

## Elektrokémia feladatok

- 25 °C-on a következő elektrokémiai rendszert állítjuk össze: 100 cm<sup>3</sup> 0,5 M koncentrációjú Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oldatot összeöntünk 100 cm<sup>3</sup> 0,2 M koncentrációjú AgNO<sub>3</sub> oldattal, az oldatba platina és ezüstlemez merítünk. A cella összeállítása után ezüst (M<sub>Ag</sub> = 107,87 g/mol) kiválása tapasztalható. Az egyensúly beállta után szétszereljük a cellát és megmérjük az ezüstelektrod tömegét.  
Hány grammal lett nehezebb az elektród? (Az aktivitásokat közelíthetjük a koncentrációkkal.)  
(Megoldás: m<sub>Ag</sub> = 0,86 g)
- Egy üvegből készült desztilláló kolonna belső felületén lévő ólomszennyeződés mennyiségét szeretnénk meghatározni. Miután feloldottuk a szennyeződést, a kapott oldatot izopropanollal (ipr) 1,00 dm<sup>3</sup>-re egészítettük ki, majd Pb-lemezt merítettünk bele; Pb | Pb<sup>2+</sup> (ipr-os oldat, V = 1,00 dm<sup>3</sup>). Referenciaként egy tiszta kolonnát ismert mennyiségű ónnal szennyeztünk majd megismételtük az ólomra alkalmazott fenti eljárást. A következő félcellát kaptuk Sn | Sn<sup>2+</sup> (ipr-os oldat, V = 1,00 dm<sup>3</sup>, c = 1,00 M, γ<sub>±</sub> = 0,95). Miután 15 °C-on a két félcellát összekapcsoltuk, a működés során az Sn elektród tömegnövekedését tapasztaltuk. Független termodinamikai mérésekből tudjuk, hogy 15 °C-on a lejátszódó folyamat egyensúlyi állandója: K = 0,520, szabadentalpia-változása pedig Δ<sub>r</sub>G = -8,17 kJ mol<sup>-1</sup>.  
Hány gramm ólomszennyeződés volt a kolonnán? Milyen folyamat játszódott le az elektrokémiai cellában?  
(A Pb/Pb<sup>2+</sup> oldatban az ionok közepes aktivitási együtthatóját tekintsük 1,00-nek; M<sub>Pb</sub>=207,2 g/mol.)  
(Megoldás: folyamat: Pb + Sn<sup>2+</sup> = Pb<sup>2+</sup> + Sn; m<sub>Pb</sub> = 3,38 g)
- 25 °C-on 1,5 × 10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú sósavoldatba 130 kPa nyomású hidrogén és 80 kPa nyomású klór gázelektrod merül. A sósavoldatban a közepes aktivitási együttható 0,91. A galváncella elektromotoros erejének változása a hőmérséklettel 1,052 mV/K. Mekkora a galváncella elektromotoros ereje 25 °C-on? Írja fel a cellában lejátszódó folyamat egyenletét és számítsa ki annak szabadentalpia-változását valamint entrópiaváltozását!  
(Megoldás: folyamat:  $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ; E = 1,5795 V; Δ<sub>r</sub>G = -153 kJ/mol; Δ<sub>r</sub>S = 102 J/(mol·K))
- A Hg(l) | Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(s) | MgSO<sub>4</sub> (aq, c = 0,05 mol/dm<sup>3</sup>) || KCl (aq, a<sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 0,05) | Cl<sub>2</sub> (g, p = 0,7 bar) | Pt(s) galváncella elektromotoros ereje 25 °C-on 0,7694 V, az elektromotoros erő hőmérséklet szerinti gradiense -2,1 × 10<sup>-4</sup> V/K. Írja fel a cellában lejátszódó folyamat egyenletét, és számítsa ki annak reakcióhőjét! Mekkora a MgSO<sub>4</sub> oldat közepes aktivitási együtthatója? Mekkora a Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oldhatósági szorzata?  
(Megoldás: folyamat: 2 Hg + MgSO<sub>4</sub> + Cl<sub>2</sub> = Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Mg<sup>2+</sup> + 2 Cl<sup>-</sup>; Δ<sub>r</sub>H = -161 kJ/mol; γ<sub>±</sub> = 0,58, L<sub>Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> = 6,6 × 10<sup>-7</sup>)
- A citokróm c(Fe<sup>3+</sup>) + e<sup>-</sup> = citokróm c(Fe<sup>2+</sup>) rendszer standard elektródpotenciálja 0,649 V, a diszulfid-cisztin + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> = 2 cisztein rendszer standard elektródpotenciálja pedig 74 mV. Mi történik ha pH = 7-en összeállítunk egy elektrokémiai cellát, amelyben a citokróm c(Fe<sup>3+</sup>) és citokróm c(Fe<sup>2+</sup>) kiindulási koncentrációja rendre 0,003M és 5mM, illetve a cisztein és diszulfid-cisztin kiindulási koncentrációja rendre 7mM és 6mM.

- a) írja fel a lejátszódó folyamat egyenletét!
- b) adja meg az elektródpotenciált, a reakció egyensúlyi állandóját, valamint a reakciót kísérő szabadentalpia-, entalpia- és entrópiaváltozást!  
(Az elektromotoros erő hőmérsékletfüggése:  $E = \alpha \ln T + \beta T$ , ahol  $\alpha = 14,776 \text{ V}$ ,  $\beta = -0,05 \text{ V/K}$ ;  
az aktivitási koefficienseket pedig tekintsük egységnyinek.)

(Megoldás: folyamat:  $2 \text{ cisztein} + 2 \text{ citokróm } c(\text{Fe}^{3+}) = \text{diszulfid-cisztin} + 2 \text{ citokróm } c(\text{Fe}^{2+}) + 2\text{H}^+$ ;  $K = 2,75 \times 10^{19}$ ;  $\Delta_r G = -176 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_r S = -85 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ ;  $\Delta_r H = -202 \text{ kJ/mol}$ )

6. A következő galváncellát állítjuk össze  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on:  $\text{Ni} \mid \text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}, V = 1,0 \text{ dm}^3) \parallel \text{AgNO}_3(\text{aq}, V = 1,0 \text{ dm}^3, c = 0,80 \text{ M}) \mid \text{Ag}$ . A cella működése közben az  $\text{AgNO}_3$  koncentrációjának negyedére csökkenésével az elektromotoros erő  $41,66 \text{ mV}$ -tal csökken. Írja fel az elektródokon lejátszódó folyamatokat és számítsa ki a  $\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$  félcellában a kezdeti koncentrációt. (Az ionok közepes aktivitási együtthatóit mindenhol 1-nek vehetjük.)

( $\varepsilon_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}}^\circ = -0,257 \text{ V}$  és  $\varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^\circ = 0,7996 \text{ V}$ )

(Megoldás: folyamat:  $\text{Ni} + 2 \text{ Ag}^+ = \text{Ni}^{2+} + 2 \text{ Ag}$ ;  $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 0,5 \text{ mol/dm}^3$ )

7.  $55,0 \text{ cm}^3$   $0,018 \text{ M}$  koncentrációjú  $\text{AgNO}_3$  oldathoz  $29,0 \text{ cm}^3$   $18,0 \text{ mM}$  koncentrációjú  $\text{HBr}$  oldatot öntünk. Az oldatba egy ezüstlemez és egy buborékoló hidrogén-elektrod ( $p_{\text{H}_2} = 55 \text{ kPa}$ ) merítünk. ( $T = 298,15 \text{ K}$ , és minden elektrolit közepes aktivitási koefficiensét tekintsük  $0,85$ -nek.)

- a) Mekkora az  $\text{AgBr}$  oldhatósági szorzata?
- b) Mekkora a galváncella elektromotoros ereje?

(Megoldás:  $L_{\text{AgBr}} = 4,89 \times 10^{-13}$ ;  $E = 0,789 \text{ V}$ )

8. Számítsa ki a standard potenciál adatokból a  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  oldhatósági szorzatát!

(Megoldás:  $L_{\text{Hg}_2\text{SO}_4} = 6,6 \times 10^{-7}$ )

9. Hány  $\text{mV}$ -tal változik az elektródpotenciálja annak a hidrogénelektrodnak, melyben a  $\text{pH}$ -t egységnyivel csökkentjük, a hidrogéngáz nyomását pedig másfélszeresére növeljük?

(Megoldás:  $54 \text{ mV}$ -tal nő)

10. Noha a hidrogénelektrod elvileg a legegyszerűbb elektród és az elektrokémiai rendszerekben összehasonlítási alap, használata rendkívül nehézkes. Ezért számos helyettesítő elektródot fejlesztettek ki. Ezek egyike a kinhidronelektrod:  $\text{kinon}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{hidrokinon}(\text{aq})$ ,  $\varepsilon^\circ(298\text{K}) = +0,6994\text{V}$ . (A kinhidron a kinon és a hidrokinon által  $1:1$  arányban alkotott komplex vegyület.)

- a) Mennyi a sósavoldat  $\text{pH}$ -ja a  $\text{Hg}(\text{l}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{HCl}(\text{aq}) \parallel \text{kinhidron}(\text{aq}) \mid \text{Au}(\text{s})$  cellában, ha a mért elektromotoros erő  $0,190\text{V}$ ?
- b) Írja fel a fenti cellában lejátszódó folyamatokat!
- c) Hány  $\text{kJ/mol}$ -al változik a folyamatot kísérő szabadentalpia-változás, ha az a) pontban kiszámított  $\text{pH}$ -t egységnyivel növeljük?

(A kinhidronelektrodban a kinon és a hidrokinon aktivitása megegyezik, valamint a  $\text{HCl}$ -oldatban az egyes ionok közepes aktivitási koefficiensei egyenlők.)

(Megoldás: a)  $\text{pH} = 2,0$ ; b) anód:  $2 \text{ Hg} + 2 \text{ Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{ e}^-$ , katód:  $\text{kinon} + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- = \text{hidrokinon}$ ; c)  $22 \text{ kJ/mol}$ -al nő)

11. A  $\text{Pt(s)} \mid \text{H}_2(\text{g}, p = 2 \text{ bar}) \mid \text{HCl}(\text{aq}, c = 0,2 \text{ mol/dm}^3) \parallel \text{HCl}(\text{aq}, a = 0,2) \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Ag(s)}$  galványcella elektromotoros ereje  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on  $0,3213 \text{ V}$ , míg  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ -on  $0,3190 \text{ V}$ . Írja fel a cellában lejátszódó folyamat egyenletét és számítsa ki annak szabadentalpia-változását valamint entrópiaváltozását  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on! Számítsa ki  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on a  $0,2 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú HCl oldat közepes aktivitási együtthatóját!  
(Megoldás:  $\Delta_r G = -31 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_r S = 22 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ ;  $\gamma_{\pm} = 0,75$ )
12. A  $\text{Pb(s)} \mid \text{Pb}^{2+}(\text{aq}, a = 0,75) \parallel \text{H}^+(\text{aq}, c = 0,10 \text{ mol/dm}^3) \mid \text{H}_2(\text{g}, p = 0,5 \text{ bar}) \mid \text{Pt(s)}$  galványcella elektromotoros ereje  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on  $0,0740 \text{ V}$ , az elektromotoros erő hőmérséklet szerinti gradiense  $-1,80 \times 10^{-4} \text{ V/K}$ . Írja fel a cellában lejátszódó folyamat egyenletét és számítsa ki annak reakcióhőjét! Mekkora a  $\text{H}^+$  ion aktivitási együtthatója? Mekkora hidrogén nyomás mellett kerülne a cella egyensúlyi állapotba?  
(Megoldás: folyamat:  $\text{Pb} + 2 \text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2$ ;  $\Delta_r H = -24,6 \text{ kJ/mol}$ ;  $\gamma_{\pm} = 0,80$ ;  $p_{\text{H}_2} = 159 \text{ bar}$ )
13. Egy galványcella egyik pólusa egy  $\text{PbF}_2$  másodfajú elektród, amely  $0,02 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú NaF oldatba merül. A másik elektród egy klórelektrod, aminél a NaCl oldat koncentrációja  $0,03 \text{ mol/dm}^3$  és a klórgáz nyomása  $1,5 \text{ bar}$ . A cella elektromotoros ereje  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on  $1,6908 \text{ V}$ . Írja fel a cellában lejátszódó folyamat egyenletét! Határozza meg a két elektród elektródpotenciálját! Mekkora az  $\text{PbF}_2$  oldhatósági szorzata?  
(Az aktivitási együtthatókat mindkét oldatban tekintjük egységnyinek!)  
(Megoldás: folyamat:  $\text{Pb} + 2 \text{F}^- + \text{Cl}_2 = \text{PbF}_2 + 2 \text{Cl}^-$ ;  $\epsilon_{\text{Pb}+2\text{F}^-/\text{PbF}_2} = -0,2372 \text{ V}$ ,  $\epsilon_{2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} = 1,4536 \text{ V}$ ;  $L_{\text{PbF}_2} = 7,13 \times 10^{-8}$ )
14. Az  $\text{Ag(s)} \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{HCl}(\text{aq}, c = 0,03 \text{ mol/dm}^3) \parallel \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} ([\text{Fe}^{2+}] = 0,02 \text{ mol/dm}^3, [\text{Fe}^{3+}] = 0,13 \text{ mol/dm}^3) \mid \text{Pt(s)}$  galványcella elektromotoros ereje  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on  $0,5015 \text{ V}$ , míg  $18 \text{ }^\circ\text{C}$ -on  $0,5000 \text{ V}$ . Írja fel a cellában lejátszódó folyamat egyenletét és  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on számítsa ki annak szabadentalpia-változását, valamint entrópiaváltozását! Számítsa ki  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on a  $0,03 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú HCl oldat közepes aktivitási együtthatóját!  
(Megoldás: folyamat:  $\text{Ag} + \text{Cl}^- + \text{Fe}^{3+} = \text{AgCl} + \text{Fe}^{2+}$ ;  $\Delta_r G = -48,4 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_r S = 20,7 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ ;  $\gamma_{\pm} = 0,85$ )
15. Egy vezetőképesség mérésére szolgáló edénybe  $0,02 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú KCl oldatot öntünk (ennek fajlagos vezetőképessége  $0,27685 \text{ S/m}$ ), a mért ellenállás  $82,4 \Omega$ . Ugyanezt az edényt ugyan ezen a hőmérsékleten  $0,005 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{K}_2\text{SO}_4$  oldattal feltöltve  $150,8 \Omega$  ellenállást mérünk. Mekkora a cellaállandó, az adott  $\text{K}_2\text{SO}_4$  oldat fajlagos vezetése, illetve a  $\text{K}_2\text{SO}_4$  moláris fajlagos vezetése (ez utóbbi értéket a megadott adatokból, és ne az egyes ionok moláris fajlagos vezetőképességének táblázatban szereplő értékeiből számítsa ki)?  
(Megoldás:  $C_{\text{cella}} = 22,8 \text{ l/m}$ ;  $\kappa_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 0,1513 \text{ S/m}$ ;  $\Lambda_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 0,0303 \text{ Sm}^2/\text{mol}$ )
16.  $0,2 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{ZnCl}_2$  oldatba cink elsőfajú és  $\text{Pb/PbCl}_2$  másodfajú elektród merül, amelyek között  $0,5695 \text{ V}$  elektromotoros erő mérhető  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on. Írja fel a cellában lejátszódó elektrokémiai folyamatok egyenleteit és számítsa ki a cinkelektrod potenciálját! Mekkora a  $\text{ZnCl}_2$  oldat közepes aktivitási együtthatója?  
(Megoldás: anód:  $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ , katód:  $\text{PbCl}_2 + 2 \text{e}^- = \text{Pb} + 2 \text{Cl}^-$ ;  $\epsilon_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -0,7877 \text{ V}$ ;  $\gamma_{\pm} = 0,72$ )

17. A nehezen oldódó  $\text{PbSO}_4$  csapadék telített vizes oldatának fajlagos vezetése  $3,92 \times 10^{-3} \text{ S/m}$   $25 \text{ C}^\circ$ -on. Számítsa ki a vezetési adatokból az  $\text{PbSO}_4$  oldhatósági szorzatát! Mekkora egy olyan elektród potenciálja, amelyet úgy állítunk össze, hogy ólomlemez merül  $\text{PbSO}_4$  telített vizes oldatába?  
(A víz vezetését elhanyagolhatjuk, és, mivel nagyon híg oldatról van szó, ezért a közepes aktivitási együtthatót vegyük egynek.)  
(Megoldás:  $L_{\text{PbSO}_4} = 1,72 \times 10^{-8}$ ;  $\varepsilon = -0,2411 \text{ V}$ )
18.  $0,04$  mólos  $\text{ZnSO}_4$  oldatba cink és  $\text{Pb/PbSO}_4$  másodfajú elektród merül, a közöttük mért elektromotoros erő  $0,509 \text{ V}$   $25 \text{ C}^\circ$ -on. Írja fel a cellában végbe menő reakció egyenletét és számítsa ki a  $\text{ZnSO}_4$  oldat közepes aktivitási együtthatóját! Számítsa ki az  $\text{PbSO}_4$  oldhatósági szorzatát!  
(Megoldás: folyamat:  $\text{Zn} + \text{PbSO}_4 = \text{Pb} + \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ;  $\gamma_{\pm} = 0,47$ ;  $L_{\text{PbSO}_4} = 1,72 \times 10^{-8}$ )
19.  $100 \text{ cm}^3$   $0,2 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{AgNO}_3$  oldatot és  $300 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{NaCl}$  oldatot öntünk össze. Mekkora lesz az oldat fajlagos vezetése  $25 \text{ C}^\circ$ -on?  
(Az ionmozgékonyságokat tekintjük függetlennek egymástól, a képződő csapadékot pedig teljesen oldhatatlannak.)  
(Megoldás:  $\kappa_{\text{oldat}} = 0,9239 \text{ S/m}$ )
20.  $500 \text{ cm}^3$   $0,2 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{Ag}^+$  iont és  $500 \text{ cm}^3$   $0,4 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{Fe}^{2+}$  iont tartalmazó oldatot összeöntve, fémezüst kiválását tapasztaljuk. Írja fel a lejátszódó reakció egyenletét! Hány gramm ezüst fog kiválni az oldatból ha beáll az egyensúly?  
(Az oldatban a közepes aktivitási együtthatót tekintjük egységnyinek, vagyis aktivitások helyett koncentrációkkal számoljunk.  $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g/mol}$ )  
(Megoldás:  $m_{\text{Ag}} = 3,71 \text{ g}$ )