

Cvičení z analytické chemie

Tereza Uhlíková

April 15, 2025

Potenciometrie

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

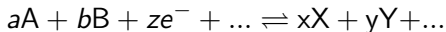
Srovnávací (= referentní) elektroda – potenciál je během měření konstantní

Rovnovážné napětí – rozdíl potenciálů měrné a referentní elektrody

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

Nernstova rovnice

Nernstova rovnice (zapisuje se ve směru redukce)



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

$E^0(\text{ox, red})$ - standardní elektrodový potenciál

R - univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T - termodynamická teplota (K)

z - počet vyměňovaných elektronů

F - Faradayova konstanta ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$a(A)$, $a(B)$, $a(X)$, $a(Y)$ - aktivity jednotlivých složek

a , b , x , y - stechiometrické koeficienty

Aktivita složek

čisté složky v **pevném stavu** jednotková

kapalné složky $a_X = [X]_{\text{rel}} \cdot \gamma(X)$ $\gamma(X) \approx 1$

voda v kapalném stavu jednotková

Plynné látky poměr parciálního tlaku látky a standardního tlaku

$$p^0 = 101325 \text{ Pa}, a_i = \frac{p_i}{p^0}$$

Standardní elektrodový potenciál $E^0(\text{ox, red})$ – tabelované hodnoty
– pro vodíkovou elektrodu je nulový pro všechny teploty

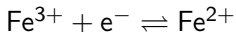
Měrné elektrody

Elektrody I. druhu

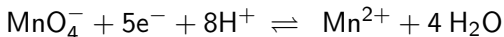
- kov ponořený do roztoku vlastních iontů - stříbrná elektroda v roztoku stříbrných iontů (měděná, olověná,...)

$$E = E^0(\text{Ag}^+, \text{Ag}) - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ag}^+]}{1},$$

- 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



$$E = E^0(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]},$$



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

Typy elektrod

Iontově selektivní elektrody (ISE, membránové elektrody)

- Membrána selektivní pro určité ionty
 - ▶ Fluoridová elektroda, Skleněná elektroda

Referentní elektrody

Elektrody II. druhu • kov potažený vrstvou nerozpustné soli svých iontů ponořený do roztoku iontů, které spolu vytvářejí nerozpustnou sraženinu

- Chloridostříbrná

$$E = E^0(\text{AgCl}, \text{Cl}^-) - \frac{RT}{1F} \ln \frac{[\text{Cl}^-]_1}{1},$$

- Kalomelová

$$E = E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}) - \frac{RT}{1F} \ln \frac{[\text{Cl}^-]_1}{1},$$

- Merkurosulfátová

$$E = E^0(\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}) - \frac{RT}{1F} \ln \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_1}{1},$$

Potenciál platinové elektrody se mění v závislosti na složení titrovaného roztoku.

- před bodem ekvivalence - z koncentrací obou redoxních forem titrované látky
- v ekvivalenci

$$E = \frac{E_{\text{analyt}}^0 + E_{\text{činidlo}}^0}{2}$$

- za bodem ekvivalence - z koncentrací obou redoxních forem činidla

Příklad 1

Platinová redoxní elektroda indikuje průběh oxidace iontů Fe^{2+} pomocí iontů ceričitých (silné oxidační činidlo). Měrná elektroda, která je kladným pólem článku, je propojena s referentní kalomelovou elektrodou o potenciálu 0,241 V.

- a) Napište Nernstovu rovnici pro platinovou redoxní elektrodu ponořenou do titrovaného roztoku.
- b) Jaké bude napětí článku, jestliže budou ionty Fe^{2+} z 60 procent vytitrovány?

hodnota $2,303RT/F$ je při dané teplotě 0,0592 V
 $E^0(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

Příklad 1

Platinová redoxní elektroda indikuje průběh oxidace iontů Fe^{2+} pomocí iontů ceričitých (silné oxidační činidlo). Měrná elektroda, která je kladným pólem článku, je propojena s referentní kalomelovou elektrodou o potenciálu 0,241 V.

- a) Napište Nernstovu rovnici pro platinovou redoxní elektrodu ponořenou do titrovaného roztoku.
- b) Jaké bude napětí článku, jestliže budou ionty Fe^{2+} z 60 procent vytitrovány?

hodnota $2,303RT/F$ je při dané teplotě 0,0592 V

$$E^0(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

a) $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ reakce pro elektrodu ve směru REDUKCE

$$E = E^0(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]},$$

kde $z = 1$, protože 1 elektron se vyměňuje

Platinová redoxní elektroda indikuje průběh oxidace iontů Fe^{2+} pomocí iontů ceričitých. Měrná elektroda, která je kladným pólem článku, je propojena s referentní kalomelovou elektrodou o potenciálu 0,241 V

b) pokud chceme při výpočtech používat desítkový logaritmus, použijeme převodní faktor $2,303 \cdot \frac{RT}{F} = 0,0592 \text{ V}$

$$E^0(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$E_{\text{ref}} = E_- = 0,241 \text{ V}$$

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 0,4 \cdot n_0 = 0,4$$

$$n(\text{Fe}^{3+}) = 0,6 \cdot n_0 = 0,6$$

$$E = 0,77 - 0,0592 \cdot \log \frac{0,4 \cdot n_0}{0,6 \cdot n_0} = 0,780 \text{ V}$$

$$U_{\text{MN}} = E_+ - E_- = 0,780 - 0,241 = 0,539 \text{ V}$$

Příklad 2

Měrná platinová elektroda byla ponořená do roztoku, který vznikl smícháním 40 ml roztoku FeSO_4 o koncentraci 0,01 mol/l a 10 ml roztoku $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ o koncentraci 0,1 mol/l.

$$E^0(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V},$$

$$R = 8,314 \text{ J/mol K},$$

$$F = 96485 \text{ C/mol},$$

hodnota $2,303RT/F$ je při teplotě 25°C rovna 0,0592 V.

a) Napište Nernstovu rovnici pro platinovou měrnou elektrodu ponořenou do směsného roztoku FeSO_4 a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

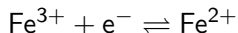
b) Jaký rovnovážný potenciál má platinová elektroda v tomto směsném roztoku?

c) Jaké bude elektromotorické napětí článku, složeného z měrné platinové elektrody a referentní nasycené kalomelové elektrody, ponořeného v tomto roztoku.

$$E_{\text{ref}} = 0,246 \text{ V?}$$

40 ml roztoku FeSO_4 o koncentraci 0,01 mol/l a 10 ml roztoku $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ o koncentraci 0,1 mol/l. Nernstovu rovnici, rovnovážný potenciál, elektromotorické napětí článku

$$E_{\text{SKE}} = 0,246 \text{ V}$$



$$E = E^0(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]},$$

kde $z = 1$, protože 1 elektron se vyměňuje

$$\text{b) } 2,303 \cdot \frac{RT}{F} = 0,0592 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

koncentrace jednotlivých roztoků ze zadání

$$V_{\text{FeSO}_4} = 0,04 \text{ l}; c_{\text{FeSO}_4} = 0,01 \text{ mol/l}$$

$$V_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = 0,01 \text{ l}; c_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = 0,1 \text{ mol/l}$$

výpočet látkového množství jednotlivých iontů

$$n_{\text{FeSO}_4} = c \cdot V = 0,0004 \text{ mol}; n_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = c \cdot V = 0,001 \text{ mol}$$

analytická koncentrace jednotlivých iontů v celém roztoku

$$c_{\text{FeSO}_4} = \frac{n}{V_{\text{celk}}} = 0,008 \text{ mol/l}; c_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{n}{V_{\text{celk}}} = 0,02 \text{ mol/l}$$

40 ml roztoku FeSO_4 o koncentraci $0,01 \text{ mol/l}$ a 10 ml roztoku $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ o koncentraci $0,1 \text{ mol/l}$. Nernstovu rovnici, rovnovážný potenciál, elektromotorické napětí článku

$$E_{\text{SKE}} = 0,246 \text{ V}$$

rovnovážná koncentrace iontů z látkové bilance

$$[\text{Fe}^{2+}] = c_{\text{FeSO}_4}; [\text{Fe}^{3+}] = 2c_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$$

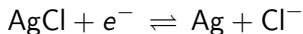
$$E = 0,77 - 0,05921 \cdot \log \frac{c_{\text{FeSO}_4}}{2c_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}} = 0,811 \text{ V}$$

c) $E_{\text{SKE}} = 0,246 \text{ V}$

$$E_{\text{MN}} = E_+ - E_- = 0,811 - 0,246 = 0,565 \text{ V}$$

Příklad 3

Následující reakce popisuje děj na chloridostříbrné elektrodě:



$$E^0(\text{AgCl}, \text{Cl}^-) = 0,222 \text{ V},$$

$$R = 8,314 \text{ J/mol K},$$

$$F = 96485 \text{ C/mol},$$

$$t = 25^\circ\text{C}$$

- Napište Nernstovu rovnici pro chloridostříbrnou elektrodu.
- Vypočítejte potenciál chloridostříbrné elektrody, která je ponořena do roztoku chloridu draselného o koncentraci 0,1 mol/l.
- O kolik voltů se změní potenciál chloridostříbrné elektrody z bodu (b), když roztok chloridu draselného naředíte 100 krát.

Nernstovu rovnici, do roztoku chloridu draselného o koncentraci 0,1 mol/l, chloridu draselného naředíte 100 krát.

a)

$$E = E^0(\text{AgCl}, \text{Cl}^-) - \frac{RT}{1F} \ln \frac{[\text{Cl}^-][\text{Ag}]}{[\text{AgCl}]},$$

aktivity nenabitých složek se rovnají 1

b) $2,303 \cdot \frac{RT}{F} = 0,0592 \text{ V}$, $E^0(\text{AgCl}, \text{Cl}^-) = 0,222 \text{ V}$, $c_{\text{Cl}^-} = 0,1 \text{ mol/l}$

$$E = 0,222 - 0,0592 \cdot \log 0,1 = 0,281 \text{ V}$$

c) $c_{\text{Cl}^-} = 0,001 \text{ mol/l}$

$$E = 0,222 - 0,0592 \cdot \log 0,001 = 0,400 \text{ V}$$

Změna potenciálu je $0,400 - 0,281 = 0,119 \text{ V}$

Příklad 4

Měrná platinová elektroda indikuje poměr koncentrací složek redoxního páru, který vznikl částečnou redukcí okyseleného roztoku KMnO_4 .

$$E^0(\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V},$$

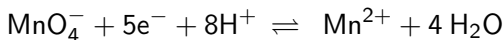
$$R = 8,314 \text{ J/mol K},$$

$$F = 96485 \text{ C/mol},$$

$$t = 25^\circ\text{C}$$

- Napište iontovou rovnici probíhajícího děje při redukcí KMnO_4 (MnO_4^-).
- Napište Nernstovu rovnici pro platinovou měrnou elektrodu ponořenou do částečně zredukovaného kyselé roztoku KMnO_4 .
- Vypočítejte poměr koncentrace manganatých iontů a manganistanu, pokud rovnovážný potenciál Pt elektrody v roztoku o $\text{pH } 2,0$ je roven $1,32 \text{ V}$.

okyseleného roztoku KMnO_4 , iontovou rovnicí, Nernstovu rovnici, poměr koncentrace manganatých iontů a manganistanu, pokud rovnovážný potenciál Pt elektrody v roztoku o $\text{pH } 2,0$ je roven $1,32 \text{ V}$.



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

$$\text{c) } 2,303 \cdot \frac{RT}{F} = 0,0592 \text{ V}, \quad E^0(\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}, \quad \text{pH} = 2, \\ E_{\text{MN}} = 1,32 \text{ V}$$

Nernstovu rovnici si rozdělíme

$$E = E^0(\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}) - \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]} - \frac{RT}{5F} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]^8}$$

vypočítáme si jednotlivé části

$$E - E^0 = 1,32 - 1,51 = -0,19 \quad \text{a} \quad \frac{RT}{5F} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]^8}$$

okyseleného roztoku KMnO_4 , iontovou rovnicí, Nernstovu rovnici, poměr koncentrace manganatých iontů a manganistanu, pokud rovnovážný potenciál Pt elektrody v roztoku o pH 2,0 je roven 1,32 V.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-2}$$

$$\frac{RT}{5F} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]^8} = \frac{0,0592}{5} \log \frac{1}{10^{-16}} = 0,18944$$

$$E - E^0 = -\frac{0,0592}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]} - \frac{RT}{5F} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]^8}$$

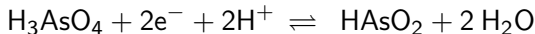
$$-0,19 = -0,01184 \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]} - 0,18944$$

$$\frac{(-0,19 + 0,18944)}{-0,01184} = 0,047297297 = \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]}$$

$$\frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]} = 1,115$$

Příklad 5

Vypočítejte z kolika procent byla původní H_3AsO_4 (kyselina trihydrogenarseničná) v analyzovaném roztoku zredukována na HAsO_2 (k. arsenitá) podle reakce



Této reakci odpovídá $E^0(\text{As}^{5+}, \text{As}^{3+}) = 0,580\text{ V}$. Článek je tvořen platinovou elektrodou jako elektrodou měrnou a referentní argentochloridovou elektrodou o potenciálu $0,222\text{ V}$. Rovnovážné napětí článku je $0,188\text{ V}$ při $\text{pH} = 2,5$ a teplotě $t = 25^\circ\text{C}$.

$$R = 8,314\text{ J/mol K},$$

$$F = 96485\text{ C/mol}$$

$$U = E_{\text{MN}} - E_{\text{ref}} = 0,188\text{ V}$$

$$\text{referentní elektroda } E_{\text{ref}} = 0,222\text{ V}$$

$$\text{měrná elektroda } E_{\text{MN}} = ?\text{ V}$$

vypočteme potenciál měrné elektrody

$$E_{\text{MN}} = U + E_{\text{ref}} = 0,188 + 0,222 = 0,410\text{ V}$$

z kolika procent byla původní H_3AsO_4 v roztoku zredukována na HAsO_2

tento potenciál odpovídá Nernstově rovnici ve tvaru

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{AsO}_2^-]}{[\text{AsO}_4^{3-}][\text{H}^+]^2}$$

po dosazení do této rovnice získáme poměr koncentrací

$$\frac{[\text{AsO}_2^-]}{[\text{AsO}_4^{3-}][\text{H}^+]^2} = 559069,5 \Rightarrow \frac{[\text{AsO}_2^-]}{[\text{AsO}_4^{3-}]} = 5,59$$

hledaný výsledek

$$\frac{\text{složky}}{\text{celku}} = \frac{[\text{AsO}_2^-]}{[\text{AsO}_4^{3-}] + [\text{AsO}_2^-]} = \frac{\frac{[\text{AsO}_2^-]}{[\text{AsO}_4^{3-}]}}{1 + \frac{[\text{AsO}_2^-]}{[\text{AsO}_4^{3-}]}} = \frac{5,59}{1 + 5,59} = 0,848$$

Bylo zredukováno 84,8 % H_3AsO_4 .