

POTENCIOMETRIE

Základní pojmy

Anoda – oxidace

Katoda – redukce

Galvanický člunek – elektrický proud je výsledek spontánní chemické reakce
potenciál katody je vyšší než anody

Potenciometrie – metoda zabývající se měřením rovnovážného napětí galvanického člunku
v bezproudém stavu

Měrná (= indikační) elektroda – potenciál je závislý na složení roztoku, v němž je elektroda
ponořena

Srovnávací (= referentní) elektroda – potenciál je během měření konstantní

Rovnovážné napětí – rozdíl potenciálů měrné a referentní elektrody

$$U = E - E_{ref}$$

Základní pojmy

Nernstova rovnice
(zapisuje se ve směru redukce)



$$E = E^0(\text{ox, red}) - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a^x(X) \cdot a^y(Y)}{a^a(A) \cdot a^b(B)}$$

$E^0(\text{ox, red})$

standardní elektrodový potenciál

R

univerzální plynová konstanta (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

T

termodynamická teplota (K)

z

počet vyměňovaných elektronů

F

Faradayova konstanta (96 485 C.mol⁻¹)

$a(A), a(B), a(X), a(Y)$

aktivity jednotlivých složek

a, b, x, y

stechiometrické koeficienty

Základní pojmy

Aktivita složek

čisté složky v pevném stavu

jednotková

kapalné složky

$$a(X) = [X]_{rel} \cdot \gamma(X)$$

$$\gamma(X) \approx 1$$

voda v kapalném stavu

jednotková

Aproximace:

Plynné látky

poměr parciálního tlaku látky a standardního

tlaku $p^0 = 101\,325\text{ Pa}$

$$a_i = \frac{p_i}{p_0}$$

Standardní elektrodový potenciál $E^0(\text{ox,red})$ – tabelované hodnoty

– pro vodíkovou elektrodu je nulový pro všechny teploty

Typy a příklady elektrod

Měrné elektrody:

- **Elektrody I. druhu**

- kov ponořený do roztoku vlastních iontů
 - stříbrná elektroda v roztoku stříbrných iontů (měděná, olověná,...)

$$E = E^0(\text{Ag}^+, \text{Ag}) + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln[\text{Ag}^+]$$

- plynové elektrody (plyn v kontaktu se svými ionty v roztoku, rovnováha se ustanovuje pomocí Pt)
 - vodíková elektroda

- **Redoxní elektrody**

- inertní elektroda v roztoku obsahující redoxní pár
 - $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

$$E = E^0(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

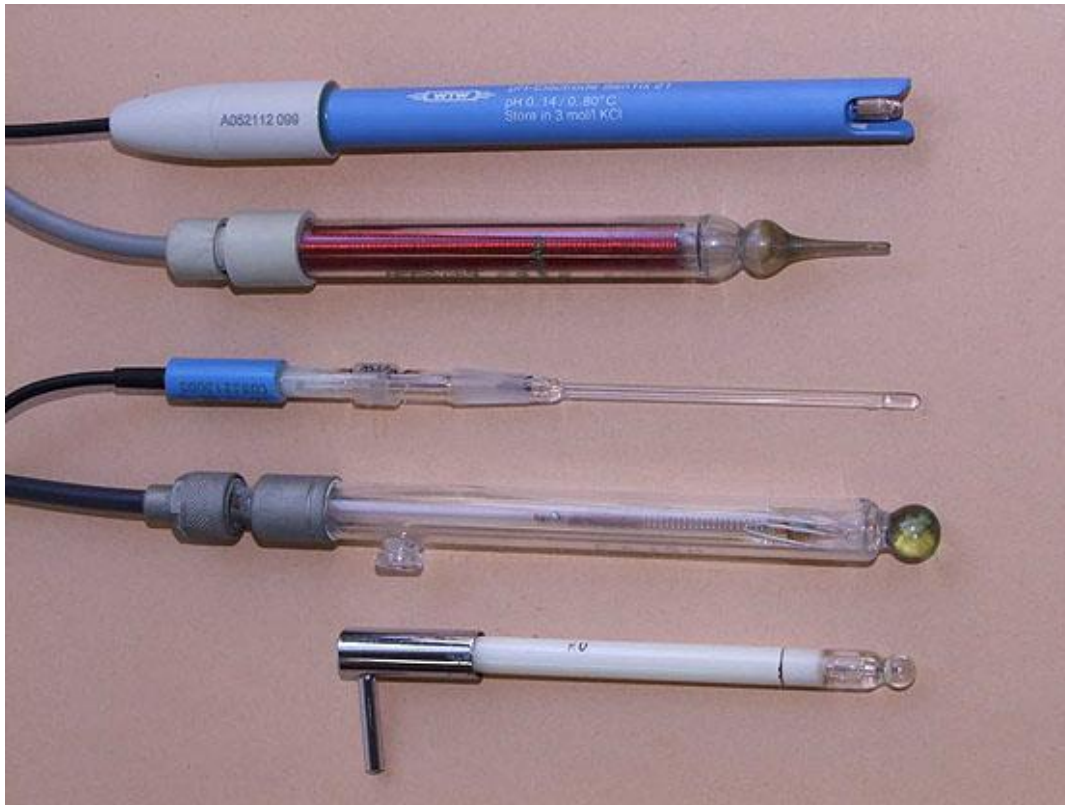
- $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

$$E = E^0(\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}) - \frac{R \cdot T}{5F} \cdot \ln \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

Typy a příklady elektrod

Měrné elektrody:

- ***Iontově selektivní elektrody (ISE, membránové elektrody)***
 - Membrána selektivní pro určité ionty
 - Fluoridová elektroda
 - Skleněná elektroda
 - $U = k + S \cdot \text{pH}$



http://ach.upol.cz/ucebnice2/memb_eldy.htm

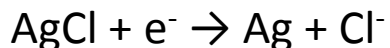
Typy a příklady elektrod

Referentní elektrody

- **Elektrody II. druhu**

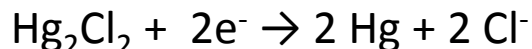
- kov potažený vrstvou nerozpustné soli svých iontů ponořený do roztoku iontů, které spoluvytvářejí nerozpustnou sraženinu

- Chloridostříbrná



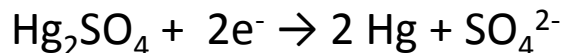
$$E = E^0(\text{AgCl}, \text{Ag}) - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln[\text{Cl}^-]$$

- Kalomelová



$$E = E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}) - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln[\text{Cl}^-]$$

- Merkurosulfátová



$$E = E^0(\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}) - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln[\text{SO}_4^{2-}]$$