródpotenciálok 25,0 °C-on: $E^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -403 \text{ mV}$ és $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 337 \text{ mV}$.

- Milyen reakció játszódik le a galváncellában?
- Mekkora a cellareakció $\Delta_r G^\ominus$ standard reakció-szabaddentalpiája?
- Mennyi a galvánelemben lejátszódó kémiai reakció egyensúlyi állandója 25 °C-on?
- Mekkora aktivitású kadmium-szulfát-oldatot kell alkalmazni a galvánelemben ahhoz, hogy a cellapotenciál 0,784 V legyen 25 °C-on, ha tudjuk, hogy a réz-szulfát-oldat koncentrációja $0,080 \text{ mol dm}^{-3}$, aktivitási együtthatója pedig 0,79?
- Ha a fenti galvánelemben a Cd^{2+} -ionok aktivitását komplexképző hozzáadásával tizedére csökkentjük, akkor mennyivel változik a cellapotenciál értéke 25 °C-on?



b) $E^\ominus = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = \underline{\underline{0,740 \text{ V}}}$

$\Delta_r G^\ominus = -zFE^\ominus = \underline{\underline{-142,8 \text{ kJ/mol}}}$ (F/mol-ean jön ki, de itt lehet váltani.)

c) $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$

$\ln K = 57,636$

$K = \underline{\underline{1,074 \cdot 10^{25}}}$

d) $E_{\text{zorr}} = 0,337 + \frac{0,05916}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} =$

$= 0,337 + \frac{0,05916}{2} \lg(0,08 \cdot 0,79) = 0,3015 \text{ V}$

$E_{\text{bal}} = -0,403 + \frac{0,05916}{2} \lg a_{\text{Cd}^{2+}}$

$0,784 = 0,3015 + 0,403 - \frac{0,05916}{2} \lg a_{\text{Cd}^{2+}}$

$\underline{\underline{a_{\text{Cd}^{2+}} = 2,057 \cdot 10^{-3}}}$

e) $E_{\text{bal}} = -0,403 + \frac{0,05916}{2} \lg(2,057 \cdot 10^{-4}) = -0,51205 \text{ V}$

$E_{\text{cell}} = E_{\text{zorr}} - E_{\text{bal}} = 0,8136 \text{ V}$

$\Delta E_{\text{cell}} = 0,8136 \text{ V} - 0,784 \text{ V} = \underline{\underline{0,0296 \text{ V}}}$

(azaz a változás $\frac{0,05916}{2}$ mivel az aktivitásban pontosan 1 nagyságrendnyi változás volt (1/10-ére csökkent $a_{\text{Cd}^{2+}}$))

F46. Az Ag/AgCl másodfajú elektród standard elektródpotenciálját ($\bar{E}^\ominus = E^\ominus / V$) egy bizonyos hőmérséklettartományban ($\bar{\theta} = \theta / ^\circ\text{C}$) a következő egyenlet írja le:

$$\bar{E}^\ominus = 0,23659 - 4,8564 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{\theta} - 3,4105 \cdot 10^{-6} \cdot \bar{\theta}^2 + 5,869 \cdot 10^{-9} \cdot \bar{\theta}^3$$

Számítsuk ki az



reakció standard reakció-szabadentalpiáját, entrópiáját és entalpiáját, valamint a $\text{Cl}^-(aq)$ standard képződési szabadentalpiáját 298 K-en. Az $\text{AgCl}(s)$ standard képződési szabadentalpiája: $-109,79 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$\Delta G^\ominus = -z \cdot F \cdot E^\ominus$$

$$\text{Ha } \theta = 25^\circ\text{C}:$$

$$\begin{aligned} E^\ominus &= 0,23659 - 4,8564 \cdot 10^{-4} \cdot 25 - 3,4105 \cdot 10^{-6} \cdot 25^2 + 5,869 \cdot 10^{-9} \cdot 25^3 \\ &= 0,222409 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\Delta G^\ominus = -z F E^\ominus = -1 \cdot 96485 \cdot 0,2224 = -21,45854 \text{ kJ/mol}$$

(Eredetileg J/mol-ban kapjuk, csak átváltan.)

$$\Delta_f G^\ominus(\text{Cl}^-) = \Delta G^\ominus + \Delta_f G^\ominus(\text{AgCl}, s) = \underline{\underline{-131,24854 \text{ kJ/mol}}}$$

(mivel $\Delta_f G^\ominus(\text{H}_2) = 0$ és $\Delta_f G^\ominus(\text{H}^+) = 0 \text{ kJ/mol}$)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \right)_p &= \frac{\Delta S^\ominus}{z F} = -4,8564 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 3,4105 \cdot 10^{-6} \cdot 25 + 3 \cdot 5,869 \cdot 10^{-9} \cdot 25^2 \\ &= -6,4566 \cdot 10^{-4} \text{ V/K} \end{aligned}$$

$$\Delta S^\ominus = z \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \right)_p = -62,2966 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T \cdot \Delta S^\ominus$$

↓

$$\Delta H^\ominus = \Delta G^\ominus + T \cdot \Delta S^\ominus = \underline{\underline{-40,032 \text{ kJ/mol}}}$$

(Eredetileg a J/mol, illetve J/(mol·K) és K kerekített a számolásnál, és csak a végén váltottam át az eredményt kJ/mol-ra.)

F47. Számítsuk ki az elsőfajú Al^{3+}/Al fémelektrod standard elektródpotenciálját $25,0^\circ\text{C}$ -on a következő adatokból:

$$S_m^\ominus(\text{Al}^{3+}, \text{aq}) = -318,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

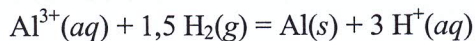
$$\Delta_f H^\ominus(\text{Al}^{3+}, \text{aq}) = -528,5 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$S_m^\ominus(\text{Al}, \text{s}) = 28,24 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

$$S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) = 130,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

$$S_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = 0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Mivel a standardpotenciált a standard hidrogénelektrodéhoz viszonyítjuk, vizsgáljuk az



reakciót.

Stabil elemekre $\Delta_f S^\ominus = 0 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} \rightarrow \Delta_f S^\ominus(\text{Al}, \text{s}) = 0$
 $\Delta_f S^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) = 0$

$$\Delta_f S^\ominus(\text{H}^+) = S_m^\ominus(\text{H}^+) - S_m^\ominus(\text{H}_2)/2 = -65,35 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta_f S^\ominus(\text{Al}^{3+}) = S_m^\ominus(\text{Al}^{3+}) - S_m^\ominus(\text{Al}) = -346,24 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T \cdot \Delta S^\ominus$$

$$T = 298,15 \text{ K}$$

$$\Delta_f G^\ominus(\text{Al}^{3+}) = \left[-528500 + (298,15 \cdot 346,24) \right] / 1000 = -425,268 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f G^\ominus(\text{Al}) = \left[0 - (298,15 \cdot 0) \right] / 1000 = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f G^\ominus(\text{H}_2) = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f G^\ominus(\text{H}^+) = \left[0 + (298,15 \cdot 65,35) \right] / 1000 = 19,4841 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\ominus = \Delta_f G^\ominus(\text{Al}) + 3 \Delta_f G^\ominus(\text{H}^+) - 1,5 \cdot \Delta_f G^\ominus(\text{H}_2) - \Delta_f G^\ominus(\text{Al}^{3+}) =$$

$$= +483,72085 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\ominus = -z \cdot F \cdot E^\ominus$$

$$F^\ominus = -\frac{\Delta G^\ominus}{z \cdot F} = -\frac{483720,85}{3 \cdot 96485} = \underline{\underline{-1,6711 \text{ V}}}$$

F48. A szabadentalpia állapotfüggvény sajátosságát felhasználva határozzuk meg az $E^\ominus(\text{Cu}^+/\text{Cu})$ standard potenciált az $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ és $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}$ ismeretében.

$$\Delta G^\ominus = -z \cdot F \cdot E^\ominus$$

$$\Delta G^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + \Delta G^\ominus(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = \Delta G^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

$$E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) + E^\ominus(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 2 \cdot E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

$$0,16 + E^\ominus(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 2 \cdot 0,34$$

$$E^\ominus(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = \underline{\underline{0,52 \text{ V}}}$$

Önellenőrző (igaz/hamis) tesztkérdések

- T11. Galvánelem cellareakciója csak protonátmenettel járó reakció lehet. **+**
- T12. A Daniell-elem elektrolitja H_2SO_4 -oldat. **+**
- T13. $\Delta_r G^\ominus = -z \cdot F \cdot E^\ominus$, ahol a bal oldalon a cellareakció reakció-szabadsentalpiája áll, z a cellareakcióban átment elektronok száma, F a Faraday-állandó, E^\ominus pedig a galvánelem árammentes cellapotenciálja (a diffúziós potenciáltól eltekintünk). **I**
- T14. A galvánelem *katódja* az elem pozitív sarka, itt redukció játszódik le. **I**
- T15. Elektronfelvétel: oxidáció; elektronleadás: redukció. **+** (fordítva!)
- T16. A magasabb redoxipotenciálú rendszer oxidálja az alacsonyabb redoxipotenciálút. **I**
- T17. A cellareakció csak exoterm lehet, különben nem végezhetne elektromos munkát a galvánelem. **+** (ΔG negatív, de ΔH -ról nem tudunk semmit.)
- T18. A standard hidrogénelektrod potenciálja megállapodás szerint 1,00 V. **+** (0V)
- T19. Az elsőfajú cinkelektrod potenciálja $E = E^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Zn}^{2+})$, ahol $a(\text{Zn}^{2+})$ a Zn^{2+} -ion aktivitása, E^\ominus a standard elektródpotenciál, zF pedig az átment töltés (abszolút értékben) a cellareakció lejátszódása során. **I**
- T20. A „0,10 M kalomelektrodban” a kalomel koncentrációja $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$. **+**
($0,10 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl}$, telített Hg_2Cl_2)