

Fizikai kémia ZH (2014. december 3.) / A csoport

1. Tudjuk, hogy egy elsőrendű reakció 22%-ban játszódott le 18,7 perc alatt.

- 1,5 mmol/dm³-es tiszta A anyagból kiindulva 1 óra elteltével A hány %-a alakult át?
- Mennyi idő múlva játszódik le a reakció 80,5%-ban?

(Oldatban játszódik le a reakció és a térfogatváltozástól eltekinthetünk.)

(3 pont)

Megoldás:

Jelölések:

$$t_{22\%} = 18,7 \text{ min}, t_a = 1 \text{ h} = 60 \text{ min}, [A]_0 = 1,5 \text{ mM.}$$

a) kérdés: Hány százalékos az átalakulás 1 óra elteltével?

Elsőrendű reakciók esetén a százalékos bomlás:

$$[X]_{t_a} = [A]_0 - [A]_{t_a} = [A]_0 - [A]_0 e^{-kt_a} = [A]_0 (1 - e^{-kt_a}), \quad (1)$$

aminek a kiszámításához szükséges a k reakciósebességi együttható ismerete. Ennek kiszámítására újra fel kell írunk az elsőrendű reakciók megoldóegyenletét arra az esetre, ahol ismerjük, mennyi idő után mennyi az A anyag koncentrációja. Ezt az adatpárt a feladat első mondata tartalmazza, hiszen ha a reakció 22%-ban játszódott le, akkor $[A]_{t_{22\%}} = 0,78 [A]_0$, valamint

$$[A]_{t_{22\%}} = [A]_0 e^{-kt_{22\%}}, \quad (2)$$

$$0,78[A]_0 = [A]_0 e^{-kt_{22\%}}, \quad (3)$$

amiből kifejezhetjük k -t és megválaszolhatjuk az a) kérdést:

$$k = -\frac{\ln 0,78}{t_{22\%}} = -\frac{\ln 0,78}{18,7 \text{ min}} = 0,0133 \text{ min}^{-1}, \quad (4)$$

$$\frac{[X]_{t_a}}{[A]_0} = 1 - e^{-kt_a} = 1 - e^{-0,0133 \text{ min}^{-1} \cdot 60 \text{ min}} = 0,55. \quad (5)$$

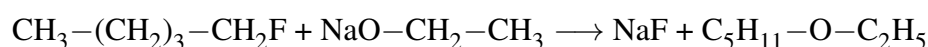
b) Mikor lesz az átalakulás 80,5%-os?

Újra felírhatjuk az 1. egyenletet a b) kérdésnek megfelelő indexekkel:

$$\frac{[X]_{t_{80,5\%}}}{[A]_0} = 0,805 = 1 - e^{-kt_{80,5\%}}, \quad (6)$$

$$t_{80,5\%} = -\frac{\ln 0,195}{k} = -\frac{\ln 0,195}{0,0133 \text{ min}^{-1}} = 122,9 \text{ min.} \quad (7)$$

2. Egy laborgyakorlat keretében az alábbi másodrendű reakció aktiválási energiájának meghatározását tűzték ki célul:



A hallgatók a következő kísérletsorozatot végezték el. Először 20°C-on összeöntöttek 45 cm³ 1,8 M-os n-pentil-fluorid és 40 cm³ 4 mol/dm³-es nátrium-etilát oldatot, majd 12 perc elteltével megmérték az n-pentil-fluorid koncentrációját, ami 0,87 mol/dm³-nek adódott. A fenti kísérletet 65 °C-on megismételve azt találták, hogy 10 perc múlva az n-pentil-fluorid koncentrációja 0,35 M lett. Mekkora a reakció aktiválási energiája?

(5 pont)

Megoldás: Jelölések:

A: n-pentil-fluorid, B: nátrium-etilát

$T_1 = 20^\circ\text{C} = 293,15 \text{ K}$, $T_2 = 65^\circ\text{C} = 383,15 \text{ K}$, $V_A = 45 \text{ cm}^3$, $V_B = 40 \text{ cm}^3$, $c_A = 1,8 \text{ M}$, $c_B = 4 \text{ M}$, $t_1 = 12 \text{ min}$, $t_2 = 10 \text{ min}$, $[A]_{t_1} = 0,87 \text{ M}$, $[A]_{t_2} = 0,35 \text{ M}$

A fenti reakció aktiválási energiáját az Arrhenius-egyenletekből származtatható aktiválási energia képlet adja meg:

$$E_a = R \frac{\ln \frac{k(T_1)}{k(T_2)}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}, \quad (1)$$

amiből láthatjuk, hogy E_a kiszámításához szükségünk van $k(T_1)$ és $k(T_2)$ ismeretére. Mivel a reakciónk másodrendű, az utóbbiak kiszámításához szükséges formula kiválasztásához meg kell határozni az összeöntés utáni, kiindulási koncentrációkat:

$$V = V_A + V_B = 0,045 \text{ dm}^3 + 0,04 \text{ dm}^3 = 0,085 \text{ dm}^3, \quad (2)$$

$$[A]_0 = \frac{c_A V_A}{V} = \frac{1,8 \text{ M} \cdot 0,045 \text{ dm}^3}{0,085 \text{ dm}^3} = 0,952 \text{ M}, \quad (3)$$

$$[B]_0 = \frac{c_B V_B}{V} = \frac{4 \text{ M} \cdot 0,040 \text{ dm}^3}{0,085 \text{ dm}^3} = 1,882 \text{ M}. \quad (4)$$

A kezdeti koncentrációk alapján láthatjuk, hogy az A és B anyag kiindulási koncentrációja nem egyenlő az összeöntés pillanatában, így következő összefüggés alkalmazható:

$$k(T) = \left[\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A]_t [B]_0}{[B]_t [A]_0} \right] \frac{1}{t} \quad (5)$$

ahol a két hőmérsékleten $[A]_t$ ismert. Mivel a két reaktáns 1-1 arányban reagál, a B anyag koncentrációja:

$$[B]_{t_1} = [B]_0 - ([A]_0 - [A]_{t_1}) = 1,882 \text{ M} - (0,952 \text{ M} - 0,87 \text{ M}) = 1,8 \text{ M}, \quad (6)$$

$$[B]_{t_2} = [B]_0 - ([A]_0 - [A]_{t_2}) = 1,882 \text{ M} - (0,952 \text{ M} - 0,35 \text{ M}) = 1,28 \text{ M}. \quad (7)$$

A kezdeti és t időpillanatbeli koncentrációk ismeretében a reakciósebességi együttható kiszámolható T_1 és T_2 hőmérsékleten:

$$\begin{aligned} k(T_1) &= \left[\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A]_{t_1} [B]_0}{[B]_{t_1} [A]_0} \right] \frac{1}{t_1} \\ &= \left[\frac{1}{0,952 \text{ M} - 1,882 \text{ M}} \ln \frac{0,87 \text{ M} \cdot 1,882 \text{ M}}{0,082 \text{ M} \cdot 0,952 \text{ M}} \right] \frac{1}{10 \text{ min}} = 0,00412 \frac{1}{\text{Mmin}}, \end{aligned} \quad (8)$$

$$k(T_2) = \left[\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A]_{t_2} [B]_0}{[B]_{t_2} [A]_0} \right] \frac{1}{t_2} \quad (9)$$

$$= \left[\frac{1}{0,952M - 1,882M} \ln \frac{0,87M \cdot 1,882M}{0,082M \cdot 0,952M} \right] \frac{1}{10 \text{ min}} = 0,0661 \frac{1}{\text{Mmin}}.$$

Behelyettesítve az 1. egyenletbe, az aktiválási energia kiszámítható:

$$E_a = R \frac{\ln \frac{k(T_1)}{k(T_2)}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{\ln \frac{0,00407 \frac{1}{\text{Mmin}}}{0,0661 \frac{1}{\text{Mmin}}}}{\frac{1}{383K} - \frac{1}{293K}} = 51 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}. \quad (10)$$

3. Az AgCl oldhatósági szorzatát szeretnénk meghatározni **etanolban**, ezért a következő galvánelemet állítjuk össze:



25°C-on a mért elektromotoros erő 0,2578 V. Mennyi AgCl oldódik etanolban ezen a hőmérsékleten, ha az etanolos Ag/Ag⁺ elektród standard elektródpotenciálja $\varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^\circ (\text{EtOH}, 25^\circ\text{C}) = 0,7490 \text{ V}$?

(A közepes aktiválási koefficienseket mindkét félcélában egységnyinek vehetjük. Vízben, 25°C-on: $\varepsilon_{\text{Ag}+\text{Cl}^-/\text{AgCl}}^\circ = 0,2223 \text{ V}$.)

(3 pont)

Megoldás:

Jelölések:

$a_{\text{Cl}^-,aq} = 0,070$, $a_{\text{Cl}^-,et} = 0,012$, $\varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+,et}^\circ = 0,7490 \text{ V}$, $\varepsilon_{\text{Ag}+\text{Cl}^-/\text{AgCl},aq}^\circ = 0,2223 \text{ V}$, $\gamma_{\pm} = 1$, $T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$, $E = 0,2578 \text{ V}$, $F = 96485 \text{ C/mol}$, $R = 8,314 \text{ J/molK}$

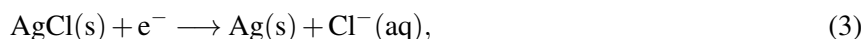
Az AgCl etanolbeli oldhatósági szorzatát az elsőfajú és másodfajú elektródpotenciálokból levezethető összefüggés adja meg:

$$L_{\text{AgCl},et} = \exp \left[\left(\varepsilon_{\text{Ag}+\text{Cl}^-/\text{AgCl},et}^\circ - \varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+,et}^\circ \right) \frac{zF}{RT} \right], \quad (1)$$

melyből az etanolbeli elsőfajú standard elektródpotenciált a feladat megadta, azonban az etanolbeli másodfajú standard elektródpotenciál ismeretlen. Vegyük észre, hogy a keresett mennyiség megegyezik az anód standard elektródpotenciáljával, így a fent összeállított galvánelem elektromotoros erejének felírásával az alábbi módon fejezhető ki:

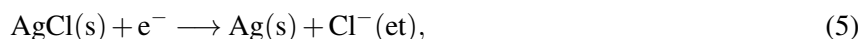
$$E = \varepsilon_k - \varepsilon_a, \quad (2)$$

ahol ε_k a katódnak az elektródpotenciálja, amihez az alábbi félcella reakció és Nernst-egyenlet tartozik (másodfajú elektródnak megfelelően):



$$\varepsilon_k = \varepsilon_{\text{Ag}+\text{Cl}^-/\text{AgCl},aq} = \varepsilon_{\text{Ag}+\text{Cl}^-/\text{AgCl},aq}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cl}^-,aq}, \quad (4)$$

valamint ε_a az anód elektródpotenciálja, amihez a következő (redukciós irányba felírt) félcella reakció és elektródpotenciál tartozik (másodfajú elektródnak megfelelően):



$$\varepsilon_a = \varepsilon_{\text{Ag}+\text{Cl}^-/\text{AgCl},et} = \varepsilon_{\text{Ag}+\text{Cl}^-/\text{AgCl},et}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cl}^-,et}. \quad (6)$$

Vegyük észre, hogy az alábbi egyenletből a standard elektródpotenciál közvetlenül nem fejezhető ki, de az anódpotenciál meghatározható a katódpotenciál és az elektromotoros erő különbségként:

$$\varepsilon_a = \varepsilon_k - E \quad (7)$$

$$\varepsilon_a = 0,2223 \text{ V} - \frac{8,314 \frac{\text{C}}{\text{molK}} \cdot 298 \text{ K}}{196485 \text{ Cmol}^{-1}} \ln 0,070 - 0,2578 \text{ V} = 0,2906 \text{ V} - 0,2578 \text{ V} = 0,03279 \text{ V}, \quad (8)$$

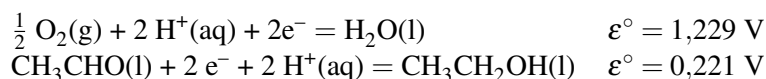
így az etanolbeli standard elektródpotenciál:

$$\varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Cl}^-/\text{AgCl},et}^\circ = \varepsilon_a + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cl}^-,et} = 0,03279 \text{ V} + \frac{RT}{zF} \ln 0,012 = 0,0808 \text{ V}. \quad (9)$$

A standard elektródpotenciálokat behelyettesítve az 1. egyenletbe a következő eredményre jutunk:

$$L_{\text{AgCl},et} = \exp \left[(0,0808 \text{ V} - 0,7490 \text{ V}) \frac{zF}{RT} \right] = 9,4 \cdot 10^{-15} \quad (10)$$

4. Egy bűnügyi laboratóriumba beérkező, közúti ellenőrzés során vett vérminta alkoholtartalmát kell meghatározni egy elektrokémiai szenzor segítségével. A szenzor működése az etil-alkohol acetaldehiddé történő oxidációján alapul, ahol a redukciós folyamatra felírt két félcellareakció az alábbi:



A mérés során 10,0 cm³ vérmintát összekeverünk 90,0 cm³ pufferoldattal, melynek pH-ja 6,0 és 0,07 mol/dm³ acetaldehidet tartalmaz. A mintát 25°C-on termosztáljuk. Az elegybe egy platinalemezt, valamint egy buborékoló O₂-elektródot merítünk, melyben az O₂ nyomása 1 bar. A cellán 0,9595 V elektromotoros erőt mérünk. Milyen folyamatok játszódnak le a szenzorban? Számíthat-e büntetésre a mintát adó sofőr, ha a vér megengedett maximális alkoholtartalma 0,5 ‰? (0,5 cm³ etil-alkohol 1000 cm³ vérben, ami megfelel közvetlenül a mintavételezés előtt elfogyasztott 1 korsó (5 dl) 5% alkoholtartalmú sörnek, kb 2 dl %-os bornak vagy 0,65 dl 40%-os töménynek.)

(A térfogatokat tekintsük additívnek, az aktivitási koefficienseket pedig egységnyinek. Az etil-alkohol moláris tömege 46,0 g/mol, sűrűsége 0,789 g/cm³.)

(5 pont)

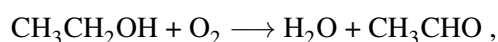
Megoldás: Jelölések:

X: etil-alkohol, Y: acetaldehid

$E = 0,9595 \text{ V}$, $V_M = 10 \text{ cm}^3$, $V_P = 90 \text{ cm}^3$, $p_{\text{H}_P} = 6,0$, $c_Y(\text{P}) = 0,07 \text{ mol/dm}^3$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, $T = 25 \text{ °C} = 298 \text{ K}$, $\varepsilon_{\text{O}_2}^\circ = 1,229 \text{ V}$, $\varepsilon_{Y/X}^\circ = 0,221 \text{ V}$, $\gamma_{\pm} = 1$, $M_X = 46 \text{ g/mol}$, $\rho_X = 0,789 \text{ g/cm}^3$, $F = 96485 \text{ C/mol}$, $R = 8,314 \text{ J/(molK)}$

Számíthat-e büntetésre a mintát adó sofőr? Ezt a kérdést úgy tudjuk átfogalmazni, hogy vajon a határérték alatt marad-e a mintában található etil-alkohol koncentrációja? A pufferrel felhígított mintát egy szenzorban (galvancellában) használjuk, így ha gondosan beállítjuk a kísérlet paramétereit, a mért elektromotoros erő valamilyen arányban lesz a keresett alkoholtartalommal.

A kérdés megválaszolásához kezdetnek írjuk fel a félcellareakciók Nernst-egyenleteit. Vegyük észre, hogy a szenzor az etil-alkohol oxidációkán alapul, így az alábbi bruttó folyamat adható meg:



tehát a fenti félcellareakciók közül a második lesz az anódreakció, aminek a Nernst-egyenlete (redox elektródnak megfelelően):

$$\varepsilon_a = \varepsilon_{Y/X} = \varepsilon_{Y/X}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_X}{a_Y a_{\text{H}^+}^2}, \quad (1)$$

az első pedig a katódreakció, aminek a Nernst-egyenlete (gázelektrodnak megfelelően):

$$\varepsilon_k = \varepsilon_{\text{O}_2} = \varepsilon_{\text{O}_2}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_0}\right)^{1/2} a_{\text{H}^+}^2}, \quad (2)$$

míg az elektromotoros erő:

$$E = \varepsilon_k - \varepsilon_a = \varepsilon_{\text{O}_2}^\circ - \varepsilon_{Y/X}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_0}\right)^{1/2} a_X}{a_Y}, \quad (3)$$

amiből látható, hogy bár az elektródpotenciálok függenek a hidrogénion aktivitástól, az elektromotoros erő független tőle. Ha a fenti egyenletet átrendezzük az etil-alkohol aktivitására a következőre jutunk:

$$a_X = \exp \left[\left(E - \varepsilon_{\text{O}_2}^\circ + \varepsilon_{Y/X}^\circ \right) \frac{zF}{RT} \right] \frac{a_Y}{\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_0}\right)^{1/2}}, \quad (4)$$

amiből egyedül a a_Y ismeretlen az egyenlet jobb oldalán. Az aldehid aktivitása meghatározható a pufferoldat-beli aldehidkoncentráció hígításával:

$$V = V_M + V_P = 0,01 \text{ dm}^3 + 0,09 \text{ dm}^3 = 0,1 \text{ dm}^3, \quad (5)$$

$$a_Y = \frac{c_Y(P) V_P}{V c_0} \gamma_{\pm} = \frac{0,07 \text{ M} \cdot 0,09 \text{ dm}^3}{0,1 \text{ dm}^3 \cdot 1 \text{ M}} \cdot 1,0 = 0,063. \quad (6)$$

Elvégezve a behelyettesítést a 4. egyenletbe a következő etil-alkohol aktivitást kapjuk:

$$a_X = \exp \left[(0,9595 \text{ V} - 1,229 \text{ V} + 0,221 \text{ V}) \frac{zF}{RT} \right] 0,063 = 0,001441. \quad (7)$$

Ezzel azonban még nem válaszoltunk a feladatra, több szempontból sem. Egyrészt a kiszámolt alkohol aktivitás a galváncellára vonatkozik és nem a hígítás előtti mintára:

$$c'_X = \frac{a_X c_0}{\gamma_{\pm}} \frac{V}{V_M} = 0,01441 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}. \quad (8)$$

Másrészt a határérték 1000 cm³-re vérrre vonatkoztatott alkohol térfogatban értendő, így a fentivel ekvivalens alkohol térfogat:

$$V_X = \frac{c'_X V_M M_X}{\rho_X} = \frac{0,01441 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,01 \text{ dm}^3 \cdot 46 \text{ g/mol}}{0,789 \text{ g/cm}^3} = 0,0084 \frac{\text{cm}^3 X}{10 \text{ cm}^3 \text{ vér}} = 0,84\text{‰}. \quad (9)$$

Tehát a sofőr számíthat büntetésre.

Fizikai kémia pót zh (2014. december 15.) / A csoport

1. Az $A + 2B = 3P + Q$ reakció sebességi egyenlete $v = k[A][B]$ alakban írható fel, sebességi állandója pedig $k = 3,67 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A reakció kezdetén $800,0 \text{ cm}^3$, $0,319 \text{ mol/dm}^3$ A és $900,0 \text{ cm}^3$, $0,672 \text{ mol/dm}^3$ B anyagot tartalmazó oldatot öntöttünk össze. B anyag hány százaléka alakul át P terméké, ha a reakciót 55 percig játszadjuk?

(3 pont)

Megoldás:

A sebességi egyenletből következően általános másodrendű reakcióról van szó, így $\mu = 1$ és $\nu = 2$. Emiatt

$$kt = \frac{1}{\nu[A]_0 - \mu[B]_0} \ln \left(\frac{([A]_0 - \mu[X])[B]_0}{([B]_0 - \nu[X])[A]_0} \right) \quad (1)$$

kifejezés használandó.

Itt $[X]$ az átalakulás mértéke, amellyel a kérdésben keresett mennyiség $\frac{\nu[X]}{[B]_0} \times (100\%)$ alakban írható.

A kezdeti koncentrációk az oldatok hígulását figyelembe véve:

$$[A]_0 = \frac{0,8 \text{ dm}^3}{0,8 \text{ dm}^3 + 0,9 \text{ dm}^3} 0,319 \text{ mol/dm}^3 = 0,151 \text{ mol/dm}^3, \quad (2)$$

$$[B]_0 = \frac{0,9 \text{ dm}^3}{0,8 \text{ dm}^3 + 0,9 \text{ dm}^3} 0,672 \text{ mol/dm}^3 = 0,36 \text{ mol/dm}^3 \quad (3)$$

A fenti egyenletben $t=55$ perc, így $[X]$ az egyetlen ismeretlen, amit pl. az egyenlet logaritmusos tényezőjének kifejezése és exponenciális függvényének képzése után kapjuk:

$$\frac{([A]_0 - \mu[X])}{[B]_0 - \nu[X]} = \frac{[A]_0}{[B]_0} \exp \left[kt(2[A]_0 - [B]_0) \right] = 0,215 \rightarrow [X] = 0,13 \text{ mol/dm}^3, \quad (4)$$

vagyis B anyag 73%-a alakult terméké.

2. Az A anyagból párhuzamos reakciókban B és C anyagok keletkeznek, mindkét reakció elsőrendű. A szobahőfokon ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) végzett reakció során, ha az A anyag kezdeti koncentrációja $1,125 \text{ mol/dm}^3$, az A anyag felezési ideje 426 másodperc, és kétszer annyi B anyag keletkezik 12 perc alatt, mint amennyi C. A B-t eredményező reakció aktiválási energiája $89,4 \text{ kJ/mol}$, míg az C-t eredményező reakció aktiválási energiája $63,8 \text{ kJ/mol}$. Ha $45 \text{ }^\circ\text{C}$ -on 1 óra alatt szeretnénk olyan reakció-elegyet készíteni, melyben a C anyag pontosan $2,00 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú, akkor mekkora koncentrációjú A oldatból induljunk ki?

(5 pont)

Megoldás:

Jelölések:

$$[A]_0 = 1,125 \text{ mol/dm}^3; t_{1/2}^A = 426 \text{ s}, t_1 = 12 \text{ perc}; E_a^B = 89,4 \text{ kJ/mol}; E_a^C = 63,8 \text{ kJ/mol}; T_1 = 293,15 \text{ K};$$

$$T_2 = 318,15 \text{ K}; t_2 = 60 \text{ perc}; [C](t_2) = 2 \text{ mol/dm}^3; [A]_0' = ?$$

A párhuzamos reakciók tulajdonságai miatt továbbá:

$$\frac{\Delta[B]}{\Delta[C]} = 2 = \frac{k_B(T_1)}{k_C(T_1)}, \text{ vagyis } k_B(T_1) = 2k_C(T_1). \quad (1)$$

A kérdésben szereplő $[A]_0'$ és $[C](t_2)$ közti összefüggést az anyagmegmaradás és a párhuzamos reakciók koncentráció-idő összefüggéseinek felhasználásával kaphatjuk:

$$[A]_0' = [A](t_2) + [B](t_2) + [C](t_2) = [A]_0' e^{-[k_B(T_2) + k_C(T_2)]t_2} + \left(\frac{k_B(T_2)}{k_C(T_2)} + 1 \right) [C](t_2) \quad (2)$$

A hiányzó sebességi együtthatókat a T_1 hőmérsékleten ismert adatokból kaphatjuk:

$$t_{1/2}^A = \frac{\ln 2}{k_B(T_1) + k_C(T_1)} = \frac{\ln 2}{2k_C(T_1) + k_C(T_1)} \rightarrow k_C(T_1) = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}, \text{ és } k_B(T_1) = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (3)$$

Innen a megfelelő Arrhenius-képletek segítségével először a preexponenciális tényezőket kaphatjuk meg:

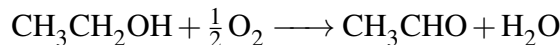
$$A_B = k_B(T_1) / \left(e^{-\frac{E_a^B}{RT_1}} \right) = 9,21 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}, \quad A_C = k_C(T_1) / \left(e^{-\frac{E_a^C}{RT_1}} \right) = 1,3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}. \quad (4)$$

Mivel minden preexponenciális tényező és aktiválási energia ismert, a szükséges $k_B(T_2)$ és $k_C(T_2)$ számítható lett:

$$k_B(T_2) = A_B e^{-\frac{E_a^B}{RT_2}} = 1,93 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}, \quad k_C(T_2) = A_C e^{-\frac{E_a^C}{RT_2}} = 4,35 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}, \quad (5)$$

Ezeket a 2 képletbe helyettesítve $[A]_0' = 11,1 \text{ mol/dm}^3$ adódik.

3. Egy egyszerű tüzelőanyag-cellában etanolt oxidálunk acetaldehiddé az alábbi bruttó reakcióegyenlet szerint:



Írja fel a két félcellában lejátszódó részfolyamatot! Mekkora a cella elektromotoros ereje és a bruttó folyamatot kísérő szabadentalpia-változás 25°C -on, ha a cellában $\text{pH}=3$, $p_{\text{O}_2} = 200 \text{ kPa}$ és az [etanol]/[acetaldehid] arány 2,3? Hány kJ/mol-lal változik $\Delta_r G$ értéke, ha a cella pH-ját 2 egységgel növeljük?

(Az aktivitási koefficienseket az egyszerűség kedvéért mindenhol egységnyinek vehetjük. Az etanol/acetaldehid félcella standard elektródpotenciálja 25°C -on $0,221 \text{ V}$, míg az $\text{O}_2/\text{víz}$ félcelláé $1,229 \text{ V}$.)

(3 pont)

Megoldás:

Jelölések:

etanol==EtOH, acetaldehid==AA, $\text{pH}=3$, $p_{\text{O}_2}=200 \text{ kPa}$, $\varepsilon_{\text{EtOH/AA}}^\circ = 0,221 \text{ V}$, $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O/O}_2}^\circ = 1,229 \text{ V}$

A tüzelőanyag cellareakciója alapján tudjuk, hogy az EtOH/AA elektródon történik az oxidáció, így az lesz az anód.

Anód félreakció: $\text{CH}_3\text{CHO} + 2e^- + 2 \text{H}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Katód félreakció: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2e^- + 2 \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

A fenti félreakció felírás $z = 2$ választással történt. A Nernst-egyenleteket a feladat szerint egységnyi aktivitási tényezők miatt írhatjuk koncentrációkkal kifejezve:

$$\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{1}{[\text{H}^+]^2 \sqrt{p_{\text{O}_2}/p_\circ}} \right) \quad (1)$$

$$\varepsilon_{\text{EtOH}/\text{AA}} = \varepsilon_{\text{EtOH}/\text{AA}}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{[\text{EtOH}]}{[\text{AA}][\text{H}^+]^2} \right) \quad (2)$$

Az elektródpotenciálok kiértékelése előtt érdemes összevonni és egyszerűsíteni az elektromotoros erő (EME) kifejezést:

$$E = \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} - \varepsilon_{\text{EtOH}/\text{AA}} = \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^\circ - \varepsilon_{\text{EtOH}/\text{AA}}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{[\text{AA}]}{[\text{EtOH}] \sqrt{p_{\text{O}_2}/p_\circ}} \right) = 1,023\text{V} \quad (3)$$

Vegyük észre, hogy a EME számításához minden mennyiség rendelkezésre állt.

Mivel az EME pH független, $\Delta_r G$ értéke a pH növelésével nem változik, marad:

$$\Delta_r G = -zFE = -197\text{kJ/mol}. \quad (4)$$

4. A következőképpen állítottunk össze egy galvánelemet **12 °C-on**:

rézlemez merül egy 0,03 mol/dm³ koncentrációjú réz-szulfát oldatba, illetve vaslemez egy 0,05 mol/dm³ koncentrációjú vas-szulfát oldatba.

a) milyen folyamat játszódik le miután összekötjük a cellákat? Indokolja!

b) határozzuk meg **12 °C-on** a folyamatot kísérő szabadentalpia-változást, entrópiaváltozást és entalpiaváltozást!

$(\partial E/\partial T)_p = -4,7 \times 10^{-4}$ V/K, $K_{12^\circ\text{C}} = 9,798 \times 10^{24}$, az aktivitási koefficienseket pedig tekintsük egységnyinek, **25 °C-on**: $\varepsilon_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^\circ = -0,440$ V és $\varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^\circ = 0,345$ V.

(5 pont)

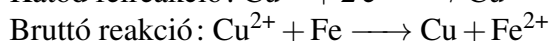
Megoldás:

Jelölések:

$$a_{\text{Fe}^{2+}} = 0,05, a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,03, T = 12^\circ\text{C}$$

Nem tudjuk a spontán folyamat irányát és a 12°C-os standard elektródpotenciálokat sem (csak a 25°C-os értékeket)! Mivel a két standard körülményekre megadott standard elektród potenciál különbsége elég nagy, továbbá az EME hőmérséklet függése viszonylag kicsi, feltételezhetjük, hogy a vas elektród az anód. Ezt a feltételezést az eredményeknek igazolnia kell!

Tehát $z = 2$ választással:



Írjuk fel az elektródpotenciálok Nernst-egyenleteit:

$$\varepsilon_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = \varepsilon_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ, 12^\circ\text{C}} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{\text{Fe}^{2+}}}, \quad (1)$$

$$\varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = \varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^{\circ, 12^{\circ}\text{C}} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}}, \quad (2)$$

melyekkel az EME is kifejezhető:

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} - \varepsilon_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = \varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^{\circ, 12^{\circ}\text{C}} - \varepsilon_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ, 12^{\circ}\text{C}} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = \frac{RT}{zF} \left(\ln K_{12^{\circ}\text{C}} - \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \right) = 0,701 \text{ V}. \quad (3)$$

Itt kihasználtuk az egyensúlyi állandó és a megfelelő hőmérsékleten vett standard potenciálok közti kapcsolatot, hiszen $\varepsilon_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ, 12^{\circ}\text{C}}$ és $\varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^{\circ, 12^{\circ}\text{C}}$ nem ismertek.

Mivel a kapott EME pozitív, az anód és katód szerepekre vonatkozó feltételezés helyes volt.

A kérdéses termokémiai mennyiségeket pedig EME segítségével számítjuk:

$$\Delta_r G = -zFE = -135 \text{ kJ/mol}, \quad (4)$$

$$\Delta_r S = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -90,7 \text{ J/molK}, \quad (5)$$

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T \Delta_r S = -161 \text{ kJ/mol}. \quad (6)$$

Fizikai kémia, pótpót zh (2014. december 18.) / A csoport

1. Az A anyagból két párhuzamos elsőrendű reakcióval B illetve C termék képződik. Mind a kiindulási anyag, mind pedig a termékek gázhalmazállapotúak. Az első reakció aktiválási energiája 123 kJ/mol, míg a másodiké 101 kJ/mol. 300 °C-on állandó térfogatban tiszta A anyagból kiindulva, a reakció megindítása után 0,5 órával képződött gázelegyenben az A móltörtje 0,6 míg B móltörtje 0,15. Milyen hőmérsékletet alkalmazzunk, ha azt szeretnénk hogy a termékarány 1:1 legyen? Mekkora ezen a hőmérsékleten az A anyag felezési ideje?

(3 pont)

Megoldás:

Jelölések:

$E_a^B=123$ kJ/mol; $E_a^C=101$ kJ/mol; $T_1=573.15$ K; $t_1=0.5$ h
móltörtök: $x_A=0,6$ és $x_B=0,15$, így $x_C=0,25$

Párhuzamos reakciókra érvényes termékarány: $\frac{[B]}{[C]} = \frac{x_B}{x_C} = \frac{k_B}{k_C}$, amit az ismeretlen T_2 hőmérsékletre alkalmazva az Arrhenius-összefüggésekkel együtt adódik:

$$k_B(T_2) = A_B e^{-\frac{E_a^B}{RT_2}} = k_C(T_2) = A_C e^{-\frac{E_a^C}{RT_2}}, \quad (1)$$

az 1:1 termékarány miatt. Az egyenletek logaritmusát véve az ismeretlen T_2 kifejezhető:

$$\ln A_B - \frac{E_a^B}{RT_2} = \ln A_C - \frac{E_a^C}{RT_2}, \text{ tehát } T_2 = \frac{E_a^B - E_a^C}{R(\ln A_B - \ln A_C)}. \quad (2)$$

A hiányzó mennyiségeket a T_1 hőmérsékleten ismert adatokból számíthatjuk:

$$x_A = \frac{[A]}{[A]_0} = e^{-[k_B(T_1)+k_C(T_1)]t_1}, \text{ amiből } k_B(T_1) + k_C(T_1) = 1.02 \text{ h}^{-1} \quad (3)$$

Továbbá $\frac{x_B}{x_C} = \frac{0,15}{0,25} = 0.6 = \frac{k_B}{k_C}$.

Ebből következik, hogy $k_B(T_1) = 0,38 \text{ h}^{-1}$, és $k_C(T_1) = 0,64 \text{ h}^{-1}$.

A keresett preexponenciális tényezők pedig így

$$A_B = \frac{k_B(T_1)}{e^{-\frac{E_a^B}{RT_1}}} = 6,3 \cdot 10^{10} \text{ h}^{-1} \quad (4)$$

és hasonlóan $A_C = 1,02 \cdot 10^9 \text{ h}^{-1}$.

Mostmár számítható az ismeretlen hőmérséklet: $T_2 = 645 \text{ K}$.

A felezési idő párhuzamos reakciókra:

$$t_{1/2}(T_2) = \frac{\ln 2}{k_B(T_2) + k_C(T_2)} = 0.05 \text{ h}. \quad (5)$$

Az eredményt

$$k_B(T_2) = k_C(T_2) = A_B e^{-\frac{E_a^B}{RT_2}} \quad (6)$$

felhasználásával kapjuk.

2. Egy izomerizációs reakció ($A \rightleftharpoons B$) a $100 - 200^\circ\text{C}$ hőmérséklettartományban mindkét irányban elsőrendű, egyensúlyra vezető folyamat, az egyensúlyi állandó 150°C -on 2,30. Egy oldatot, melyben A koncentrációja $0,330 \text{ mol/dm}^3$, és B izomert nem tartalmaz, hirtelen 150°C -ra melegítünk, és azt tapasztaljuk, hogy 2,00 óra múlva az A izomer koncentrációja $0,200 \text{ mol/dm}^3$. Mekkora a szóban forgó két reakció sebességi állandója? Milyen koncentrációban tartalmazza a két izomert az oldat egyensúlyban? A fenti kísérletben mennyi idő után csökken az A izomer koncentrációja a felére?

(5 pont)

Megoldás:

Jelölések:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = 2,3; [A]_0 = 0,33 \text{ mol/dm}^3; [A] = 0,20 \text{ mol/dm}^3; t=2 \text{ h}$$

Érdemes az egyensúlyi koncentrációk számításával kezdeni:

$$[A]_e = \frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2} = \frac{[A]_0}{K + 1} = 0,1 \text{ mol/dm}^3, \rightarrow [B]_e = K[A]_e = 0,23 \text{ mol/dm}^3. \quad (1)$$

Az egyensúlyi koncentrációk ismeretében kaphatjuk meg a sebességi együtthatókat az egyensúlyi reakciókra vonatkozó koncentráció-idő függvényekkel:

$$\ln \left[\frac{[A](t) - [A]_e}{[A]_0 - [A]_e} \right] = -(k_1 + k_2)t = -(Kk_2 + k_2)t, \text{ amiből } k_2 = 0,13 \text{ h}^{-1}, \text{ és } k_1 = Kk_2 = 0,29 \text{ h}^{-1}. \quad (2)$$

A felezési idő, $t_{1/2}^A$ pillanatában: $[A](t_{1/2}^A) = [A]_0/2 = 0,165 \text{ mol/dm}^3$. Ezt a fenti koncentráció-idő függvénybe helyettesítve $t_{1/2}^A = 3,03 \text{ h}^{-1}$ adódik.

3. Az $\text{Ag(s)} \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{KCl (10 tömeg\% MeOH/víz elegy, } a_{\text{Cl}^-} = 0,07) \parallel \text{AgNO}_3 \text{ (aq, } c = 0,10 \text{ mol/dm}^3, \gamma_{\pm} = 0,85) \mid \text{Ag(s)}$ cella elektromotoros ereje 25°C -on $0,4804 \text{ V}$. Hogyan változik az AgCl oldhatósági szorzata a tiszta vizes oldathoz képest a 10 tömeg%-os metanol/víz elegyben, ha tudjuk, hogy $\varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^\circ(25^\circ\text{C, 10\% MeOH}) = 0,7757 \text{ V}$.

(Standard elektródpotenciálok 25°C -on, vízben: $\varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^\circ = 0,7996 \text{ V}$, $\varepsilon_{\text{Ag}+\text{Cl}^-/\text{AgCl}}^\circ = 0,2223 \text{ V}$.)

(3 pont)

Megoldás:

Jelölések:

$$\varepsilon_{\text{Ag}+\text{Cl}^-/\text{AgCl, aq}}^\circ = 0,2223 \text{ V}, \varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+, \text{aq}}^\circ = 0,7996 \text{ V}, \varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+, \text{me}}^\circ = 0,7757 \text{ V}, E = 0,4804 \text{ V}, c_{\text{Ag}^+} = 0,1 \text{ mol/dm}^3, a_{\text{Cl}^-, \text{me}} = 0,07, \gamma_{\pm} = 0,85, T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}, F = 96485 \text{ C/mol}, R = 8,314 \text{ J/molK}$$

Hogyan változik meg az oldhatósági szorzata az AgCl -nak a metanolos oldatban a vízbéli oldathoz képest? Az oldhatósági szorzat kapcsolatot teremt az első és másodfajú elektródok Nernst-egyenlete között, azaz

$$L_{\text{AgCl}} = \exp \left[\left(\varepsilon_{\text{Ag}+\text{Cl}^-/\text{AgCl}}^\circ - \varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^\circ \right) \frac{zF}{RT} \right], \quad (1)$$

tehát meg kell határozni a vizes és metanolos oldatban az oldhatósági szorzatot. Vizes oldat esetén:

$$L_{\text{AgCl, aq}} = \exp \left[\left(\varepsilon_{\text{Ag}+\text{Cl}^-/\text{AgCl, aq}}^\circ - \varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+, \text{aq}}^\circ \right) \frac{zF}{RT} \right] = \left[(0,2223 \text{ V} - 0,7996 \text{ V}) \frac{zF}{RT} \right] = 1,745 \cdot 10^{-10}, \quad (2)$$

míg ha felírjuk a fenti képletet metanolos oldatra, akkor láthatjuk, hogy az alkoholos oldatbeli másodfajú standard elektródpotenciál nem ismert. Azonban adott egy olyan galvánelem is, melyben

szintén szerepel ez az elektród, mint anód. Ennek az elektródnak a potenciálja felírható az elektromotoros erő és a katódpotenciál segítségével:

$$\varepsilon_a = \varepsilon_k - E, \quad (3)$$

melyben a katód egy elsőfajú ezüst elektród, melynek a félcellareakciója és a hozzá tartozó Nernst-egyenlet:



$$\varepsilon_k = \varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+, \text{aq}} = \varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+, \text{aq}}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{\text{Ag}^+, \text{aq}}}. \quad (5)$$

Mivel az aktivitási együttható nem egységnyi, a katódoldali ezüst aktivitása a következőképp fejezhető ki:

$$a_{\text{Ag}^+, \text{aq}} = \frac{c_{\text{Ag}^+, \text{aq}} \gamma_{\pm}}{c_0} = \frac{0,1 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,85}{1 \text{ mol/dm}^3} = 0,085, \quad (6)$$

tehát a katódpotenciál és az anódpotenciál:

$$\varepsilon_k = 0,7996 \text{ V} - \frac{RT}{zF} \ln 0,085 = 0,8629 \text{ V}, \quad (7)$$

$$\varepsilon_a = 0,8629 \text{ V} - 0,4804 \text{ V} = 0,3825 \text{ V}. \quad (8)$$

Ha felírjuk az anód esetében (redukcióra) a félcella folyamatot és a Nernst-egyenletet



$$\varepsilon_a = \varepsilon_{\text{Ag}+\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{me}} = \varepsilon_{\text{Ag}+\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{me}}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cl}^-, \text{me}}, \quad (10)$$

láthatjuk, hogy a keresett standard potenciál kifejezhető:

$$\varepsilon_{\text{Ag}+\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{me}}^\circ = \varepsilon_a + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cl}^-, \text{me}} = 0,3825 \text{ V} + \frac{RT}{zF} 0,07 = 0,3142 \text{ V}. \quad (11)$$

Tehát az AgCl oldhatósági szorzata a metanolos oldatban:

$$L_{\text{AgCl}, \text{me}} = \exp \left[\left(\varepsilon_{\text{Ag}+\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{me}}^\circ - \varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+, \text{me}}^\circ \right) \frac{zF}{RT} \right] = \left[(0,3142 \text{ V} - 0,7757 \text{ V}) \frac{zF}{RT} \right] = 1,143 \cdot 10^{-10}, \quad (12)$$

így az oldhatósági szorzat $6 \cdot 10^{-11}$ -el csökken.

4. **15 °C-on** az alábbi cella elektromotoros erejének időbeli változását vizsgáljuk:



A cella működése során azt tapasztaljuk, hogy 3,5 perc alatt az elektromotoros erő 14,39 mV-tal csökken, és az ismeretlen Ni^{2+} koncentráció az 1,417-szeresére növekszik. Milyen folyamat játszódik le a cellában és mekkora az ismeretlen Ni^{2+} koncentráció a kiindulási etanolos oldatban? Hogyan változik a folyamatot kísérő szabadentalpia-változás?

(Az etanolos oldatokban az egyes ionok közepes aktivitási együtthatóit tekintjük egységnyinek. **25 °C-on, vízben:** $\varepsilon_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}}^\circ = -0,257 \text{ V}$ és $\varepsilon_{\text{Ag}+\text{Cl}^-/\text{AgCl}}^\circ = 0,2223 \text{ V}$.)

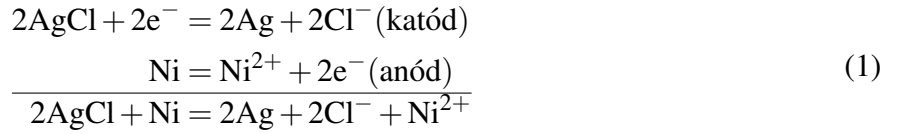
(5 pont)

Megoldás:

Jelölések:

$c_{\text{Cl}^-,t} = 0,25 \text{ M}$, $V_{\text{Ni}^{2+}} = V_{\text{Cl}^-} = 1 \text{ dm}^3$, $t' - t = 3,5 \text{ min}$, $\Delta E = 14,39 \text{ mV}$, $T = 15^\circ\text{C} = 288 \text{ K}$, $\gamma_{\pm} = 1$,
 $F = 96485 \text{ C/mol}$, $R = 8,314 \text{ J/molK}$

Milyen folyamat játszódik le a cellában? A galvánelemet megadta a feladat:



Mekkora volt az ismeretlen Ni^{2+} koncentráció? A kérdés megválaszolásához először érdemes felírni a félcella reakciókhoz tartozó Nernst-egyenleteket, hogy lássuk hogy lehetne kifejezni a keresett mennyiséget. A katód folyamat és a hozzá tartozó Nernst egyenlet t és t' időpillanatokban:



$$\varepsilon_{k,t} = \varepsilon_{\text{Ag}+\text{Cl}^-/\text{AgCl}} = \varepsilon_{\text{Ag}+\text{Cl}^-/\text{AgCl}}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cl}^-,t}, \quad (3)$$

$$\varepsilon_{k,t'} = \varepsilon_{\text{Ag}+\text{Cl}^-/\text{AgCl}} = \varepsilon_{\text{Ag}+\text{Cl}^-/\text{AgCl}}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cl}^-,t'}, \quad (4)$$

valamint az anódfolyamat (redukcióra felírva) és a hozzá tartozó Nernst-egyenlet t és t' időpillanatokban:



$$\varepsilon_{a,t} = \varepsilon_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}} = \varepsilon_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{\text{Ni}^{2+},t}}, \quad (6)$$

$$\varepsilon_{a,t'} = \varepsilon_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}} = \varepsilon_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{\text{Ni}^{2+},t'}}. \quad (7)$$

Láthatjuk, hogy a keresett mennyiség a 6. egyenletben jelenik meg, azonban sem az elektródpotenciál, sem a standard elektródpotenciál nem ismert, hiszen a feladatban utóbbiból csak a 25°C -ra vonatkoztatott adat van megadva. Ismerjük azonban, hogy a $t' - t$ idő alatt, hogyan változik a Ni^{2+} koncentráció:

$$a_{\text{Ni}^{2+},t'} = 1,417 a_{\text{Ni}^{2+},t}, \quad (8)$$

amit úgyis megfogalmazhatunk, hogy az eredeti Ni^{2+} koncentrációhoz hozzáadódik valamennyi a galváncella reakciója során:

$$a_{\text{Ni}^{2+},t'} = a_{\text{Ni}^{2+},t} + \Delta a_{\text{Ni}^{2+}}. \quad (9)$$

A nikkelnövekmény nyilvánvalóan nem független azonban az anódfolyamattól, hiszen a reakció sztöchiometriája szerint egy Ni^{2+} oldatba kerülésekor két Cl^- is az oldatba kerül:

$$a_{\text{Ni}^{2+},t'} = a_{\text{Ni}^{2+},t} + 0,5 \left(a_{\text{Cl}^-,t'} - a_{\text{Cl}^-,t} \right), \quad (10)$$

melyből a $a_{\text{Cl}^-,t}$ ismert, hiszen ha $\gamma_{\pm} = 1$, akkor $a_{\text{Cl}^-,t} = 0,25$. Tehát a kezdeti Ni^{2+} koncentráció (aktivitás) megadható a 8. és 10. egyenletek segítségével:

$$1,417 a_{\text{Ni}^{2+},t} = a_{\text{Ni}^{2+},t} + 0,5 \left(a_{\text{Cl}^-,t'} - a_{\text{Cl}^-,t} \right) \quad (11)$$

$$a_{\text{Ni}^{2+},t} = \frac{0,5}{0,417} (a_{\text{Cl}^-,t'} - a_{\text{Cl}^-,t}) \quad (12)$$

Továbbra sem ismerjük azonban a $a_{\text{Cl}^-,t'}$, amit továbbra sem tudunk kiszámítani a megfelelő Nernst-egyenletből, hiszen sem az elektródpotenciál, sem a standard elektródpotenciál nem ismert. Vegyük észre azonban, hogy egyikre sincs ehhez szükség, hiszen ismerjük a t és t' időpillanatok közötti elektromotoros erő különbséget:

$$\Delta E = E_t - E_{t'} = (\varepsilon_{k,t} - \varepsilon_{a,t}) - (\varepsilon_{k,t'} - \varepsilon_{a,t'}) \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \Delta E = \varepsilon_{\text{Ag}+\text{Cl}^-/\text{AgCl}}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cl}^-,t} - \varepsilon_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{\text{Ni}^{2+},t}} \\ - \varepsilon_{\text{Ag}+\text{Cl}^-/\text{AgCl}}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cl}^-,t'} + \varepsilon_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{\text{Ni}^{2+},t'}}, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\Delta E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-,t'} a_{\text{Ni}^{2+},t'}}{a_{\text{Cl}^-,t} a_{\text{Ni}^{2+},t}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-,t'} 1,417 a_{\text{Ni}^{2+},t}}{a_{\text{Cl}^-,t} a_{\text{Ni}^{2+},t}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-,t'} 1,417}{a_{\text{Cl}^-,t}}, \quad (15)$$

Tehát t' pillanatban a kloridaktivitás:

$$a_{\text{Cl}^-,t'} = a_{\text{Cl}^-,t} \exp \left[\frac{\Delta E zF}{RT} \right] = 0,25 \exp \left[0,01439 \text{ V} \frac{zF}{RT} \right] = 0,375, \quad (16)$$

amit visszahelyettesítve a 12. egyenletbe megkapjuk az eredeti nikkell aktivitást:

$$a_{\text{Ni}^{2+},t} = \frac{0,5}{0,417} (0,375 - 0,25) = 0,15. \quad (17)$$

Hogyan változik meg a folyamatot kísérő szabadentalpia változás? Mivel az egyes elektromotoros erőket nem ismerjük, továbbra is érdemes csak a különbségüket vizsgálni:

$$\Delta_r G_t = -zF E_t \quad (18)$$

$$\Delta_r G_{t'} = -zF E_{t'} \quad (19)$$

$$\Delta \Delta_r G = \Delta_r G_t - \Delta_r G_{t'} = -zF E_t + zF E_{t'} = -zF (E_t - E_{t'}) = -zF (\Delta E) = -2,8 \text{ kJ/mol}, \quad (20)$$

tehát 2,8 kJ/mol-al csökken a szabadentalpiája a rendszernek.