

## Equilíbrio em Sistemas Não-Ideais

### 16.1 O CONCEITO DE ATIVIDADE

A discussão matemática dos capítulos precedentes ficou restrita aos sistemas que se comportavam idealmente; os sistemas eram constituídos por gases ideais, ou misturas ideais gasosas, líquidas, sólidas. Muitos desses sistemas descritos no Cap. 15 não são ideais; a questão que se levanta, então, é como trataremos matematicamente os sistemas não-ideais. Estes sistemas podem ser estudados convenientemente mediante os conceitos de fugacidade e atividade, introduzidos por G. N. Lewis.

O potencial químico de um componente numa mistura ideal é em geral uma função da temperatura, da pressão e da composição da mistura. Em misturas gasosas escrevemos o potencial químico de cada componente como a soma de duas parcelas:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln f_i. \quad (16.1)$$

O primeiro termo,  $\mu_i^\circ$ , é função somente da temperatura, enquanto que a fugacidade,  $f_i$ , do segundo termo pode depender da temperatura, da pressão e da composição da mistura. A fugacidade é uma medida do potencial químico do gás  $i$  na mistura. Na Seç. 10.9 descrevemos um método para avaliar a fugacidade de um gás puro.

Agora restringiremos a nossa atenção às soluções líquidas, embora a maior parte do que será dito também possa ser aplicado às soluções sólidas. Para qualquer componente  $i$  de qualquer mistura líquida, podemos escrever

$$\mu_i = g_i(T, p) + RT \ln a_i, \quad (16.2)$$

onde  $g_i(T, p)$  é função somente da temperatura e da pressão, enquanto  $a_i$ , a *atividade de  $i$* , pode ser função da temperatura, da pressão e da composição. Como foi escrita, a Eq. (16.2) não é particularmente informativa, entretanto, indica que, a uma certa temperatura e pressão, um aumento da atividade de uma substância implica aumento do potencial químico da substância. *Esta equivalência entre a atividade e o potencial químico*, através de uma equação da forma da Eq. (16.2), é a propriedade fundamental da atividade. A teoria do equilíbrio poderia ser desenvolvida completamente em termos das atividades das diversas substâncias, em lugar dos potenciais químicos.

Para usarmos a Eq. (16.2) devemos conhecer com precisão a função  $g_i(T, p)$ , de modo que  $a_i$  tenha um significado bem definido. São usadas, comumente, duas maneiras para descrever  $g_i(T, p)$ , cada uma levando a sistemas diferentes de atividades. Em cada um dos sistemas, ainda permanece válida a afirmação de que a atividade de um componente é uma medida do seu potencial químico.

## 16.2 O SISTEMA DE ATIVIDADES RACIONAIS

No sistema de atividades racionais,  $g_i(T, p)$  é identificado com o potencial químico do líquido puro,  $\mu_i^\circ(T, p)$ :

$$g_i(T, p) = \mu_i^\circ(T, p). \quad (16.3)$$

Então, a Eq. (16.2) torna-se

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i. \quad (16.4)$$

Quando  $x_i \rightarrow 1$ , o sistema tende a ser constituído por  $i$  puro e  $\mu_i$  tende para  $\mu_i^\circ$ , de modo que

$$\mu_i - \mu_i^\circ = 0 \quad \text{para} \quad x_i \rightarrow 1.$$

Portanto, na Eq. (16.4) temos  $\ln a_i = 0$ , para  $x_i \rightarrow 1$ , ou

$$a_i = 1 \quad \text{para} \quad x_i \rightarrow 1. \quad (16.5)$$

Ou seja, a atividade de um líquido puro é igual à unidade.

Se compararmos a Eq. (16.4) com  $\mu_i$  de uma solução líquida ideal,

$$\mu_i^{\text{id}} = \mu_i^\circ + RT \ln x_i; \quad (16.6)$$

subtraindo a Eq. (16.6) da Eq. (16.4), obtemos

$$\mu_i - \mu_i^{\text{id}} = RT \ln \frac{a_i}{x_i}. \quad (16.7)$$

O coeficiente de atividade racional de  $i$ ,  $\gamma_i$ , é definido por

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}. \quad (16.8)$$

Com esta definição, a Eq. (16.7), torna-se

$$\mu_i = \mu_i^{\text{id}} + RT \ln \gamma_i, \quad (16.9)$$

mostrando que  $\ln \gamma_i$  mede a extensão do afastamento da idealidade. Da relação dada pela Eq. (16.5) e da definição de  $\gamma_i$ , obtemos

$$\gamma_i = 1 \quad \text{para} \quad x_i \rightarrow 1. \quad (16.10)$$

Os coeficientes de atividades racionais são convenientes para os sistemas nos quais a fração molar de um dos componentes pode variar de zero a um como nas misturas de líquido, como, por exemplo, de acetona e clorofórmio.

## 16.2.1 Atividades Racionais; Substâncias Voláteis

A atividade racional dos constituintes voláteis nas misturas líquidas pode ser determinada com facilidade mediante a medida da pressão parcial deste componente na fase vapor que está em equilíbrio com a fase líquida. Como, no equilíbrio, os potenciais químicos de cada constituinte devem ser iguais nas duas fases, líquida e vapor, temos  $\mu_i(l) = \mu_i(g)$ . Usando a Eq. (16.4) para  $\mu_i(l)$  e admitindo que o gás seja ideal, sendo  $p_i$  a pressão parcial do componente  $i$ , podemos escrever

$$\mu_i^\circ(l) + RT \ln a_i = \mu_i^\circ(g) + RT \ln p_i.$$

Para o líquido puro,

$$\mu_i^\circ(l) = \mu_i^\circ(g) + RT \ln p_i^\circ,$$

onde  $p_i^\circ$  é a pressão de vapor do líquido puro. Subtraindo as duas últimas equações, membro a membro, e dividindo por  $RT$ , obtemos  $\ln a_i = \ln (p_i/p_i^\circ)$ , ou

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ}, \quad (16.11)$$

que é análoga à lei de Raoult e vale para soluções não-ideais. Assim, a medida de  $p_i$  sobre a solução e o conhecimento de  $p_i^\circ$  permite-nos calcular  $a_i$ . A partir de medidas em várias concentrações,  $x_i$ , podemos construir o gráfico da variação de  $a_i$  em função de  $x_i$ . Semelhantemente, os coeficientes de atividade podem ser calculados usando-se a Eq. (16.8) e colocados em função de  $x_i$ . As Figs. 16.1 e 16.2 mostram  $a_i$  e  $\gamma_i$  contra  $x_i$  no caso de sistemas binários que apresentem desvios positivos e negativos da lei de Raoult. Se as soluções fossem ideais, então  $a_i = x_i$  e  $\gamma_i = 1$ , para todos os valores de  $x_i$ .

Dependendo do sistema, o coeficiente de atividade de um componente pode ser maior ou menor do que a unidade. Em um sistema que apresenta desvios positivos de idealidade, o coeficiente de atividade, e portanto a tendência de escape, é maior do que em uma solução ideal de

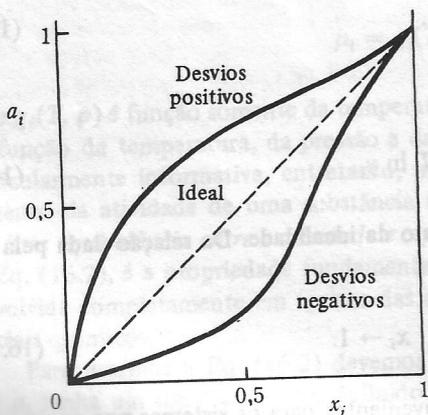


Fig. 16.1 Atividade contra fração molar.

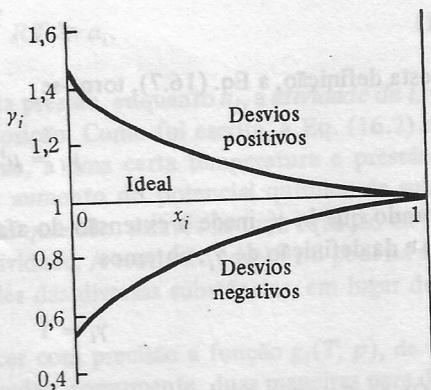


Fig. 16.2 Coeficiente de atividade contra fração molar.

mesma concentração. Em uma solução com desvio negativo da lei de Raoult, a substância possui uma tendência de escape inferior à que observaríamos numa solução ideal de mesma concentração;  $\gamma$  é menor do que a unidade.

### 16.3 PROPRIEDADES COLIGATIVAS

As propriedades coligativas de uma solução de solutos não-voláteis exprimem-se simplesmente em termos da atividade racional do solvente.

#### 16.3.1 Pressão de Vapor

Se a pressão de vapor do solvente sobre a solução for  $p$  e a atividade do solvente for  $a$ , teremos, a partir da Eq. (16.11),

$$a = \frac{p}{p^\circ} \quad (16.11a)$$

Se  $a$  for avaliado a partir de medidas de pressão de vapor a várias concentrações, estes valores poderão ser usados para o cálculo do abaixamento crioscópico, da elevação ebulioscópica e da pressão osmótica para qualquer concentração.

#### 16.3.2 Abaixamento Crioscópico

Se o solvente puro estiver em equilíbrio com a solução, a condição de equilíbrio  $\mu(l) = \mu^\circ(s)$  passará a ser, pela Eq. (16.4),  $\mu^\circ(l) + RT \ln a = \mu^\circ(s)$  ou

$$\ln a = -\frac{\Delta G_{\text{fus}}^\circ}{RT}$$

Repetindo a argumentação feita na Seção 13.6, obteremos, finalmente,

$$\ln a = -\frac{\Delta H_{\text{fus}}^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad (16.12)$$

que é o análogo da Eq. (13.15), válida para soluções ideais. Determinando  $a$  a partir de medidas de pressões de vapor, poderemos calcular o ponto de solidificação mediante a Eq. (16.12); inversamente, medindo o ponto de solidificação  $T$ , poderemos calcular  $a$  através da Eq. (16.12).

#### 16.3.3 Elevação Ebulioscópica

Um raciocínio análogo mostra que o ponto de ebulição está relacionado a  $\Delta H_{\text{vap}}^\circ$  e  $T_0$ , o calor de vaporização e o ponto de ebulição do solvente puro, mediante

$$\ln a = \frac{-\Delta H_{\text{vap}}^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad (16.13)$$

que é análoga à Eq. (13.29) para uma solução ideal.

Se  $s_0$  for a solubilidade calculada quando se despreza a interação iônica, então  $s_0^2 = K_{ps}$  e teremos

$$s = \frac{s_0}{\gamma_{\pm}}, \quad (16.89)$$

o que mostra que a solubilidade aumenta com a interação iônica. Pelo mesmo raciocínio feito na discussão da dissociação de ácidos fracos, poderemos mostrar que em uma solução 0,1 molal de um eletrólito inerte como o  $\text{KNO}_3$  a solubilidade aumenta de 25%. Este aumento da solubilidade produzido por um eletrólito inerte é conhecido pelo nome de “efeito salino de solubilização”. O efeito de um eletrólito inerte sobre a solubilidade de um sal como o  $\text{BaSO}_4$  será muito maior devido às cargas maiores dos íons  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . O efeito salino na solubilidade produzido por um eletrólito inerte não deve ser confundido com a *diminuição* da solubilidade devido a um eletrólito que possua um íon comum com o sal pouco solúvel. Além do mais, o efeito de “íon comum” é enorme em comparação com o efeito causado pelo eletrólito inerte.

## QUESTÕES

- 16.1 Que é atividade? De que forma ela está relacionada com a concentração, sendo, porém, diferente desta?
- 16.2 Qual a direção da influência da não-idealidade quando comparada com o caso de solução ideal (por exemplo, os desvios positivos da lei de Raoult) (a) no abaixamento crioscópico, (b) na elevação ebulioscópica e (c) na pressão osmótica?
- 16.3 Por que os desvios da idealidade começam a ocorrer em concentrações muito mais baixas nas soluções eletrolíticas do que nas soluções não-eletrolíticas?
- 16.4 Discuta e interprete as tendências do comprimento de Debye com o aumento da (a) temperatura, (b) constante dielétrica e (c) força iônica.
- 16.5 Qual a ordem correta dos seguintes eletrólitos inertes, em termos do aumento da dissociação do ácido acético:  $\text{NaCl}$  0,01 molal,  $\text{KBr}$  0,01 molal e  $\text{CuCl}_2$  0,01 molal?

## PROBLEMAS

- 16.1 O valor *aparente* do  $K_f$  em soluções de sacarose ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) em várias concentrações é

$m/(\text{mol/kg})$	0,10	0,20	0,50	1,00	1,50	2,00
$K_f/(\text{K kg/mol})$	1,88	1,90	1,96	2,06	2,17	2,30

- Calcule a atividade da água em cada uma das soluções.
- Calcule o coeficiente de atividade da água em cada uma das soluções.
- Construa um gráfico de  $a$  e de  $\gamma$  em função da fração molar da água na solução.
- Calcule a atividade e o coeficiente de atividade da sacarose em uma solução 1 molal.

- 16.2 A constante da lei de Henry para o clorofórmio em acetona a  $35,17^\circ\text{C}$  é 0,199, quando a pressão de vapor é medida em atm e a concentração do clorofórmio em fração molar. A pressão parcial do clorofórmio em várias concentrações é

$x_{\text{CHCl}_3}$	0,059	0,123	0,185
$p_{\text{CHCl}_3}/\text{mmHg}$	9,2	20,4	31,9

Se  $a = \gamma x$ , e  $\gamma \rightarrow 1$ , quando  $x \rightarrow 0$ , calcule os valores de  $a$  e  $\gamma$  para o clorofórmio nas três soluções.

- 16.3 Nas mesmas concentrações do Probl. 16.2, as pressões parciais da acetona são 323,2; 299,3 e 275,4 mmHg, respectivamente. A pressão de vapor da acetona pura é 344,5 mmHg. Calcule as atividades da acetona e os coeficientes de atividade nestas três soluções;  $a = \gamma x$ ;  $\gamma \rightarrow 1$  quando  $x \rightarrow 1$ .

- 16.4 O equilíbrio líquido-vapor no sistema álcool isopropílico-benzeno foi estudado numa faixa de composições, a  $25^\circ\text{C}$ . O vapor pode ser considerado como sendo um gás ideal. Sendo  $x_1$  a fração molar do álcool isopropílico no líquido e  $p_1$  a pressão parcial do álcool no vapor, temos os seguintes dados:

$x_1$	1,000	0,924	0,836
$p_1/\text{mmHg}$	44,0	42,2	39,5

- Calcule a atividade racional do álcool isopropílico quando  $x_1 = 1,000$ ,  $x_1 = 0,924$  e  $x_1 = 0,836$ .
  - Calcule o coeficiente de atividade racional do álcool isopropílico nas três composições do item (a).
  - Para  $x_1 = 0,836$ , calcule de quanto o potencial químico do álcool difere daquele que teria numa solução ideal.
- 16.5 Uma solução líquida binária regular é definida pela equação

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i + w(1 - x_i)^2,$$

onde  $w$  é uma constante.

- Qual é o significado da função  $\mu_i^\circ$ ?
  - Expresse  $\ln \gamma_i$  em termos de  $w$ ;  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade *racional*.
  - A  $25^\circ\text{C}$ ,  $w = 324 \text{ J/mol}$  para misturas de benzeno e tetracloreto de carbono. Calcule  $\gamma$  para o  $\text{CCl}_4$  em soluções onde  $x_{\text{CCl}_4} = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e 1,0.
- 16.6 O abaixamento crioscópico de soluções de etanol em água é dado na seguinte tabela.

$m/(\text{mol/kg H}_2\text{O})$	$\theta/\text{K}$	$m/(\text{mol/kg H}_2\text{O})$	$\theta/\text{K}$
0,074 23	0,137 08	0,134 77	0,248 21
0,095 17	0,175 52	0,166 68	0,306 54
0,109 44	0,201 72	0,230 7	0,423 53

Calcule a atividade e o coeficiente de atividade do etanol em solução 0,10 molal e 0,20 molal.

16.7 O abaixamento crioscópico de soluções aquosas de NaCl é:

$m/(\text{mol/kg})$	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
$\theta/\text{K}$	0,003676	0,007322	0,01817	0,03606	0,07144	0,1758	0,3470

- a) Calcule o valor de  $j$  para cada uma das soluções.  
 b) Construa um diagrama de  $j/m$  contra  $m$  e faça uma estimativa de  $-\log_{10} \gamma_{\pm}$  para cada uma das soluções.  $K_f = 1,8597 \text{ K kg/mol}$ . A partir da lei limite de Debye-Hückel pode-se mostrar que

$$\int_0^{0,001} (j/m) dm = 0,0226.$$

[G. Scatchard e S. S. Prentice, *J. A. C. S.*, 55, 4355 (1933).]

16.8 A partir dos dados da Tab. 16.1, calcule a atividade do eletrólito e a atividade média dos íons em soluções 0,1 molal de

- a) KCl, b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , c)  $\text{CuSO}_4$ , d)  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , e)  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ .

16.9 a) Calcule a molalidade iônica média,  $m_{\pm}$ , em soluções 0,05 molal de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , NaOH,  $\text{MgSO}_4$  e  $\text{AlCl}_3$ .

- b) Qual é a força iônica em cada uma das soluções do item (a)?

16.10 Mediante a lei limite, calcular o valor de  $\gamma_{\pm}$  em soluções  $10^{-4}$  e  $10^{-3}$  molal de HCl,  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{ZnSO}_4$ , a  $25^\circ\text{C}$ .

16.11 Calcule os valores de  $1/x$ , a  $25^\circ\text{C}$ , em soluções 0,01 e 1 molal de KBr. Para a água,  $\epsilon_r = 78,54$ .

16.12 a) Qual é a probabilidade total de encontrar o íon acompanhante de um íon central a uma distância maior do que  $1/x$  a partir desse?

- b) Qual é o raio da esfera ao redor do íon central, para o qual a probabilidade de conter o íon acompanhante é 0,5?

16.13 A  $25^\circ\text{C}$  a constante de dissociação do ácido acético é  $1,75 \times 10^{-5}$ . Através da lei limite, calcule o grau de dissociação em soluções 0,010, 0,10 e 1,0 molal. Compare esses valores com o valor aproximado obtido quando se despreza a interação iônica.

16.14 Estime o grau de dissociação do ácido acético 0,10 molal,  $K = 1,75 \times 10^{-5}$ , em KCl 0,5 molal, em  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  0,5 molal e em solução de  $\text{MgSO}_4$  0,5 molal.

16.15 Para o cloreto de prata a  $25^\circ\text{C}$ ,  $K_{\text{ps}} = 1,56 \times 10^{-10}$ . Com os dados da Tab. 16.1, faça uma estimativa da solubilidade do AgCl em soluções 0,001  $m$ , 0,01  $m$ , 0,1  $m$  e 1,0  $m$  de  $\text{KNO}_3$ . Construa um gráfico de  $\log_{10} s$  contra  $m^{1/2}$ .

16.16 Estime a solubilidade do  $\text{BaSO}_4$ ,  $K_{\text{ps}} = 1,08 \times 10^{-10}$ , em (a) solução de NaBr 0,1 molal e em (b) solução de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  0,1 molal.

estão presentes na linha vertical, aparecendo, então, o  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  anidro; em  $j$  temos uma mistura de  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ .

## Capítulo 16

- 16.1 (a) 0,99818; 0,99633; 0,99055; 0,9802; 0,9690; 0,9564  
 (b) 0,99998; 0,99992; 0,99947; 0,9979; 0,9951; 0,9909  
 (d) 1,24
- 16.2 ( $\alpha$ ;  $\gamma$ ): (0,061; 1,03); (0,135; 1,10); (0,211; 1,14)
- 16.3 ( $\alpha$ ;  $\gamma$ ): (0,9382; 0,997); (0,8688; 0,991); (0,7994; 0,981)
- 16.4 (a) 1,000; 0,959; 0,898 (b) 1,000; 1,038; 1,074 (c) 177 J/mol
- 16.5 (a)  $\mu_i^\circ$  é o  $\mu$  do  $i$  puro (b)  $RT \ln \gamma_i = w(1 - x_i)^2$  (c) 1,140; 1,0763; 1,0332; 1,00820; 1,000
- 16.6 ( $\alpha_2$ ;  $\gamma_2$ ): (0,0986; 0,986); (0,196; 0,981)
- 16.7 0,0149; 0,0209; 0,0322; 0,0437; 0,0583; 0,0832; 0,1077
- 16.8 ( $a_\pm$ ;  $a$ ): (a) 0,0769; 0,00591 (b) 0,0421;  $7,44 \times 10^{-5}$  (c) 0,016;  $2,6 \times 10^{-4}$   
 (d) 0,075;  $3,2 \times 10^{-5}$  (e) 0,0089;  $5,7 \times 10^{-11}$
- 16.9 (a) [ $m$ /(mol/kg)]: 0,0794; 0,05; 0,05; 0,114 (b) [ $I_c$ /(mol/kg)]: 0,15; 0,05; 0,20; 0,30
- 16.10 HCl; 0,988; 0,964; CaCl<sub>2</sub>; 0,960; 0,879; ZnSO<sub>4</sub>; 0,910, 0,743 16.11 3,0 nm; 0,30 nm
- 16.12 (a) 0,736 (b) 1,68/ $\kappa$
- 16.13 ( $m$ /mol/kg); 100 $\alpha$ ; 100 $\alpha_0$ ); (0,01; 4,18; 4,09); (0,10; 1,37; 1,31); (1,0; 4,51; 4,18)
- 16.14 0,0202; 0,0346; 0,149 16.15 10<sup>5</sup>s: 1,29; 1,38; 1,56; 1,84
- 16.16 (a)  $2,5 \times 10^{-5}$  (b)  $1,6 \times 10^{-5}$

## Capítulo 17

- 17.1 (a) -1,473 V; não-espontânea (b) -0,312 V; não-espontânea (c) 1,344 V; espontânea
- 17.2 (a)  $1,56 \times 10^{-53}$  (b)  $5,25 \times 10^{-10}$  (c)  $2,64 \times 10^{44}$
- 17.3 (a)  $1,54 \times 10^{37}$  (b)  $8,0 \times 10^{16}$  (c)  $1 \times 10^{-3}$  (d)  $8,7 \times 10^{40}$  (e)  $5 \times 10^{46}$   
 (f)  $1,7 \times 10^{-8}$
- 17.4 (a)  $\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{Fe}(\text{s}) \rightarrow 2\text{NiO}(\text{s}) + \text{FeO}(\text{s})$  (b) Independente de  $a_{\text{KOH}}$  (c) 1100 kJ/kg
- 17.5 (a) 0,38 (b)  $\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{Pb}(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ; sim  
 (c) 415 kJ/mol PbO<sub>2</sub> (d)  $\mathcal{E} = 2,041 + 0,05916 \log_{10} a$  (e) 605,4 kJ/kg
- 17.6 (a)  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Fe}(\text{s}) + \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})$   
 (b) -1,114 V;  $2,1 \times 10^{-36}$ ; 2,036 kJ/mol
- 17.7 (a)  $1,8 \times 10^{-4}$  (b) 0,029
- 17.8 (a) 100 (b) 0,10 (c)  $8,1 \times 10^{-5}$ ;  $4,0 \times 10^{-3}$ ; 0,16; 0,50; 0,91; 0,998; 0,99996
- 17.9 (a)  $K = 2,8 \times 10^6$  (b) -37 kJ/mol
- 17.10 (a) 0,799 V; 0,740 V; 0,681 V; 0,622 V (b) 0,324 V (c) -0,151 V
- 17.11  $\phi/V$ : 0,298; 0,339; 0,399; 0,458; 0,510; 0,562; 0,621; 0,681; 0,722
- 17.12 (a)  $\phi^\circ < 0$  (b)  $\phi^\circ < -0,414$  V (c) Solução básica
- 17.13 (a)  $\phi^\circ > 0,401$  V (b)  $\phi^\circ > 1,229$  V (c)  $\phi^\circ > 0,815$  (d) Solução ácida
- 17.14  $\text{Na}^+$ : -261,9 kJ/mol;  $\text{Pb}^{2+}$ : -24,3 kJ/mol;  $\text{Ag}^+$ : 77,10 kJ/mol 17.15 -10,5 kJ/mol
- 17.16 -131,1 kJ/mol
- 17.17  $\mathcal{E}^\circ = 0,22238$  V; [ $m$ /(mol/kg);  $\gamma_\pm$ ]: (0,001, 0,965); (0,01; 0,905); (0,1; 0,796); (1,0; 0,809);  
 (3; 1,316)
- 17.18 0,075 V; 0,156 V; 0,190 V
- 17.19 (a) [ $t$ /°C;  $\Delta G$ /(kJ/mol);  $\Delta S$ /(J/K mol);  $\Delta H$ /(kJ/mol)]: (0; -369,993; 10,83; -367,036);  
 (25; -370,394; 21,25; -364,060) (b) 0,131
- 17.20 0,171 17.21 0,78
- 17.22  $2\text{AgCl}(\text{s}) + \text{H}_2(f = 1) \rightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{aq}, m = 0,1)$ ;  $\Delta G = -66,785$  kJ/mol;  
 $\Delta S = -59,886$  J/K mol;  $\Delta H = -86,137$  kJ/mol
- 17.23 (a)  $\text{H}_2(p = 1 \text{ atm}) \rightarrow \text{H}_2(p = 0,5 \text{ atm})$ ;  $\mathcal{E} = 8,90$  mV  
 (b)  $\text{Zn}^{2+}(a = 0,1) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(a = 0,01)$ ;  $\mathcal{E} = 29,6$  mV
- 17.24 0,8261; 11,1 mV 17.25  $\approx 2 \times 10^{-12}$