

Cvičení z analytické chemie

Tereza Uhlíková

April 9, 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_a , 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. [0,441 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 $p_v = 4,24 \text{ kPa}$ [$1,028 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

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

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

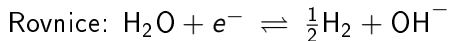
Coulometrická titrace – elektrolýza za konstantního proudu (mění se hodnota vloženého napětí)

$$Q = I \cdot t$$

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. [112,62 g/mol]

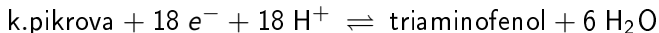
Příklad 2

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. [8,9 %]

Příklad 3

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



Za 100 s po zahájení elektrolyzy 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? [0,0111 g]