

Cvičení z analytické chemie

Tereza Uhlíková

April 15, 2025

Elektrolytický člunek

- reakce probíhá opačným směrem než v galvanickém člunku
- proud protéká opačným směrem než v galvanickém člunku

Vnější (rozkladné) napětí: $U_v = (E_a + \eta_a) - (E_k + \eta_k) + IR$

Přepětí η – míra polarizace elektrod

- udává o kolik větší napětí, proti napětí rovnovážnému, musíme vložit na elektrody, aby došlo k přeměně galvanického člunku na elektrolytický; IR - potenciálový spád je většinou zanedbatelný

Rovnovážný potenciál poločlunku se vypočítá z Nernstovy rovnice kvantitativní vylučování jednoho kovu ze směsi iontů kovů v roztoku redukcí na katodě při vhodném napětí.

Vylučováním kovu $\rightarrow$ snižováním koncentrace $\rightarrow$ potenciál zápornější pro oddělení musí platit $E_k(\text{kovu}) > E_k(\text{jiny kov})$

Příklad 1

Rozkladné napětí roztoku KOH o koncentraci $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ na lesklých platinových-elektrodách je 1,67 V. Předpokládejme rovnost aktivit a koncentrací, atmosférický tlak 104,52 kPa, tenze vodní páry 3,17 kPa, standardní atm. tlak 101,325 kPa, $t = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Jaké je anodické přepětí kyslíku η , je-li vodíkové přepětí nulové? Standardní elektronový potenciál reakce $4\text{H}^{+} + \text{O}_2 + 4\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ je 1,229 V.

Rozkladné napětí roztoku KOH o koncentraci $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ je 1,67 V. Předpokládejme rovnost aktivit a koncentrací, atmosférický tlak 101,325 kPa, $t = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Jaké je anodické přepětí kyslíku η_a , je-li vodíkové přepětí nulové? $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ je 1,229 V.

$$E_a = E_a^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{O}_2][\text{H}^+]^4},$$

$$[\text{O}_2] \approx 1; \quad [\text{H}^+] = 10^{-14}$$

$$E_a = 1,229 + \frac{8,314 \cdot 298,15}{4 \cdot 96485} \ln(10^{-14})^4 = 0,4 \text{ V},$$

$$E_k = E_k^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}^+]^2} = 0 + \frac{8,314 \cdot 298,15}{2 \cdot 96485} \ln(10^{-14})^2 = -0,828 \text{ V},$$

$$\eta_a = U_v - E_a + E_k = 0,441 \text{ V}$$

Příklad 2

Roztok síranu zinečnatého v kyselině sírové $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ je elektrolyzován na rtuťové katodě, jejíž potenciál se udržuje na $E_k = -0,90 \text{ V}$ při 30°C

- a) Jaká je konečná koncentrace zinečnatých iontů v roztoku.
- b) Může vyvíjející se vodík rušit elektrolýzu zinečnatých iontů?
 $E^0(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}(\text{Hg})) = -0,75 \text{ V}$; $\eta(\text{H}_2, \text{Hg}) = -0,89 \text{ V}$; celkový tlak $p = 105,6 \text{ kPa}$; tlak vodní páry $p_v = 4,24 \text{ kPa}$

Roztok síranu zinečnatého v kyselině sírové $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ je elektrolyzován na rtuťové katodě, jejíž potenciál se udržuje na $E_k = -0,90 \text{ V}$ při 30°C a) Jaká je konečná koncentrace zinečnatých iontů v roztoku. b) Může vyvíjející se vodík rušit elektrolýzu zinečnatých iontů? $E^0(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}(\text{Hg})) = -0,75 \text{ V}$; $\eta(\text{H}_2, \text{Hg}) = -0,89 \text{ V}$; celkový tlak $p = 105,6 \text{ kPa}$; tlak vodní páry $p_v = 4,24 \text{ kPa}$

$$a) \quad E_k = E_k^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Zn}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = -0,75 + \frac{8,314 \cdot 303,15}{2 \cdot 96485} \ln([\text{Zn}^{2+}])$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 1,028 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$b) \quad E_k = E_k^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}^+]^2} = 0 + \frac{8,314 \cdot 298,15}{2 \cdot 96485} \ln(2 \cdot 0,1)^2 = -0,042 \text{ V},$$

$$E_k + \eta_k = -0,932 \text{ V} < -0,90 \text{ V}$$

Coulometrie

Coulometrie – metoda, u níž se měří prošlý elektrický náboj (Q) v průběhu elektrolýzy

Faradayův zákon $n = \frac{Q}{z \cdot F}$ $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Coulometrie za konstantního napětí – procházející proud exponenciálně klesá z počáteční hodnoty I_0 tak, jak se snižuje koncentrace reagující látky

$$I = I_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

k - koeficient přenosu hmoty (s^{-1});

t - čas od počátku experimentu

$$Q = \int_0^t I_t dt$$

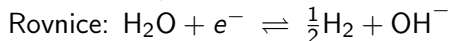
Coulometrická titrace – elektrolýza za konstantního proudu (mění se hodnota vloženého napětí)

$$Q = I \cdot t$$

Příklad 1

Navážka jednosytné organické kyseliny o hmotnosti 151,6 mg byla rozpuštěna ve vodě a coulometricky neutralizována hydroxidovým iontem produkovaným po dobu 6 min 22 s konstantním proudem 0,340 A.

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



a) Vypočítejte látkové množství vygenerovaných iontů OH^-

b) Vypočítejte molekulovou hmotnost kyseliny.

z Faradayova zákona elektrolýzy - látkové množství vygenerovaných iontů OH^-

$$n = \frac{Q}{zF} = \frac{It}{zF} = \frac{0,340 \cdot (6 \cdot 60 + 22)}{1 \cdot 96485} = 0,001346 \text{ mol}$$

b) molekulovou hmotnost získáme ze vztahu:

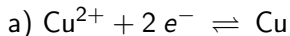
$$M = \frac{m(\text{org. kyselina})}{n(\text{org. kyselina})} = \frac{0,1516}{0,001346} = 112,62 \text{ g/mol}$$

Příklad 2

Obsah mědi ve vzorku byl stanoven coulometricky za konstantního proudu. Vzorek o hmotnosti 10 g byl rozpuštěn v H_2SO_4 , převeden do odměrné baňky o objemu 250 ml a doplněn destilovanou vodou po rysku. Do coulometrické cely byl přidán základní elektrolyt a bylo pipetováno 5 ml připraveného vzorku, který obsahoval stanovenou měď ve formě CuSO_4 . Analýza, během které se na katodě vyloučila měď, proběhla při proudu 10 mA po dobu 1 hod 30 min. $F = 96485 \text{ C/mol}$, $M_{\text{Cu}} = 63,546 \text{ g/mol}$

- Napište rovnici elektrochemického děje na katodě.
- Vypočítejte hmotnost mědi, která se vyloučí na katodě během analýzy 5 ml vzorku.
- Vypočítejte hmotnostní zlomek mědi v původním vzorku.

Příklad 2



b) $m_{\text{Cu}}(\text{v } 5 \text{ ml vzorku}) = n_{\text{Cu}}(\text{v } 5 \text{ ml vzorku}) \cdot A_{r\text{Cu}} = \frac{It}{zF} \cdot A_{r\text{Cu}} =$
 $\frac{0,010 \cdot (90 \cdot 60)}{2 \cdot 96485} \cdot 63,546 = 0,0178 \text{ g}$

c) celkové množství mědi ve vzorku, tedy množství mědi ve 250 ml je padesáti násobek hodnoty z bodu b)

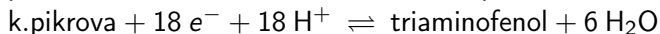
$$m_{\text{Cu}}(\text{celkem}) = m_{\text{Cu}}(\text{v } 5 \text{ ml vzorku}) \cdot \frac{250}{5} = 0,890 \text{ g}$$

a hmotnostní zlomek mědi ve vzorku

$$w_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}(\text{celkem})}{m_{\text{vzorku}}} = \frac{0,890}{10} = 0,089 \dots w_{\text{Cu}}(\%) = 8,9 \%$$

Příklad 3

Roztok s neznámým obsahem kyseliny pikrové (v roztoku HCl o $c = 1 \text{ mol/l}$) byl elektrolyzován za konstantního potenciálu $-0,65 \text{ V}$. Elektrolýza probíhala se 100% proudovým výtěžkem, přičemž kyselina pikrová se redukovala na triaminofenol podle rovnice



Za 100 s po zahájení elektrolýzy procházel elektrolyzérem proud 222 mA, za 600 s proud 32 mA. Kolik miligramů kyseliny pikrové ($M = 229,1 \text{ g/mol}$) bylo původně ve vzorku?

kyseliny pikrové elektrolyzován za konstantního potenciálu $-0,65\text{ V}$. kyselina pikrová se redukovala $\text{k.pikrova} + 18\text{ e}^- + 18\text{ H}^+ \rightleftharpoons \text{triaminofenol} + 6\text{ H}_2\text{O}$ Za 100 s proud 222 mA, za 600 s proud 32 mA. Kolik miligramů k. pikrové ($M = 229,1\text{ g/mol}$) ?

tentokrát coulometrie neprobíhá za konstantního proudu, ale za konstantního potenciálu. Proud naopak exponenciálně klesá v čase podle vztahu:

$$I_t = I_0 \cdot \exp^{-kt},$$

kde k představuje koeficient přenosu hmoty s rozměrem $[\text{s}^{-1}]$ náboj, který je potřeba k uskutečnění reakce za konstantního potenciálu je dán vztahem:

$$Q = \int_0^t I_t dt$$

spojíme-li oba předchozí vztahy a provedeme-li integraci až do nekonečného času od $t = 0$ do $t = \infty$ dostáváme vztah:

$$Q = \frac{I_0}{k}$$

kyseliny pikrové elektrolyzován za konstantního potenciálu $-0,65\text{ V}$. kyselina pikrová se redukovala $\text{k.pikrova} + 18\text{ e}^- + 18\text{ H}^+ \rightleftharpoons \text{triaminofenol} + 6\text{ H}_2\text{O}$ Za 100 s proud 222 mA , za 600 s proud 32 mA . Kolik miligramů k. pikrové ($M = 229,1\text{ g/mol}$) ?

z tohoto vztahu určíme celkový prošlý náboj během prováděné coulometrie
→ dvě rovnice o dvou neznámých

$$I_t = I_0 \cdot \exp^{-kt},$$

v čase $t = 100\text{ s}$ byl proud $0,222\text{ A}$

$$0,222 = I_0 \cdot \exp^{-k100}$$

v čase $t = 600\text{ s}$ byl proud $0,032\text{ A}$

$$0,032 = I_0 \cdot \exp^{-k600}$$

jejich řešením dostaneme $k = 0,003873\text{ s}^{-1}$ a $I_0 = 0,327\text{ A}$

kyseliny pikrové elektrolyzován za konstantního potenciálu $-0,65\text{ V}$. kyselina pikrová se redukovala $\text{k.pikrova} + 18\text{ e}^- + 18\text{ H}^+ \rightleftharpoons \text{triaminofenol} + 6\text{ H}_2\text{O}$ Za 100 s proud 222 mA , za 600 s proud 32 mA . Kolik miligramů k. pikrové ($M = 229,1\text{ g/mol}$) ?

yní již můžeme spočítat prošlý náboj Q

$$Q = \frac{I_0}{k} = \frac{0,327}{0,003873} = 84,42\text{ C}$$

a množství kyseliny pikrové ($z = 18$, protože 18 elektronů je třeba na každou redukovanou molekulu kyseliny pikrové)

$$m_{\text{k. pikrova}} = n_{\text{k. pikrova}} \cdot M_{\text{k. pikrova}} = \frac{Q}{zF} \cdot M_{\text{k. pikrova}}$$

$$m_{\text{k. pikrova}} = \frac{84,42}{18 \cdot 96485} \cdot 229,1 = 0,0111\text{ g}$$