

Számolási gyakorlatok haladóknak

1. Az elektródpotenciál koncentrációfüggése

Ahogy arról már a csütörtöki „Discord-os órán” beszéltünk az elektródpotenciál értéke függ:

- az anyagi minőségtől
- a hőmérséklettől, a nyomástól (gázelektrodoknál)
- *a koncentrációtól(!)*

Az elektródpotenciál koncentrációfüggését az ún. *Nernst-egyenlet* írja le!

$$E = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln c = E^{\circ} + \frac{0,0592}{z} \cdot \lg c$$

ahol

$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ $F = 96500 \text{ C}$
 $z = \text{az ion töltése}$

1. Számítsuk ki annak a $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ és $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ elektródból álló galvánelemnek az elektromotoros erejét, amelyek
 - a. elektrolitjai $1,00\text{-}1,00 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ fémiont tartalmaznak.
 - b. az egyik,
 - c. a másik,
 - d. mindkét standard elektród elektrolitját tízszeresére hígítjuk. (V. 750. A)

Szükséges standard elektródpotenciálok: $\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,44 \text{ V}$ $\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ V}$ (Függvénytáblában is megnézhető.)

Megoldások: a: 0,32 V b: 0,2905V c: 0,3495V d. 0,32V

2. Ólom(II)-hidroxid-csapadék feletti telített oldatba merülő ólomelektrod potenciálja $-0,255 \text{ V}$. Számítsuk ki az oldat pH-ját és az ólom(II)-hidroxid oldhatósági szorzatát! (Az ólomelektrod standard elektródpotenciálja: $\varepsilon_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} = -0,13 \text{ V}$) (752./A)

Megoldások: pH = 10,06 $L = 7,76 \cdot 10^{-13}$

3. Mekkora a triklór-ecetsav ($\text{CCl}_3 - \text{COOH}$) savi disszociációs egyensúlyi állandója (K_s) és a disszociációfoka (α) abban a $c = 0,300 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ -es oldatban, melybe platinaelektrodot mártva és a standard hidrogénelektroddal galvánelemmé kapcsolva, az elektromotoros erő $E_{\text{ME}} = 72 \text{ mV} = 0,072 \text{ V}$ (A standard hidrogénelektrod elektródpotenciálja: $\varepsilon_{\text{H}^+ / \frac{1}{2}\text{H}_2}^{\circ} = -0,00 \text{ V}$) (572.B)

Megoldások: $K_s = 1,5 \cdot 10^{-2}$ $\alpha = 0,2$

2. Koncentrációs elemek

Koncentrációs elemeknek nevezzük azokat a galvánelemeket, amelyek elektródjainak anyagi minősége azonos, de a két elektrolitoldat koncentrációja különbözik.

4. Két standardállapotú ezüstelektrodot galvánelemmé kapcsolunk össze. A standard ezüstelektrod elektródpotenciálja: $\varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = +0,8 \text{ V}$
- Mekkora ennek a galvánelemnek az elektromotoros ereje?
 - Állapítsuk meg az elektródfolyamatokat és az elektromotoros erőt, ha az egyik elektrolitot változatlanul hagyjuk, a másik oldatot pedig a százszorosára hígítjuk! (756.)

Megoldások: a. $E_{\text{ME}} = 0,00 \text{ V}$ b. $E_{\text{ME}} = 0,118 \text{ V}$

5. Galvánelemet állítunk össze, melynek mindkét elektródja hidrogénelektrod, az egyik elektrolit 7,00-es pH-jú pufferoldat, a másik $1,00 \text{ mol/dm}^3$ -es ecetsavoldat. ($K_s = 1,8 \cdot 10^{-5}$) Állapítsuk meg a pólusokat és számítsuk ki az elektromotoros erőt!(757.A)

Megoldás: $E_{\text{ME}} = 0,273 \text{ V}$

Segítség:

1.

- Írd fel a galvánelem celladiagrammját:

\ominus	anód	$\text{Zn}_{(\text{sz})}$		$\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$		$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$		$\text{Fe}_{(\text{sz})}$	\oplus	katód
	ox.			1 mol/dm^3		1 mol/dm^3				red.
- Az a) rész kiszámításához elég egy egyszerű kivonás: $E_{\text{ME}} = \varepsilon_{\text{katód}} - \varepsilon_{\text{anód}}$
- A Nernst-egyenlet segítségével számítsd ki, hogyan változik az egyik, ill. a másik elektród elektródpotenciálja, ha a tízszeresére hígítjuk az oldatot (azaz a koncentráció az egytizedére csökken) pl: Ha $c_{\text{Fe}^{2+}} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ $\varepsilon = -0,4695 \text{ V}$
- Utána ezeket a kiszámított elektródpotenciál értékeket helyettesítsd be az elektromotoros erő számításánál a képletbe.

Megjegyzés: A számítások után láthatod, hogy nem mindegy, melyik elektrolitot hígítjuk a tízszeresére. Az is igaz, ha mindkettőt egyforma mértékben hígítjuk, akkor az elektromotoros erő nem változik.

2.

- Mivel tudjuk (függvénytáblából is kinézhető) az ólomelektrod standard elektródpotenciálját, és megadták az ólom(II)-hidroxid-csapadék feletti telített oldatba merülő ólomelektrod potenciálját, ami jóval negatívabb, a Nernst-egyenlet segítségével ki lehet számolni a telített ólom(II)-hidroxid-csapadék feletti telített oldat koncentrációját (c -t) $c_{\text{Pb(OH)}_2} = 5,79 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$
- Megjegyzés:* Mivel az ólom(II)-hidroxid-csapadék meglehetősen rosszul oldódó csapadék, a felette lévő telített oldatban messze nem lesz az ólom(II)-ionkoncentráció 1 mol/dm^3
- Az előbb kiszámított koncentráció értékéből meg tudod mondani a telített oldatban az ólom(II)-ionkoncentrációt, és a hidroxidion-koncentrációt (!) Vigyázz, figyelj az ólom(II)-hidroxid képletére.

- A hidroxidion koncentrációból számítható a pOH, és abból a pH=10,06 (Sejtettük, hogy kicsit lúgos lesz az oldat...)
Megjegyzés: Az oldhatósági szorzatról néhány órával ezelőtt az Al(OH)₃ csapadék és a és a Mg(OH)₂ oldhatóságának vizsgálatánál beszéltünk. Emlékezz vissza, a Mg és az Al is (megfelelő körülmények mellett) bontja a vizet, a Mg esetében a fenolftalein lila színnel lúgos kémhatást jelez, még a pH-t is kiszámítottuk. Az Al vízbontásakor, az Al(OH)₃ csapadéknak olyan rossz az oldhatósága, hogy a pH-t nem tolja nagyon el a lúgos tartományba és a fenolftalein, melynek átcsapása 8-10-es pH között van nem jelez.
- Az oldhatósági szorzatot az ionkoncentrációk megfelelő hatványon vett szorzatából tudod kiszámítani. $L_{\text{Pb(OH)}_2} = [\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}] \cdot [\text{OH}_{(\text{aq})}^-]^2$

3.

- A triklór-ecetsav, gyenge sav, tehát nem 100%-ban disszociál, de valamennyire mégis, tehát vizes oldatában megnő az oxóniumion koncentráció, azaz savas lesz az oldat, $1 \text{ mol/dm}^3 > [\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$. Ha ebbe az enyhén savas oldatba platinaelektrodot mártunk, akkor hidrogénelektrodot kapunk, ahol az oxóniumion koncentráció nincs 1 mol/dm^3 , mint a standard hidrogénelektrodban. Ezért nem 0,00 V lesz ennek a hidrogénelektrodnak az elektrodpotenciálja, hanem kevesebb, amit az elektromotoros erő számítására használt képletbe helyettesítve tudsz kiszámolni. $\varepsilon = -0,072 \text{ V}$
- Ezután a Nernst-egyenlet segítségével meg tudod határozni ebben a triklór-ecetsav oldatban az oxóniumion(=hidrogénion) koncentrációt: $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,0602 \text{ mol/dm}^3$
- Írd fel a triklór-ecetsav disszociációját: $\text{CCl}_3 - \text{COOH} \rightleftharpoons \text{CCl}_3 - \text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- Készíts táblázatot! (A bemért savkoncentráció meg van adva: $c = 0,300 \text{ mol/dm}^3$) Lapozz vissza a gyenge savas példasorodhoz...
- Számítsd ki az $\alpha - t$. $\alpha = \frac{\text{disszociált mólok száma}}{\text{kiindulási mólok száma}}$
- Számítsd ki a savi disszociációs egyensúlyi állandót: $K_s = \frac{[\text{CCl}_3 - \text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CCl}_3 - \text{COOH}]}$

4.

- a. Ha két „tökegyforma” elektrodot kapsz galvánelemmé, akkor nincs köztük potenciálkülönbség, tehát az elektromotoros erő 0.
- b. Számítsd ki a Nernst-egyenlet segítségével a százszorosra hígított oldatba merülő elektrod elektrodpotenciálját. $\varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,682$
- Írd fel az így elkészített galvánelem celladiagrammját. Mindig a kisebb elektrodpotenciálú elektrod lesz az anód a galvánelemben, tehát most a hígabb oldatba merülő ezüstelektrod. Ezen az elektrodon lesz oxidáció, tehát elektront ad le a fémzüst, a másikon pedig redukció történik.
- Írd fel az elektrod folyamatokat!
- Számítsd ki az elektromotoros erőt!

Megjegyzés: Miután megkaptad a végeredményt (!) vezessük le képlettel a koncentrációs elemek elektromotoros erejének kiszámítását!

$$E_{ME} = \varepsilon^\circ + \frac{0,059}{z} \cdot \lg c_{\text{katód}} - \left(\varepsilon^\circ + \frac{0,059}{z} \cdot \lg c_{\text{anód}} \right)$$
 Mivel a két elektród anyagi minősége ugyanaz, ezért a standard elektródpotenciáljuk is ugyanaz, vagyis kiesik, tehát:

$$E_{ME} = \frac{0,059}{z} \cdot \lg c_{\text{katód}} - \frac{0,059}{z} \cdot \lg c_{\text{anód}} = \frac{0,059}{z} \cdot (\lg c_{\text{katód}} - \lg c_{\text{anód}})$$
 és a logaritmus azonossága miatt:

$$E_{ME} = \frac{0,059}{z} \cdot \lg \frac{c_{\text{katód}}}{c_{\text{anód}}}$$

5.

- Ebben a feladatban két különböző koncentrációjú hidrogénion(oxóniumion) tartalmazó oldatba merülő hidrogénelektrodból állítunk össze koncentrációs elemet!
- A pH=7-es pufferoldat = „Atomponos”, nehezen változó, 7-es pH-jú oldat.(Emlékezz vissza tavaly az erdei iskolában volt szó a pufferekről, az elmélet most is fent van a honlapomon: http://deakteri.hu/tasizsuzsa/kemia_szakkor_10/puffer.pdf Röviden szólva ezek olyan oldatok, melyek nagyon kevésbé reagálnak savak vagy lúgok hozzáadására, kiegyenlítő oldatok, a pH-t stabilan tartják.)
- Tehát az egyik hidrogénelektrodban már meg is van az oxóniumion koncentráció, és ebből pikk-pakk kiszámíthatod a Nernst-egyenlettel az elektródpotenciálját. (Ezt pont megcsináltuk a Discordos órán is.) $\varepsilon = -0,413 \text{ V}$
- A másik hidrogénelektrodban az ecetsav, mint gyenge sav alakítja ki az oxóniumion koncentrációt.
 - A szokásos módon (gyenge savas példák) írd fel az ecetsav disszociációját, készíts táblázatot.
 - A disszociált mólok számát jelöld x-szel, és írd fel a K_s értékét (meg van adva) az egyensúlyi koncentrációk segítségével.
 - Tudod nem kell, hogy teljes másodfokúra vezessen az egyenlet, itt lehet/sőt kell élni az elhanyagolás lehetőségével, így egy hiányos másodfokú egyenletből kijön az 1 mol/dm^3 -es ecetsav oldatban az oxóniumion (hidrogénion) koncentráció.
- Számítsd ki ennek is a Nernst-egyenlettel az elektródpotenciálját: $\varepsilon = -0,14 \text{ V}$
- Készíts belőle galvánelemet, (tudod, mindig a negatívabb az anód) és számítsd ki az elektromotoros erőtl
- Próbáld ki, működik-e a 4. példa végén a piros keretben levezetett képlet. helyettesíts be, és ugyanazt kell kapnod, mint az előbb. $E_{ME} = 0,273 \text{ V}$

Le a kalappal!! Ha mindent végigrágtál, és megértettél, méltán lehetsz büszke magadra, kemény feladatsor van mögötted! Gratulállok!!

Tasi