1. seminář

Potenciometrie - úvod

Otázky:

1. Článek a poločlánek, druhy potenciálů
2. Nernstova rovnice
3. Petersova rovnice
4. Elektrody 1., 2. a 3. druhu
5. Potenciály důležitých elektrod
6. Standardní potenciál

Teoretická část z Vláčilovy sbírky příkladů:

15.1 Základní vztahy

Předmětem potenciometrických měření využívaných k analytickým účelům jsou rozdíly potenciálu, které vznikají na styku dvou různých fází. Na tomto rozhraní dochází k rozdělení částic nesoucích elektrický náboj, spojenému obvykle s průběhem elektrochemické reakce

$$\mathrm{Ox} + z\,\mathrm{e} \rightleftharpoons \mathrm{Red}$$

a vytváří se elektrická dvojvrstva. Podle povahy fází vzniká na styku kovové elektrody a roztoku elektrolytu, tj. vodiče první a druhé třídy, *elektrodový potenciál*, na rozhraní dvou roztoků různé koncentrace nebo různého složení *difúzní potenciál* a mezi dvěma roztoky oddělenými elektrochemickou membránou *membránový potenciál*.

Elektrodový potenciál se ustaví v nejjednodušším uspořádání, je-li kovová elektroda (Red) ponořena do roztoku iontů téhož kovu (Ox). Ionty jako nositelé elektrického náboje ($z\,\mathrm{e}$) mohou přecházet z jedné fáze (roztoku) do druhé (kovu), a naopak. Obě fáze se elektricky nabíjejí a vytvoří se mezi nimi dvojvrstva. Přenos náboje tímto mezifázím je podstatou vzniku potenciálových rozdílů v galvanických článcích.

Vedle popsaného jednoduchého modelu elektrody se používá obecnější oxidačně-redukční elektroda tvořená indiferentním vodičem (např. platinou, uhlíkem) ponořeným do roztoku, který obsahuje nejméně dvě rozpustné látky, jež spolu tvoří oxidačně-redukční systém. Oxidovaná forma soustavy Ox může přijímat elektrony z kovu (n e) a měnit se na redukovanou formu Red, a naopak, podle rovnice

$$\mathrm{Ox} + n\,\mathrm{e} \rightleftharpoons \mathrm{Red}$$

V rovnovážném stavu získává vodič tolik elektronů z formy Red, kolik jich ve stejném časovém intervalu předá látce Ox, takže proud elektrodou neprochází.

Systém kovové elektrody (vodiče) a roztoku elektrolytu, do něhož je ponořena, se nazývá *poločlánek*. Absolutní hodnotu jeho potenciálu nelze změřit ani teoreticky vypočítat. K stanovení je třeba spojit měřený poločlánek s jiným, tzv. referentním, jehož potenciál je určen dohodou. Soustava dvou poločlánků se nazývá *elektrochemický článek* a rozdíl pozitivnějšího E_+ a méně pozitivního potenciálu E_- je *napětí článku* U_e, které lze snadno měřit:

$$U_e = E_+ - E_- \tag{15.1}$$

Článek se zapisuje schématem

$$(-)\quad \mathrm{Red}_1 \,|\, \mathrm{Ox}_1 \;\vdots\vdots\; \mathrm{Ox}_2 \,|\, \mathrm{Red}_2 \quad (+)$$

Jedna čára znamená fázové rozhraní mezi kovem elektrody a roztokem elektrolytu poločlánku, dvě čáry značí rozhraní mezi oběma poločlánky (kapalinové, membránové), na kterém je eliminován difúzní potenciál. Napětí článku se hodnotou i znaménkem rovná potenciálu pravé elektrody, je-li potenciál levé elektrody nulový. Jako srovnávací základ byla zvolena *standardní vodíková elektroda,* jejíž potenciál byl mezinárodní konvencí stanoven jako nulový při všech teplotách. Potenciály ostatních elektrod vztažené k této elektrodě a měřené za podmínek, kdy aktivita všech zúčastněných složek je rovna jedné, se nazývají *standardní* a značí se symbolem $E^{\circ}_{\mathrm{Ox,Red}}$. Elektrodová reakce se přitom zapisuje ve směru redukce. Hodnoty standardních potenciálů se uvádějí v tabulkách. V běžné praxi se vodíkové elektrody jako referentní neužívá, protože její realizace je obtížná, a nahrazuje se snadno připravitelnou elektrodou argentchloridovou, merkurochloridovou (kalomelovou), merkurosulfátovou apod.

Nernstova rovnice

Napětí mezi dvěma fázemi, např. kovem a roztokem, je dáno rozdílem jejich vnitřních potenciálů:

$$\Delta\varphi_{1,2} = \varphi_2 - \varphi_1 \tag{15.2}$$

Potenciál každé z fází lze vyjádřit prací potřebnou na překonání chemických vazebných a elektrických sil při převedení 1 molu nabitých částic i z daného místa do plynného stavu ve vakuu v nekonečnu. Množstvím práce se definuje *elektrochemický potenciál* $\tilde{\mu}_i$, pro nějž platí rovnice

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F\varphi \tag{15.3}$$

kde μ_i je chemický potenciál závisející na chemických vlastnostech částic, vyjádřených kvalitativně standardním chemickým potenciálem μ_i° a kvantitativně aktivitou částic a_i. Druhý člen je vnitřní elektrický potenciál, tj. práce elektrostatického charakteru, potřebná k přenesení náboje z_iF z nekonečna ve vakuu na dané místo o elektrickém potenciálu φ. Pro každou fázi (např. pro (1)) platí

$$\tilde{\mu}_{i(1)} = \mu_{i(1)}^\circ + RT \ln a_{i(1)} + z_i F\varphi_1 \tag{15.4}$$

V rovnovážném stavu jsou elektrochemické potenciály obou fází stejně velké, $\tilde{\mu}_{i(1)} = \tilde{\mu}_{i(2)}$, takže lze vypočítat rozdíl vnitřních potenciálů z rovnice (15.2).

Po dosazení Gibbsovy energie, představující „hnací sílu" reakce a rovné rozdílu chemických potenciálů se po zavedení definice standardního stavu dospěje k rovnici Nernstově

$$E = E^\circ + (RT/zF) \ln a_i \tag{15.5}$$

kde E je rovnovážný elektrodový potenciál,

E° – standardní elektrodový potenciál (vzhledem k standardní vodíkové elektrodě – SVE).

V případě oxidačně-redukční elektrody lze obdobným způsobem pro rovnovážný stav mezi formami Ox a Red, vyskytujícími se v roztoku, a indiferentním vodičem odvodit obecnější tvar, tzv. *rovnici Petersovu*:

$$E = E^{\circ}_{\mathrm{Ox,Red}} - (RT/nF)\ln(a_{\mathrm{Red}}/a_{\mathrm{Ox}}) \tag{15.6}$$

Pokud je v roztoku přítomna větší koncentrace indiferentního elektrolytu, lze aktivity elektroaktivních částic pokládat za úměrné koncentracím. V opačném případě je třeba znát aktivitní koeficienty y_i, neboť platí vztah

$$a_i = c_i y_i \tag{15.7}$$

Pro analytické účely má význam zavedení pojmu tzv. *podmíněného* (*formálního*) *elektrodového potenciálu*, což je hodnota potenciálu vztažená ke standardní vodíkové elektrodě, stanovená v roztoku jednotkové koncentrace formy Ox a Red za konkrétních podmínek (daného složení, pH, koncentrace látek tvořících komplexy atd.). Podmíněný potenciál je závislý na aktivitních koeficientech a na iontové síle roztoku. Je pro praktické potřeby analytika cennější než standardní potenciál, neboť jeho hodnota platí za konkrétních experimentálních podmínek.

Analytické využití Nernstovy rovnice

Jednotlivé elektrody používané při potenciometrických měřeních lze rozdělit do skupin podle typu elektrodové reakce, z níž se odvozuje rovnice pro výpočet jejich rovnovážného potenciálu.

1. Do první skupiny se zařazují elektrody z čistého kovu, popř. syceného plynem, nebo z kovu pokrytého jeho málo rozpustnou sloučeninou, ponořené do roztoku příslušných iontů.

a) Elektrody prvního řádu (prvního druhu)

Kov M je v rovnováze s roztokem kationtu kovu M^{z+} (např. stříbrná elektroda)

$$M^{z+} + z\,e \rightleftharpoons M \tag{15.8}$$

$$E = E^{\circ}_{M^{z+},M} + (RT/zF)\ln a_{M^{z+}} \tag{15.9}$$

Ušlechtilý kov sycený plynem je v rovnováze s příslušným iontem v roztoku (např. kationtová elektroda vodíková, aniontová chlorová).

$$H^{+} + e \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}H_2 \tag{15.10}$$

$$E = E^{\circ}_{H^{+},H_2} + (RT/F)\ln a_{H^{+}} - (RT/F)\ln \sqrt{p_r(H_2)} \tag{15.11}$$

kde $p_r(H_2) = p(H_2)/p^{\circ}$; $p(H_2)$ je parciální tlak vodíku a $p^{\circ} = 101{,}32$ kPa.

b) Elektrody druhého řádu (druhého druhu)

Kov M je pokryt vrstvou málo rozpustné soli MX, sloučeniny kationtu M^+ a aniontu X^-, který je obsažen v roztoku (aniontová elektroda). Mezi atomy kovu a anionty v roztoku se ustaví rovnováha prostřednictvím málo rozpustné soli (např. chloridostříbrná elektroda):

$$MX + e \rightleftharpoons M + X^- \tag{15.12}$$

$$E = E^\circ_{MX,M} - (RT/F) \ln a_{X^-} \tag{15.13}$$

Analogicky se odvodí vztah pro potenciál elektrody chloridortuťné a síranortuťné. Na elektrodu druhého řádu (druhu) lze pohlížet jako na elektrodu prvého řádu (druhu), u níž je aktivita kationtu kovu řízena součinem rozpustnosti. Rozpouštěcí rovnováha je charakterizována součinem rozpustnosti

$$MX \rightleftharpoons M^+ + X^- \qquad (K_s)_a = a_{M^+} a_{X^-} \tag{15.14}$$

takže

$$E = E^\circ_{M^+,M} + (RT/F) \ln (K_s)_a - (RT/F) \ln a_{X^-} \tag{15.15}$$

Z rovnic (15.15) a (15.13) plyne, že

$$E^\circ_{MX,M} = E^\circ_{M^+,M} + (RT/F) \ln (K_s)_a \tag{15.16}$$

Z rozdílů standardních potenciálů uvedených elektrodových reakcí lze vypočítat součin rozpustnosti.

Stejně se může postupovat u elektrod povlečených vrstvou hydroxidu nebo oxidu (např. merkurioxidové, antimonové):

$$\mathrm{M(OH)}_z \rightleftharpoons M^{z+} + z\,\mathrm{OH}^- \qquad (K_s)_a = a_{\mathrm{M}^{z+}} a^z_{\mathrm{OH}^-} \tag{15.17}$$

a vyjádřením $a_{\mathrm{OH}^-} = (K_{\mathrm{H_2O}})_a / a_{\mathrm{H}^+}$, – kde $(K_s)_a$ je součin rozpustnosti hydroxidu a $(K_{\mathrm{H_2O}})_a$ – iontový součin vody – dostaneme pro potenciál

$$E = E^\circ_{\mathrm{M(OH)}_z,\mathrm{M}} + (RT/F)\ln a_{\mathrm{H}^+} \tag{15.18}$$

kde

$$E^\circ_{\mathrm{M(OH)}_z,\mathrm{M}} = E^\circ_{\mathrm{M}^{z+},\mathrm{M}} + (RT/F)\ln (K_s)_a/(K_{\mathrm{H_2O}})_a \tag{15.19}$$

Kationtové elektrody druhého řádu jsou založeny na rovnováze mezi málo disociovaným komplexem ML_p a kovem M, charakterizované konstantou stability komplexu β_p. Odvození je podobné jako v předchozích případech, jenže místo součinu rozpustnosti se uplatňuje konstanta stability komplexu. Její hodnotu lze vypočítat z rozdílu standardních potenciálů příslušných elektrodových reakcí.

c) *Elektrody třetího řádu (třetího druhu)*

Elektroaktivní kation K^{p+} dává s aniontem L^{q-} komplex nebo málo rozpustnou sůl; s aniontem L^{q-} však poskytuje stabilnější komplex nebo méně rozpustnou sůl také elektroaktivní kation M^{z+}. Aktivita kationtu M^{z+} závisí na aktivitě aniontu L^{q-}, která je podmíněna aktivitou stanovovaného kationtu K^{p+}.

Schéma poločlánku, je-li ligandem EDTA (Y^{4-}), je

$$K^{p+}, KY^{(4-p)-}, MY^{(4-z)-} \mid M$$

Probíhají reakce

$$K^{p+} + Y^{4-} = KY^{(4-p)-}; \qquad (\beta_{KY})_a = \frac{a_{KY}}{a_{K^{p+}} a_{Y^{4-}}} \tag{15.20}$$

$$M^{z+} + Y^{4-} = MY^{(4-z)-}; \qquad (\beta_{MY})_a = \frac{a_{MY}}{a_{M^{z+}} a_{Y^{4-}}} \tag{15.21}$$

$$E = E^{\circ}_{M^{z+},M} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(\beta_{KY})_a}{(\beta_{MY})_a} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{MY}}{a_{KY}} + \frac{RT}{zF} \ln a_{K^{p+}} \tag{15.22}$$

2. Do druhé skupiny se zařazují elektrody oxidačně-redukční, realizované indiferentním kovem, který je ve styku s roztokem obsahujícím oxidovanou a redukovanou formu určité látky.

a) V rovnováze jsou kationty nebo komplexní ionty obsahující kov v různém mocenství:

$$M^{z+} + n\,e \rightleftharpoons M^{(z-n)+} \tag{15.23}$$

$$E = E^{\circ}_{M^{z+},\,M^{(z-n)+}} - (RT/nF)\ln\left(a_{M^{(z-n)+}}/a_{M^{z+}}\right) \tag{15.24}$$

b) Rovnováhy mezi obecným oxidačně-redukčním párem se účastní vodíkové ionty:

$$Ox + m\,H^{+} + n\,e = Red + (m/2)\,H_2O \tag{15.25}$$

$$E = E^{\circ}_{Ox,Red} + (mRT/nF)\ln a_{H^{+}} - (RT/nF)\ln\left(a_{Red}/a_{Ox}\right) \tag{15.26}$$

Ve všech rovnicích pro výpočet potenciálu lze převést přirozený logaritmus na dekadický a vyčíslit výraz 2,3 RT/F, který se pro teplotu 25 °C rovná 0,0592 V. Hodnoty výrazu při jiných teplotách jsou uvedeny v tab. 18.

Při analytických výpočtech se aktivita částice a_A ve zředěných roztocích vyjadřuje jako rovnovážná látková koncentrace [A].

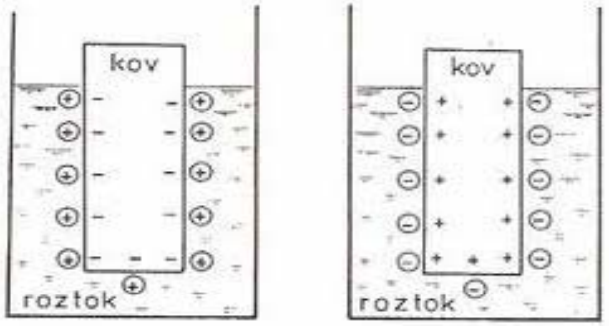
ELEKTROCHEMICKÉ METODY

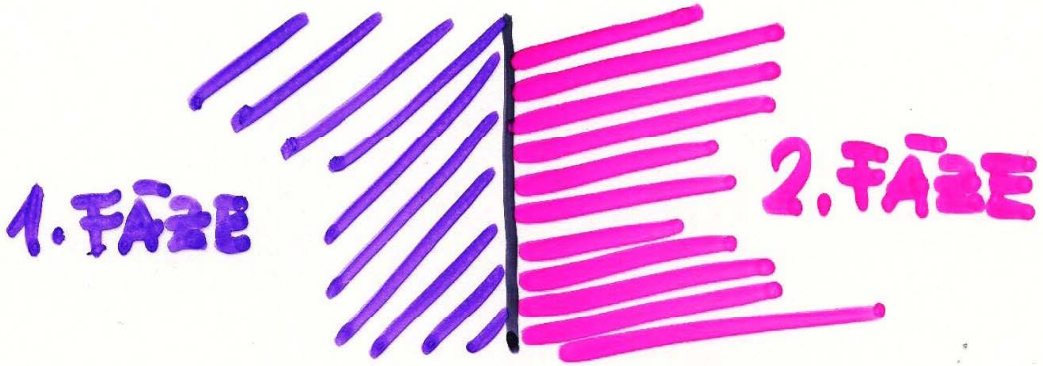
ANALYZOVANÝ ROZTOK JE VE STYKU S 2 ELEKT.

a) $i \doteq 0$ POTENCIOMETRIE

b) $i \neq 0$ ELEKTROANALÝZA, VOLTAMETRIE, KONDUKTOM.

POTENCIOMETRIE



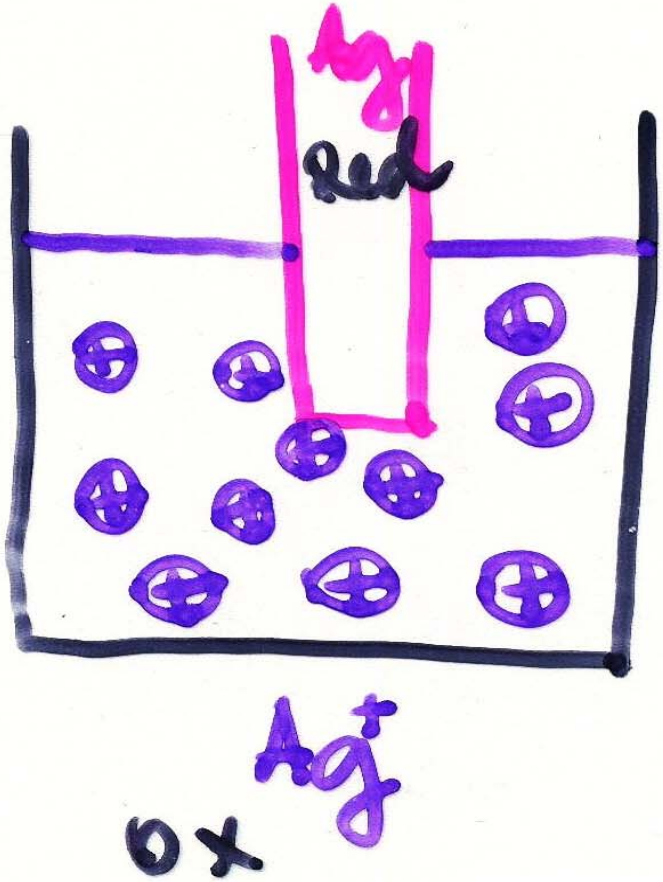


ELEKTRICKÁ DVOJVRSTVA

KOV – ROZTOK ELEKTRODOVÝ POTENCIÁL

ROZTOK(c_1) – ROZTOK(c_2) DIFUZNÍ POTENCIÁL

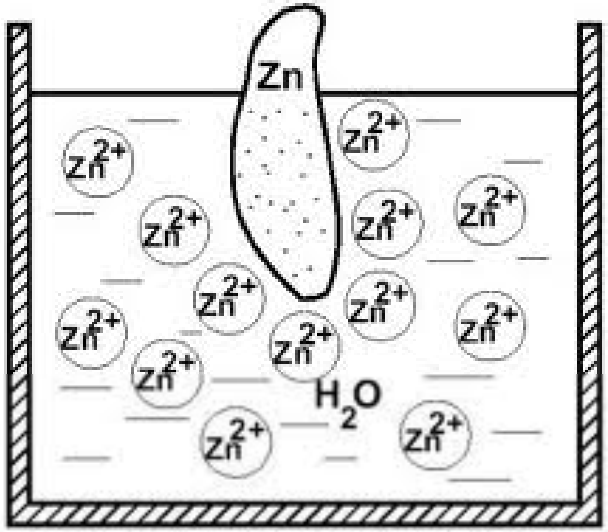
ROZTOK(c_1) –‖– ROZTOK(c_2) MEMBRÁNOVÝ POTENCIÁL



$$Ox + ne = Red$$

POLOČLÁNEK E

$$U = E_+ - E_-$$



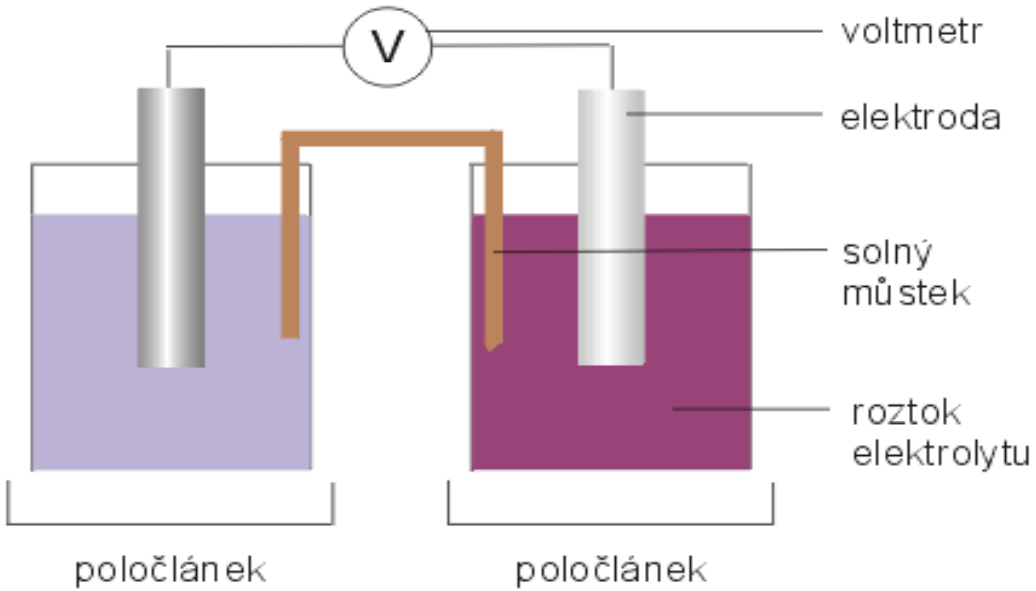
$$\ominus\ Red_1 \mid Ox_1 \parallel Ox_2 \mid Red_2\ \oplus$$

POLOČLÁNEK POLOČLÁNEK

ČLÁNEK

E_- E_+

$$U = E_+ - E_-$$



1. FÁZE

2. FÁZE

DEFINICE $\varphi_i, \tilde{\mu}_i, \mu_i$

φ_1

φ_2

$$\Delta\varphi_{12} = \varphi_2 - \varphi_1$$

$$\tilde{\mu}_{i1} = \mu_{i1} + z_i F \varphi_1$$

$$\tilde{\mu}_{i2} = \mu_{i2} + z_i F \varphi_2$$

$$\tilde{\mu}_{i1} = \mu^0_{i1} + RT \ln a_{i1} + z_i F \varphi_1$$

$$\tilde{\mu}_{i2} = \mu^0_{i2} + RT \ln a_{i2} + z_i F \varphi_2$$

V ROVNOVÁŽNÉM STAVU PLATÍ

$$\tilde{\mu}_{i1} = \tilde{\mu}_{i2}$$

V ROVNOVÁŽNÉM STAVU PLATÍ

$$\tilde{\mu}_{i1} = \tilde{\mu}_{i2}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$ NERNSTOVA ROVNICE

$$E = E^{\circ}_{ox|RED} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{RED}}{a_{ox}}$$ PETERSOVA ROVNICE

Nernstova rovnice

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}$$

Elektroda 1. druhu: např. stříbrná elektroda

Walther Hermann Nernst
25. 6. 1864 – 18. 11. 1941)

Německý chemik. Narodil se v Briesenu v západním Prusku německému otci a polské matce. Studoval fyziku a matematiku na univerzitách v Zurichu, Berlíně and Štýrském Hradci. Založil *Institut fyzikální chemie a elektrochemie* v Göttingenu. V roce 1897 vynalezl Nernstovu lampu. Zkoumal osmotický tlak a elektrochemii. V roce 1905 vytvořil základy teorie, která se později stala známá jako třetí zákon termodynamiky. V roce 1920 obdržel Nobelovu cenu za chemii za svou práci v oblasti termochemie. Od roku 1924 do roku 1933 byl ředitelem *Institutu fyzikální chemie* v Berlíně. I poté pokračoval v práci v oblasti elektroakustiky a astrofyziky.

1. ELEKTRODY 1. DRUHU:

$$M^{z+} + ze \rightleftharpoons M$$

$$E = E^{\circ}_{M^{z+}/M} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$

ELEKTRODY INDIKAČNÍ

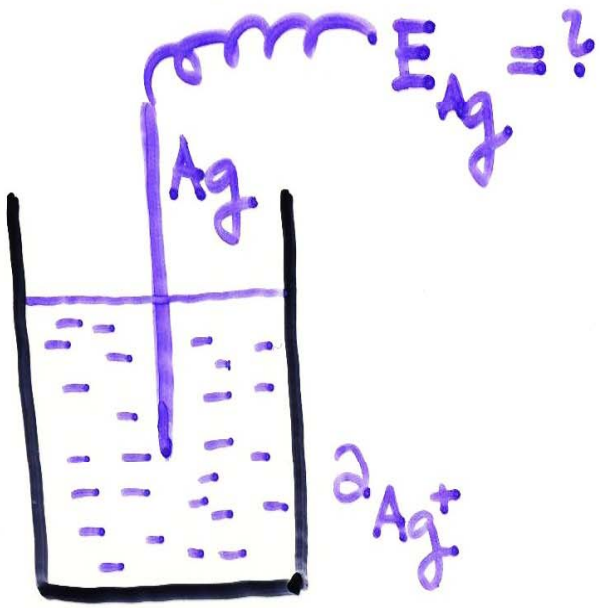
REDOX (Pt, Au, Rh, ...)

ISE

MEMBRÁNOVÉ

SKLENĚNÁ

STŘÍBRNÁ ELEKTRODA



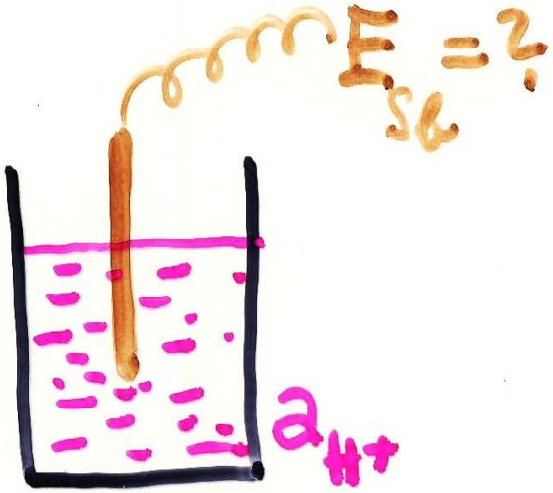
$$Ag^+ + e = Ag$$

$$E_{Ag} = +0.799 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}$$

$$= +0.799 + 0.05916 \log a_{Ag^+} \quad (\text{při } 25°)$$

METALICKO-OXIDOVÉ ELEKTRODY K INDIKACI H^+

(např. antimonová, bismutová, ...)

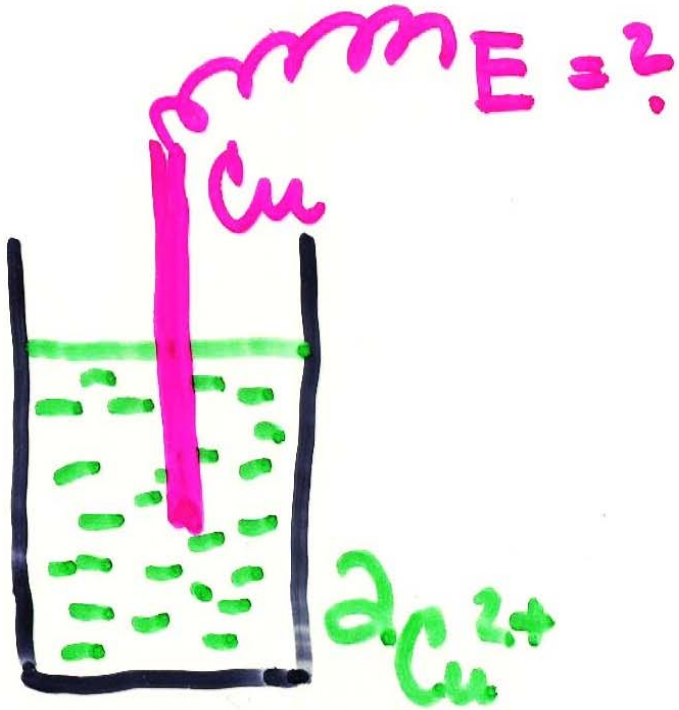


$$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e = 2Sb + 3H_2O$$

$$E = E^\circ_{Sb} - k \cdot 0{,}05916 \cdot pH$$

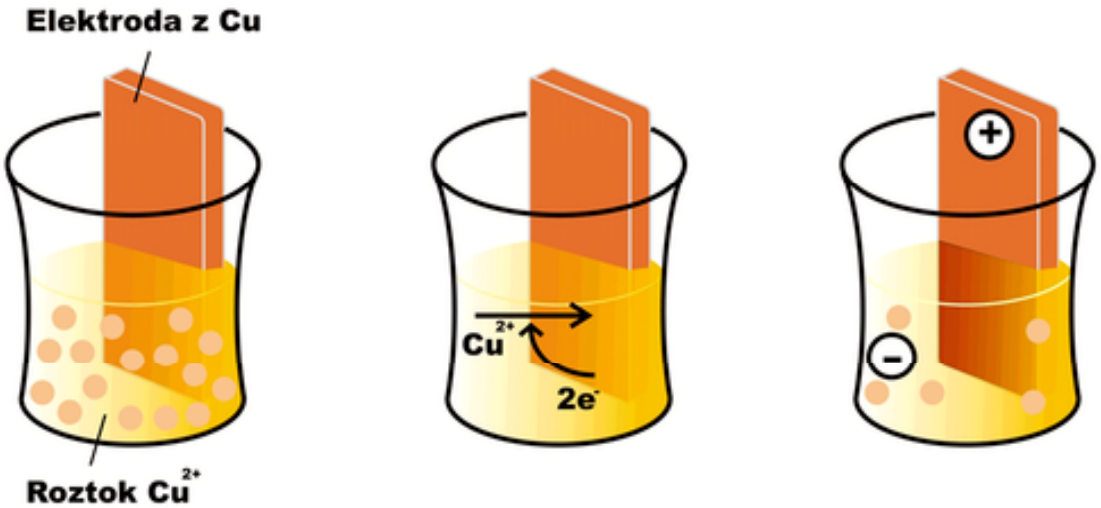
$$E = E^\circ_{Bi} - k \cdot 0{,}05916 \cdot pH$$

MĚDĚNNÁ ELEKTRODA



$$Cu^{2+} + 2e = Cu$$

$$E = E^{\circ}_{Cu} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}}$$



VODÍKOVÁ ELEKTRODA

$$H^+ + e \rightleftharpoons \tfrac{1}{2} H_2$$

$$E = E^\circ_{H^+;H_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{H^+}}{a_{H_2}} \; ; \; a_{H_2} = k\, p_{H_2}$$

$$E = \underbrace{E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln k}_{=0} + \frac{RT}{F}\left(\ln a_{H^+} - \ln \sqrt{p_{H_2}}\right)$$

KONVENCE

$$p_{H_2} = \frac{p - p_{H_2O}}{p^\circ} \; ; \; p^\circ = 101{,}32 \text{ kPa}$$

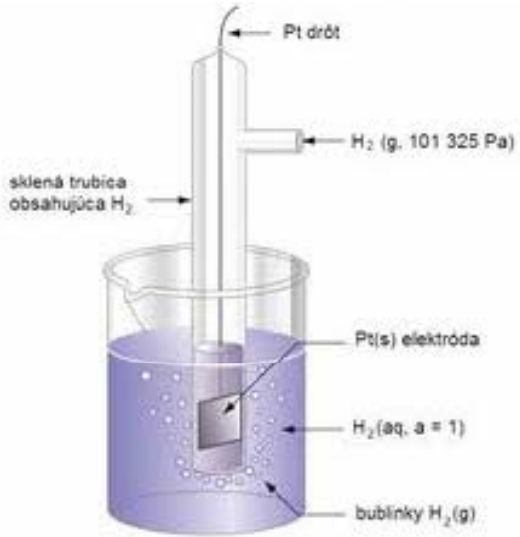
p parciální tlak H_2

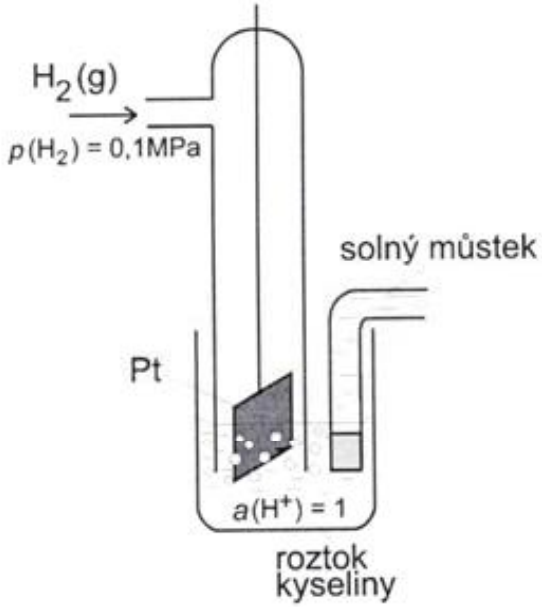
pro $a_{H^+} = 1$, $p_{H_2} = 1$ je $E = 0$

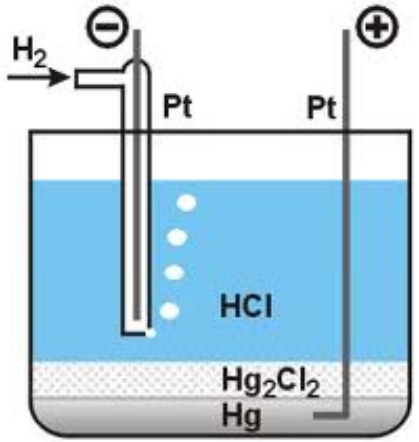
$Pt | H_2 (p_{H_2} = 101{,}32\ kPa) | HCl\ (a_{H^+} = 1) || KCl\ (a_{Cl^-} = 1) | AgCl | Ag$

$E^\circ_{2H^+, H_2} = 0$

$E^\circ_{AgCl, Ag}$







b) ELEKTRODY 2. DRUHU:

$$MX + e \rightleftharpoons M + X^-$$

$$E = E^\circ_{MX,M} - \frac{RT}{F} \ln a_{X^-}$$

Např. ARGENTCHLORIDOVÁ ELEKTRODA

$$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$$

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_{(s)} \; ; \; K_s = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$$

$$E_{Ag} = E^\circ_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} =$$

$$= \underbrace{E^\circ_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln K_s}_{} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

$$= E^\circ_{AgCl/Ag} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

$$= +0.222 - 0.05916 \log a_{Cl^-}$$

MĚRNÝ ČLÁNEK: 2 POLOČLÁNKY

$$U = E_A - E_K$$

$\oplus$ $\ominus$

POLOČLÁNEK INDIKAČNÍ EL.
POLOČLÁNEK REFERENTNÍ EL.

KONVENCE: "$\oplus - \ominus$"

POTENCIÁL POLOČLÁNKU (= ELEKTRODY) = NAPĚTÍ ČLÁNKU ELEKTRODY S H-ELEKTRODOU

$Pt \,|\, H_2 (p_{H_2} = 101.32\ kPa) \,|\, HCl\ (a_{H^+} = 1) \,||\, KCl\ (a_{Cl^-} = 1) \,|\, AgCl/Ag$

$\ominus$ $\oplus$

$E^\circ_{2H^+/H_2} = 0$

$E^\circ_{AgCl/Ag} = ?$

$$U = E_{AgCl/Ag} - \underbrace{E_{2H^+/H_2}}_{= 0}$$

PRAXE: MÍSTO E_{2H^+/H_2} SE UŽÍVÁ $E_{ref.}$

PŘÍKLADY REFERENTNÍCH ELEKTROD:

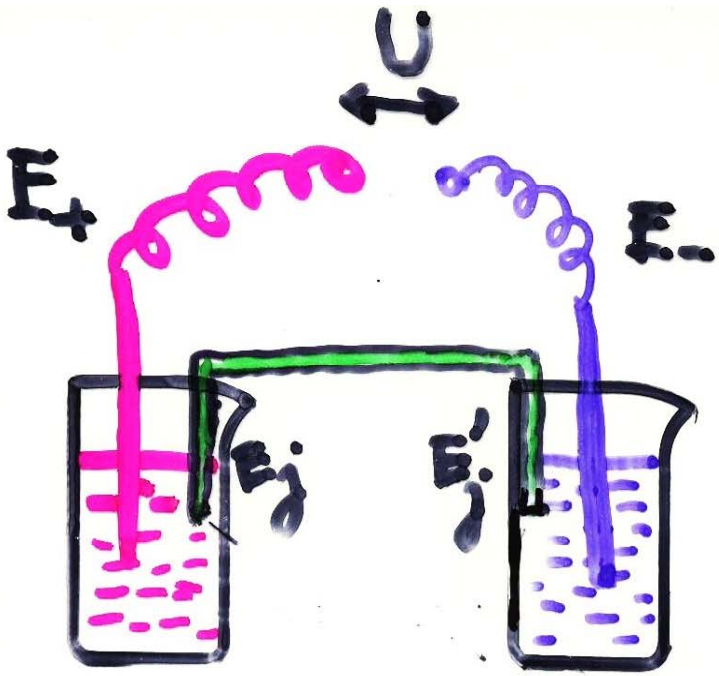
ARGENTCHLORIDOVÁ: $Ag|AgCl|M^+Cl^-$

$$E = +0.222 - 0.05916 \log a_{Cl^-}$$

KALOMELOVÁ: $Hg|Hg_2Cl_2|KCl$

0.1M KCl	DKE
1.0M KCl	NKE
nasyc. KCl	SKE

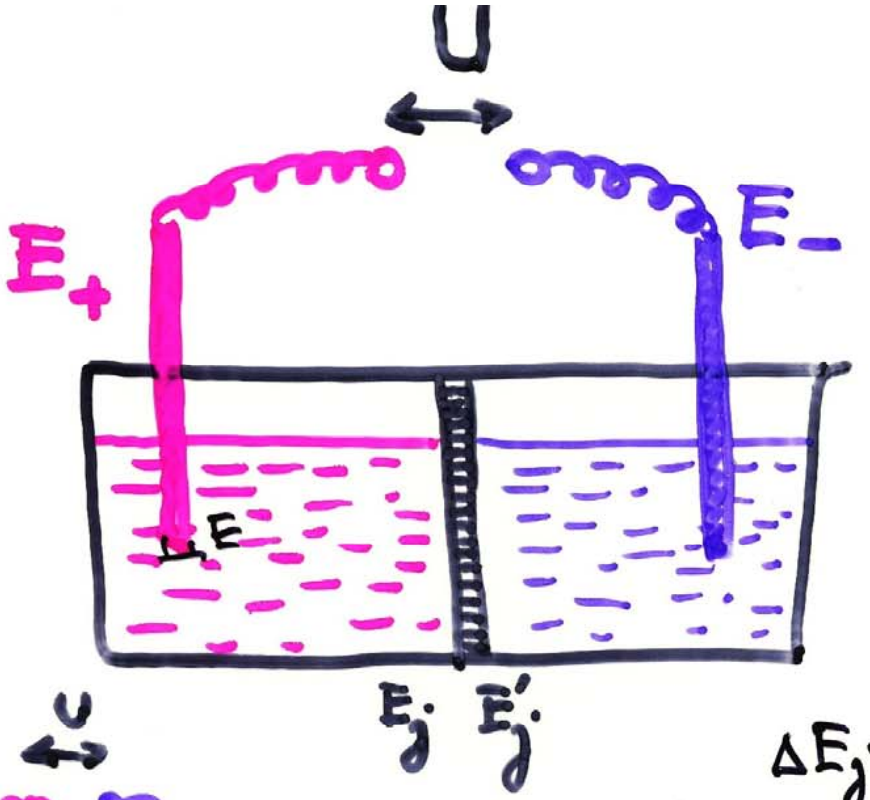
$$E = \begin{matrix} +0.335 \\ +0.280 \\ +0.241 \end{matrix} - 0.05916 \log a_{Cl^-}$$



$$U = E_+ - E_- + \Delta E_j$$

ČLÁNEK S PŘEVODEM

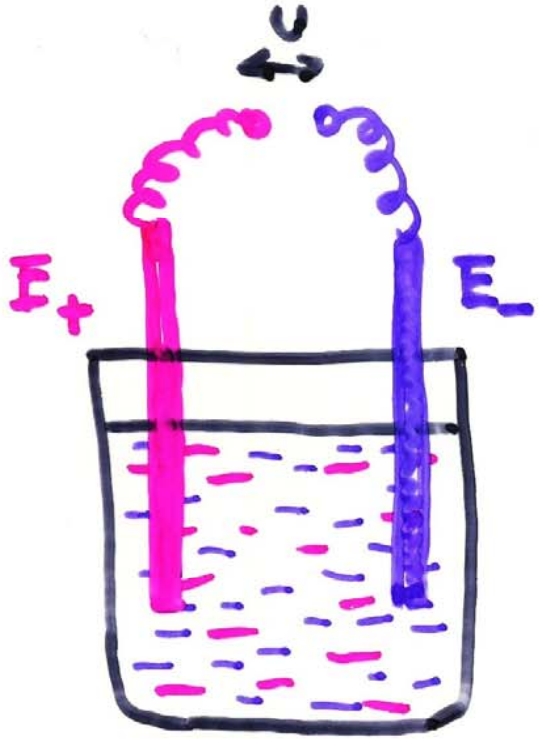
$$\Delta E_j = E_j - E'_j$$



$$U = E_+ - E_- + \Delta E_j$$

ČLÁNEK S PŘEVODEM

$$\Delta E_j = E_j - E'_j$$



$$U = E_+ - E_-$$

ČLÁNEK BEZ PŘEVODU

15.2 Potenciály elektrod. Standardní potenciál

Příklad 15.1 Jaký potenciál má stříbrná elektroda při titraci chloridu sodného dusičnanem stříbrným v bodě ekvivalence, je-li teplota $t = 25$ °C?

Řešení: V bodě ekvivalence je titrovaný roztok nasycený chloridem stříbrným. Jeho rozpustnost není prakticky ovlivněna přítomným dusičnanem sodným. Elektrodová reakce je

$$Ag^+ + e = Ag$$

15.1. $E_{Ag} = ?$, $t = 25°C$, $S = 1.8 \times 10^{-10}$, $E^0_{Ag^+/Ag} = 0.799\,V$

Řešení: $E = E^0_{Ag^+/Ag} + 0.05916 \cdot \log a_{Ag^+}$; $\gamma \doteq 1$

$$E = 0.799 + 0.05916 \cdot \underbrace{\log \sqrt{S}}_{-4.872} = 0.511\,V$$

Odpověď: Ag-elda. má v b. e. $E = 0.511\,V$

Příklad 15.2 Jaký potenciál má vodíková elektroda sycená vodíkem za atmosférického tlaku 101,32 kPa v roztoku s aktivitou vodíkových iontů $a_{H^+} = 0{,}100$ při 25 °C? Tenze vodní páry $p_{H_2O} = 3{,}17$ kPa, $E^\circ_{H^+,H_2} = 0$ V

Řešení: Podle (15.11) je

$$E = 0{,}0592 \log 10^{-1} - 0{,}0592 \log \sqrt{(98{,}16/101{,}32)} = -0{,}0588 \text{ V}$$

Potenciál vodíkové elektrody je −0,0588 V.

15.2. $E_H = ?$, $p_{H_2} = 101{,}32$ kPa, $a_{H^+} = 0.100$, $t = 25°C$,
$p_{H_2O} = 3{,}17$ kPa, $E^\circ_{H^+/H_2} = 0$ V.

Řešení: $E = E^\circ_{H^+/H_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{F} \ln \sqrt{p'_{H_2}}$

$p'_{H_2} = \frac{p_{H_2} - p_{H_2O}}{p^\circ}$, $p^\circ = 101.32$ kPa

$E = 0 + 0.05916 \log 0.1 - 0.05916 \log \sqrt{\frac{101.32 - 3.17}{101.32}}$

$E = -0.0588$ V

Odpověď: Potenciál H-elody $E_H = -0.0588$ V.

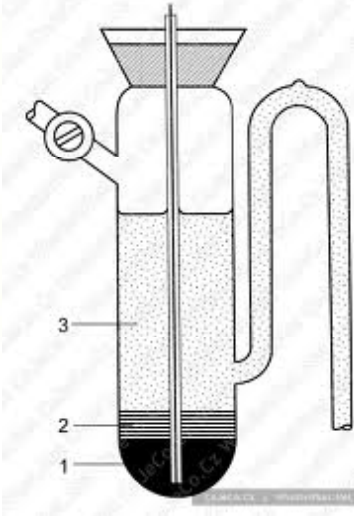
Příklad 15.3 Jaký potenciál má merkurochloridová elektroda naplněná roztokem chloridu draselného o koncentraci 0,1 mol l^{-1}, jehož $y = 0{,}769$ při 25 °C?

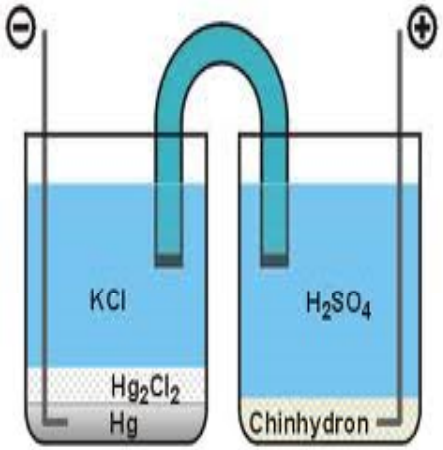
Pokyn pro řešení: Z elektrodové reakce

$$Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^-$$

se odvodí potenciál elektrody

$$E = E^\circ_{Hg_2Cl_2,Cl^-} - 0{,}0592 \log a_{Cl^-}$$





15.3. $E_{SKE} = ?$ $[Cl^-] = 0.1\,M$, $y = 0.769$, 25°C.

Řešení:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln K_s - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

$$E = 0.789 + 0.0516 \log 2 \cdot 10^{-8} - 0.0516 \cdot \log 0.0769 = \underline{0.333\,V}$$

Příklad 15.4 Vypočítejte standardní potenciál elektrodové reakce

$$AgCl + e = Ag + Cl^-$$

při teplotě 25 °C.

Pokyn pro řešení: Předpokládejte elektrodu prvého řádu – viz (15.15). Aktivita Ag^+ se vypočítá ze součinu rozpustnosti při $a_{Cl^-} = 1$. [0,222 V]

15.4. $E^0_{Ag/AgCl} = ?$, $t = 25°C$.

Řešení: $S = [Ag^+][Cl^-] = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$; $[Ag^+] = S/[Cl^-]$

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln S - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-]$$

$$E = 0.799 + 0.05916 \log 1{,}8 \cdot 10^{-10} - 0.05916 \log 1$$

$$\underline{E = 0.222\ V}$$

Příklad 15.5 Jaký potenciál má chinhydronová elektroda v roztoku o pH = = 5,00, při 25 °C?

Pokyn pro řešení: Rovnováhu mezi chinonem (ch) a hydrochinonem (hch), jež v látkovém poměru 1 : 1 tvoří chinhydron, a vodíkovými ionty vyjadřuje rovnice

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e = C_6H_4(OH)_2$$

Koncentrace chinonu není závislá na koncentraci H^+, kdežto hydrochinon disociuje jako dvojsytná kyselina ($K_{a1} = 1{,}8 \,.\, 10^{-10}$, $K_{a2} = 4{,}0 \,.\, 10^{-12}$). S přihlédnutím k této
15 skutečnosti vypočítáme rovnovážnou koncentraci hydrochinonu a získáme rovnici

$$E = E^\circ_{ch,hch} - 0{,}0296 \log \frac{c_{hch}}{c_{ch}} + 0{,}0296 \log ([H^+]^2 + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2})$$

Řešení:

chinon + 2H⁺ + 2e = hydrochinon

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e = C_6H_4(OH)_2$$

$$K_1 = 1.8 \times 10^{-10}, \quad K_2 = 4.0 \times 10^{-12}$$

$$E = E^\circ_{ch,hch} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[Hch]}{[ch]} + \frac{0.05916}{2} \log \left([H^+]^2 + \underbrace{[H^+]K_1 + K_1K_2}_{\text{zanedbáme}}\right)$$

stejné

$$E = E^{\circ\prime}_{ch,hch} - 0.05916 \cdot pH = 0.699 - 0.05916 \cdot 5 = \underline{\underline{0.403\ V}}$$

Příklad 15.6 Jaký potenciál má platinová elektroda v roztoku při 25 °C, vzniklém smícháním: *a*) 40,0 ml roztoku o $c(FeSO_4) = 0{,}01\ mol\,l^{-1}$ a 10,0 ml roztoku o $c(Fe_2(SO_4)_3) = 0{,}10\ mol\,l^{-1}$; *b*) 50,0 ml roztoku o $c(Fe_2(SO_4)_3) = 0{,}025\ mol\,l^{-1}$ a 1,390 g $FeSO_4.7H_2O$; *c*) po doplnění roztoku z *b*) na objem 1000 ml vodou? [*a*) 0,812 V; *b*) 0,753 V; *c*) totéž]

Příklad 15.7 Potenciál platinové elektrody v roztoku obsahujícím ionty Fe^{2+} a Fe^{3+} je 0,795 V při 25 °C. Vypočítejte látkovou koncentraci uvedených iontů, když celková koncentrace železa je $c = 1 \,.\, 10^{-2}\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$.

$$\left[c(Fe^{2+}) = 2{,}82 \,.\, 10^{-3}\ \mathrm{mol\,l^{-1}},\ c(Fe^{3+}) = 7{,}18 \,.\, 10^{-3}\ \mathrm{mol\,l^{-1}}\right]$$

Příklad 15.8 V jakém objemovém poměru je třeba smíchat roztoky síranu ceričitého a ceritého o koncentraci 0,2 mol l^{-1} (v 1M-H_2SO_4), aby potenciál platinové elektrody ponořené do roztoku vykazoval hodnotu 1,390 V při 25 °C?

[1 : 3,5]

15.8 Řešení:

$$1.390 = \underline{1.44} + \frac{0.05916}{1} \log x$$

$$x = 0.1428$$

$$1/x = \underline{\underline{7.00}}$$

Odpověď: Poměr 1 : 7.

Příklad 15.9 Jaký potenciál má indiferentní elektroda v roztoku síranu ceričitého při $c(H_2SO_4) = 1\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$, který obsahuje 0,1 % ceritých iontů při 25 °C?

[1,618 V]

15.9 Řešení:

$$E = \underline{1.44} + 0.05916 \log \frac{1}{0.001} = \underline{\underline{1.62\,V}}$$

Odpověď: Potenciál ind. eldy je 1.62 V.

Příklad 15.10 V jakém koncentračním poměru jsou obsaženy ionty $[Fe(CN)_6]^{3-}$ a $[Fe(CN)_6]^{4-}$ v roztoku, jehož potenciál, měřený platinovou elektrodou při 25 °C, je roven 0,3008 V? [1 : 10]

15.10 Řešení:

$$0.3008 = \underline{0.360} + 0.05916 \cdot \log x$$

$$\underline{\underline{x = 0.1}}$$

Odpověď: Koncentrační poměr je 0.1.

Příklad 15.11 Z kolika procent je zoxidován chlorid cínatý na chlorid cíničitý, je-li potenciál 5%ního vodného roztoku, měřený platinovou elektrodou při 25 °C, roven 0,115 V? [6,16 %]

15.11 Řešení:

$$0.115 = \underline{0.150} + \frac{0.05916}{2} \log x$$

$$\log x = -1.1832$$

$$x = 0.06558$$

Odpověď: 6,56 %

Příklad 15.12 Jaký potenciál má platinová elektroda v roztoku obsahujícím 0,3 mol l^{-1} dichromanu a 0,2 mol l^{-1} chromité soli při pH = 1,0? Teplota je 25 °C.

[1,200 V]

15.12 Řešení:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$E^0 = 1.33\ V$$

$$E = 1.33 - \frac{0.05916}{6} \log \frac{[0.2]^2}{[0.3][0.1]^{16} \cdot 1^{14}}$$