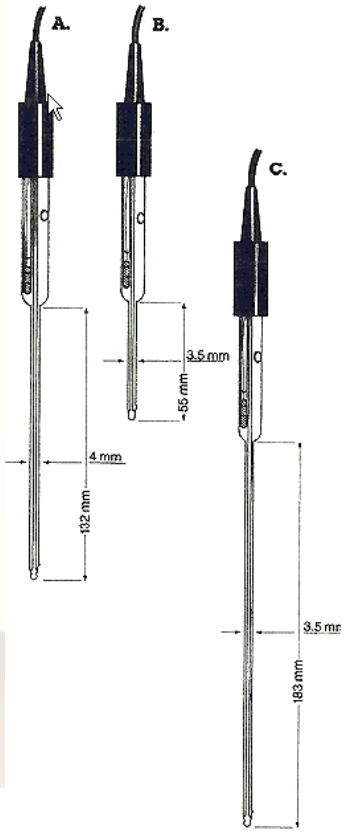
3. seminář

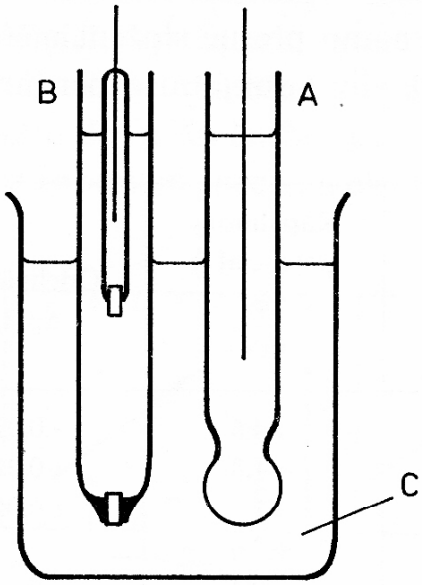
Potenciometrie

– analytická data z napětí článků

Otázky:

1. Analytická data z napětí článků
2. Membránový potenciál
3. Kapalinový potenciál





Článek pro měření pH
s Rossovými elektrodami
A – skleněná elektroda,
B – referentní redoxní elektroda
s kapalinovým můstkem,
C – měřený roztok

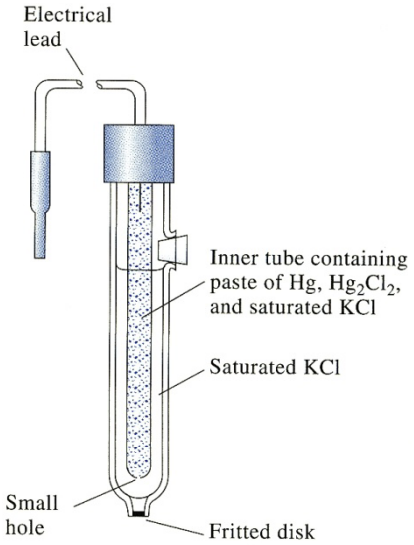
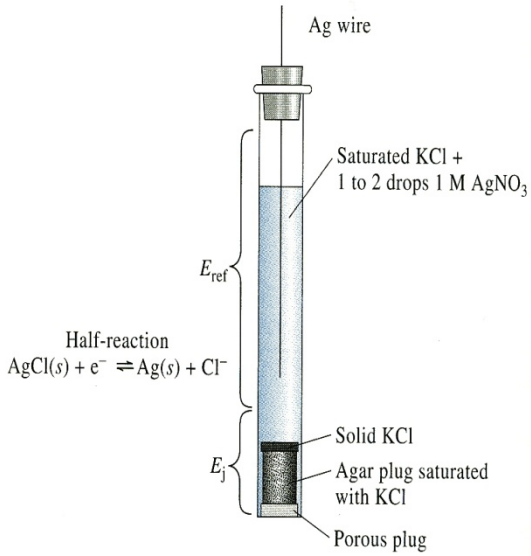
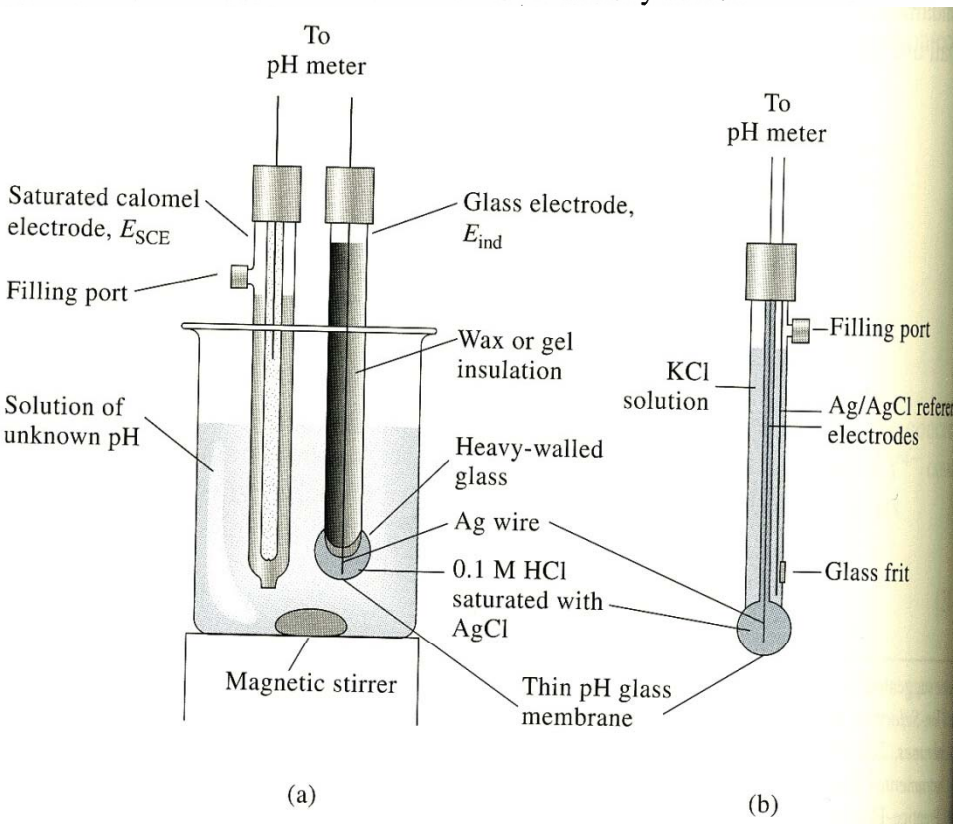


Figure 21-2 Diagram of a typical commercial saturated calomel electrode.





Příklad 15.38 Napětí článku složeného z nasycené chloridortuťné elektrody ($E = 0{,}241$ V), která je kladným pólem, a vodíkové elektrody, sycené vodíkem za atmosférického tlaku 100,00 kPa a ponořené do roztoku slabé jednosytné kyseliny ($c_{HA} = 0{,}1\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$) zneutralizované z 50 %, je $U_e = 0{,}490$ V. Vypočítejte přibližně disociační konstantu kyseliny. Tenze vodní páry při 25 °C je $p_{H_2O} = 3{,}17$ kPa.

Řešení: $U_e = E_+ - E_-$

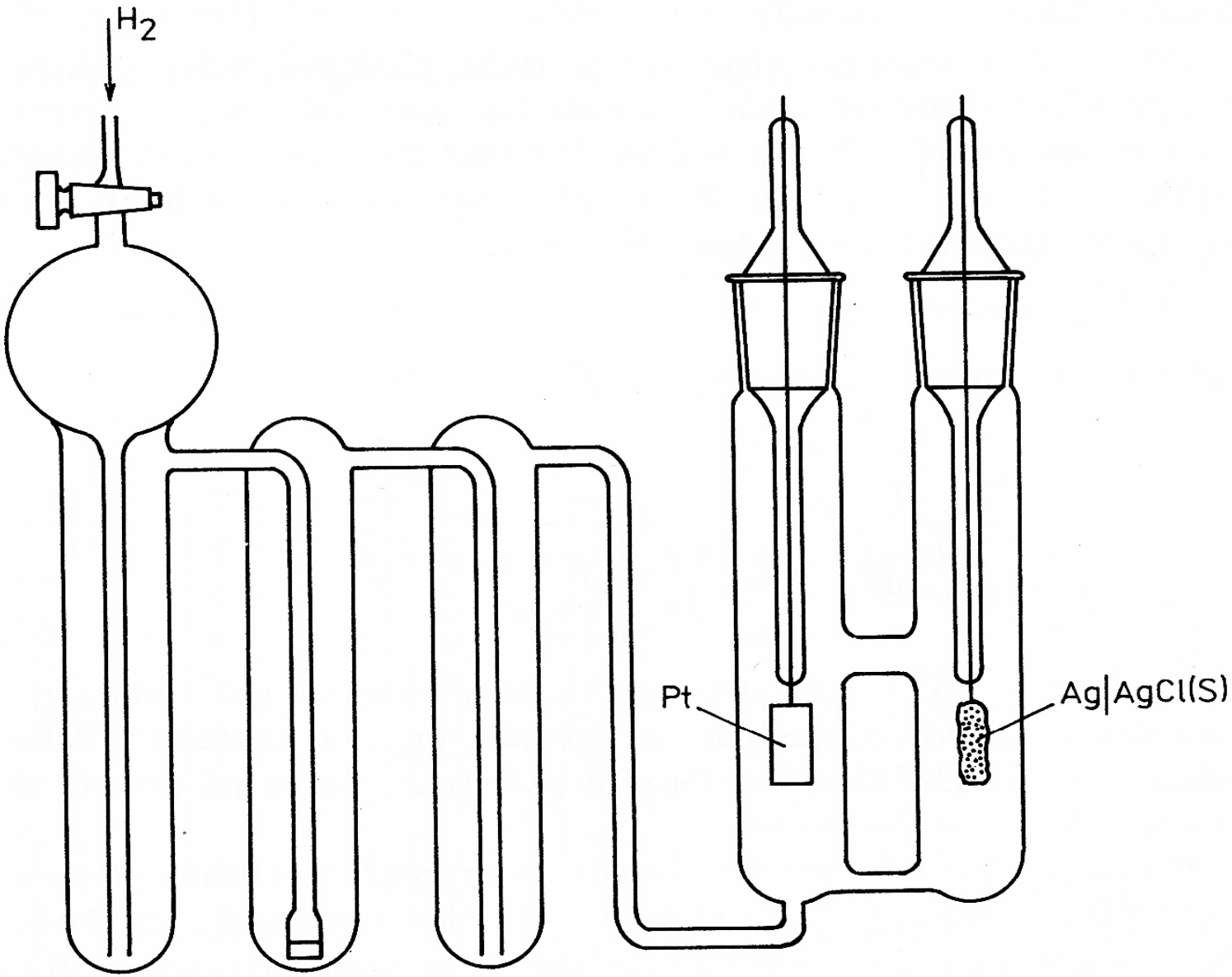
$$0{,}490 = 0{,}241 - 0{,}0592 \log a_{H^+} + 0{,}0296 \log \frac{96{,}83}{101{,}33}$$

$$\log a_{H^+} = -4{,}22 \qquad a_{H^+} = 6{,}08 \,.\, 10^{-5}$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{HA}$$

$$[A^-] = [HA] \qquad K_a \approx 6{,}08 \,.\, 10^{-5}$$

Disociační konstanta slabé jednosytné kyseliny je $6{,}08 \,.\, 10^{-5}$



Aparátek pro měření s vodíkovou a chloridostříbrnou elektrodou v prostředí těkavých rozpouštědel. Čistý vodík je přiváděn přes tři promývačky naplněné měřeným roztokem a je odváděn bočními rameny nad elektrodami na zadní straně aparátu (nejsou zakresleny)

STANOVENÍ ANALYTICKY DŮLEŽITÝCH DAT Z NAPĚTÍ ČLÁNKŮ

PŘÍKLAD: 15.38 DISOCIAČNÍ KONSTANTA Z NAPĚTÍ ČLÁNKU

ZADÁNÍ: $U = 0.490\,V$, $E_{SKE} = 0.241\,V$, $p_{H_2} = 100{,}00\,kPa$, $p_{H_2O} = 3.17\,kPa$, $0{,}1\,M\,HA$, z 50 % zneutralizovaná, $pK_a = ?$

ROZBOR:

$$U = E_{\oplus} - E_{\ominus}$$

$$\oplus\; E_{SKE} = +0.241\,V$$

$$\ominus\; E_{H^+/H_2} = +\frac{RT}{F}\ln a_{H^+} - \frac{RT}{F}\ln\sqrt{\frac{p_{H_2} - p_{H_2O}}{p^\circ}}\;;\; p^\circ = 101{,}32\,kPa$$

$$K_a = \frac{a_{H^+}\cdot\cancel{[A^-]}}{\cancel{[HA]}} = a_{H^+}$$

50% zneutr. znamená $[A^-] = [HA]$

ŘEŠENÍ:

$$0.490 = 0{,}241 - 0.05916 \log a_{H^+} - \left(-\frac{0.05916}{2} \log \frac{96{,}83}{101{,}33}\right)$$

$$\log a_{H^+} = -4{,}22$$

$$a_{H^+} = 6{,}08 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a = 6{,}08 \cdot 10^{-5}$$

$$pK_a = 4.22$$

ODPOVĚĎ: Disociační konstanta slabé kyseliny je 4.22.

Příklad 15.39 Vypočítejte zneutralizovaný podíl kyseliny (v procentech), jejíž $K_a = 3{,}2 \cdot 10^{-4}$. Napětí měřicího článku složeného z nasycené chloridortuťné elektrody ($E = 0{,}241$ V), která je kladným pólem, a vodíkové elektrody, sycené vodíkem za atmosférického tlaku 100,00 kPa, v roztoku neutralizované kyseliny je $U_e = 0{,}483$ V. Tenze vodní páry $p_{H_2O} = 3{,}17$ kPa při 25 °C. [80,03]

VÝPOČET ZNEUTRALIZOVANÉ KYSELINY Z NAPĚTÍ ČLÁNKU

PŘÍKLAD 15.39 % neutral. $HA \rightarrow A^-$; H – SKE článek; $U = 0.483$ V; $E_{SKE} = 0.241$ V; $K_a = 3.2 \times 10^{-4}$; $p'_{H_2} = 100{,}001$ kPa; $p_{H_2O} = 3.17$ kPa; 25 °C.

ROZBOR:

$$U = E_{SKE} - E_H \Rightarrow E_H = ?$$

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p'_{H_2} - p_{H_2O}}{p^\circ} \Rightarrow a_{H^+} = ?$$

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \rightarrow = \frac{[H^+] \cdot x}{1 - x} \Rightarrow x = ?$$

ŘEŠENÍ:

$$E_H = 0.241 - 0.483 = \underline{-0.242\,V}$$

$$\log a_{H^+} = \frac{-0.242}{0.05916} + \frac{1}{2} \log \frac{100{,}001 - 3.17}{101{,}325} = -4.10$$

$$a_{H^+} = 7.935 \times 10^{-5}$$

$$3.2 \times 10^{-4} = \frac{7.935 \times 10^{-5} \cdot x}{1 - x}$$

$$7.93 \times 10^{-5} x + 3.2 \times 10^{-4} x = 3.2 \times 10^{-4}$$

$$x = 0.80 \approx \underline{\underline{80\,\%}}$$

ODPOVĚĎ: Kyselina je zneutralizována z 80 %.

Příklad 15.40 Vypočítejte součin rozpustnosti bromidu stříbrného ze standardních potenciálů bromidostříbrné a stříbrné elektrody při 25 °C. [$5{,}0 \cdot 10^{-13}$]

VYPOČET $K_S(AgBr)$ Z $E^\circ_{AgBr/Ag}$ A $E^\circ_{Ag^+/Ag}$

PŘÍKLAD 15.40 $K_S(AgBr) = ?$, 25°C, $E^\circ_{AgBr/Ag} = 0.071\,V$; $E^\circ_{Ag^+/Ag} = 0.799\,V$.

ROZBOR: $K_S = a_{Ag^+} \cdot a_{Br^-}$

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

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

odečíst

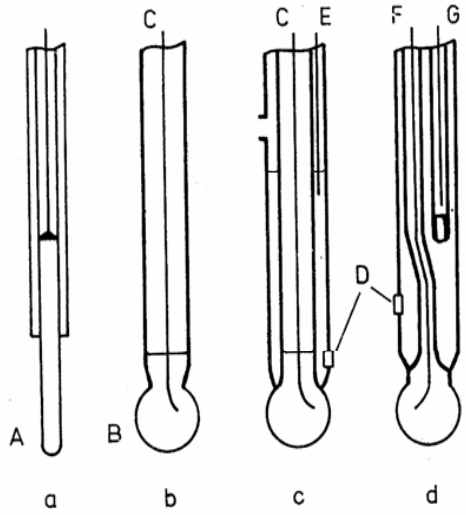
$$E_{Ag} - E_{AgBr} = E^\circ_{Ag^+/Ag} - E^\circ_{AgBr/Ag} + \frac{RT}{F}\overbrace{(\ln a_{Ag^+} + \ln a_{Br^-})}^{\ln K_S} = 0$$

(protože v b. e. se rovnají sobě oba potenciály, $E_{Ag} = E_{AgBr/Ag}$)

$$\log K_S = \frac{E^\circ_{AgBr/Ag} - E^\circ_{Ag^+/Ag}}{0.05916}$$

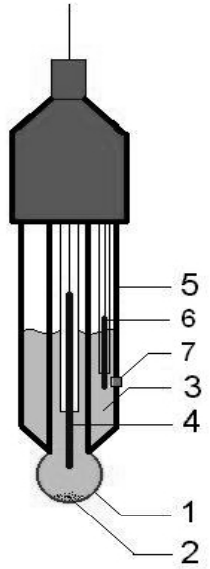
ŘEŠENÍ: $\log K_S = \dfrac{0.071 - 0.799}{0.05916} = \underline{-12.3056}$; $K_S = \underline{4.95 \times 10^{-13}}$

ODPOVĚĎ: Ze stand. potenciálů lze snadno vyčíslit $K_S(AgBr) = 4.95 \times 10^{-13}$



Elektrody k měření pH

a – metalicko-oxidová (např. bismutová) elektroda, *b* – běžná skleněná elektroda, *c* – kombinovaná skleněná elektroda, *d* – kombinovaná Rossova skleněná elektroda, *A* – roubík kovového bismutu, *B* – baničkа ze speciálního elektrodového skla natavená na nosnou skleněnou trubici, *C* – vnitřní (svodná) argentchloridová elektroda, *D* – kapalinový spoj referentní elektrody, *E* – referentní argentchloridová elektroda, *F* – svodná redoxní elektroda, *G* – referentní redoxní elektroda



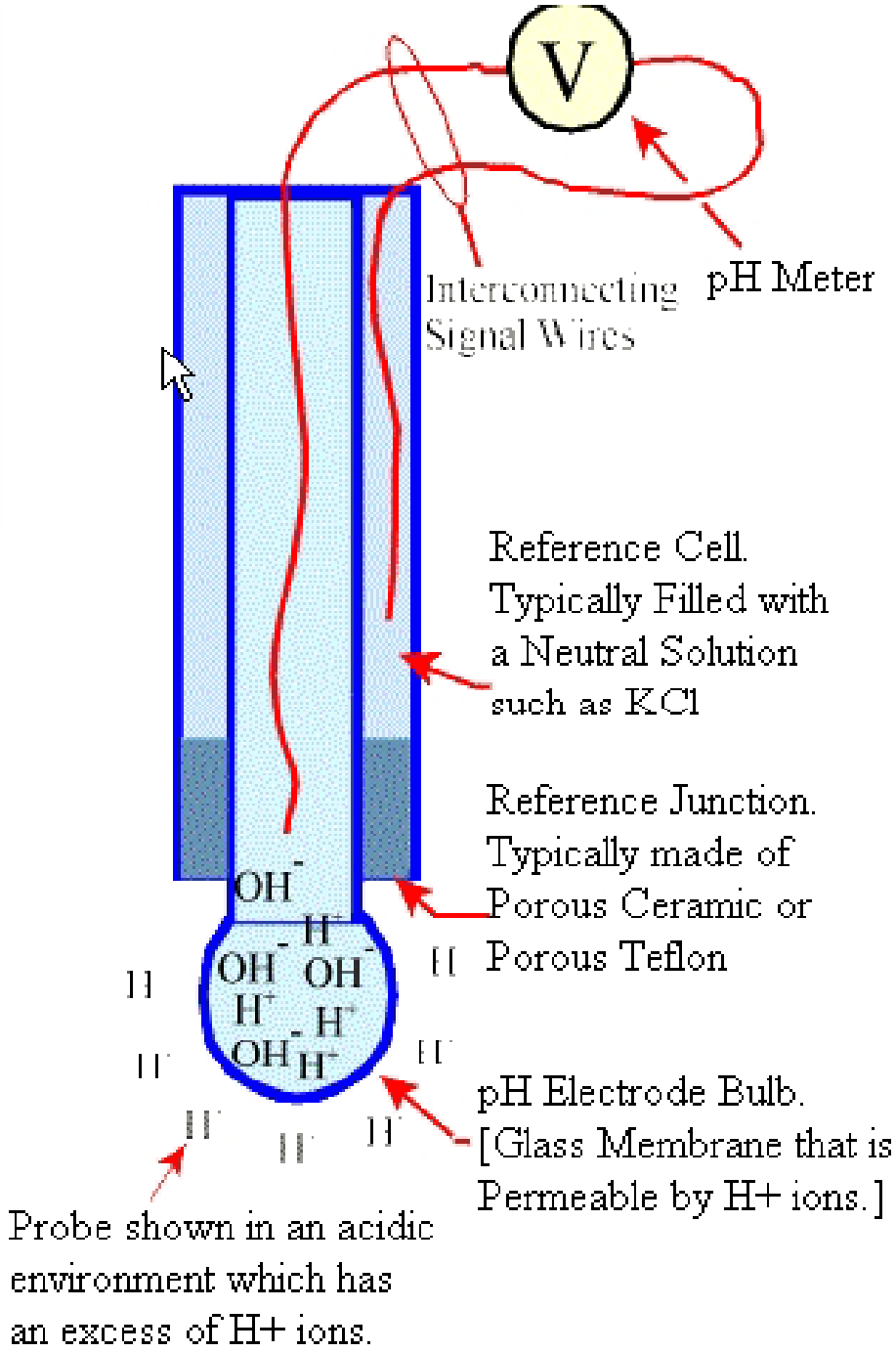
No higher resolution available.

Glass_electrode_scheme.jpg (160 × 436 pixels, file size: 10 KB, MIME type: image/jpeg)

Add a note

English: Legend

1. a sensing part of electrode, a bulb made from specific glass
2. sometimes electrode contain small amount of AgCl precipitate inside the glass electrode
3. internal solution, usually 0.1M HCl for pH electrodes or 0.1M MeCl for pMe electrodes
4. internal electrode, usually silver chloride electrode or calomel electrode
5. body of electrode, made from non-conductive glass or plastics.
6. reference electrode, usually the same type as 4
7. junction with studied solution, usually made from ceramics or capillary with asbestos or quartz fiber.



Příklad 15.41 Vypočítejte standardní potenciál chloridortuťné elektrody, je-li součin rozpustnosti chloridu rtuťného $K_s = 2{,}50 \,.\, 10^{-18}$ při 25 °C. [0,268 V]

Příklad 15.42 Vypočítejte součin rozpustnosti šťavelanu rtuťného, je-li potenciál rtuťové elektrody v roztoku nasyceném šťavelanem rtuťným $E = 0{,}601$ V při 25 °C. $[K_s = 1{,}98 \,.\, 10^{-13}]$

VÝPOČET $K_S(Hg_2C_2O_4)$ Z NAPĚTÍ ČLÁNKU

PŘÍKLAD 15.42 $K_S(Hg_2C_2O_4) = ?$, $E_{Hg_2^{2+}/Hg_2C_2O_4} = 0.601\,V$ (nasyc. rozt.)

$E^\circ_{Hg_2^{2+}/Hg} = 0.789\,V$;

ROZBOR: $Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$

$$K_S(Hg_2C_2O_4) = a_{Hg_2^{2+}} \cdot a_{C_2O_4^{2-}} \Rightarrow a_{Hg_2^{2+}} = a_{C_2O_4^{2-}} = \sqrt{K_S}$$

$$E = E^\circ_{Hg_2^{2+}/Hg} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Hg_2^{2+}}$$

$$E = E^\circ_{Hg_2^{2+}/Hg} + \frac{0.05916}{2} \log \sqrt{K_S} = E^\circ_{Hg_2^{2+}/Hg} + \frac{0.05916}{4} \log K_S$$

$$\log K_S = \frac{(E - E^\circ_{Hg_2^{2+}/Hg})\,4}{0.05916}$$

ŘEŠENÍ: $\log K_S = \dfrac{(0{,}601 - 0{,}789)\,4}{0{,}05916} = -12.711$; $K_S = \underline{1.94 \times 10^{-13}}$

ODPOVĚĎ: Součin rozpustnosti $Hg_2C_2O_4$ je 1.94×10^{-13} (tabulky: 1.98×10^{-13})

Příklad 15.43 Vypočítejte aktivitu vápenatých iontů v roztoku, který obsahuje nerozpuštěný šťavelan vápenatý a šťavelan rtuťný, jestliže napětí článku tvořeného rtuťovou elektrodou jako kladným pólem a nasycenou chloridortuťnou elektrodou ($E = 0{,}241$ V) činí $U_e = 0{,}368$ V při 25 °C. [$1{,}09 \cdot 10^{-2}$]

VÝPOČET AKTIVITY IONTŮ U ELEKTRODY TŘETÍHO DRUHU

PŘÍKLAD 15.43 $a_{Ca^{2+}} = ?$ v roztoku $CaC_2O_4 + Hg_2C_2O_4$; $U = 0.368\,V$;

$E_{SKE} = 0.241\,V$; $E^\circ_{Hg_2^{2+}/Hg} = 0.789$; $K_S(CaC_2O_4) = 2.6 \times 10^{-9}$; $K_S(Hg_2C_2O_4) = 1.98 \times 10^{-13}$

ROZBOR: $U = E_{Hg} - E_{SKE}$; $E_{Hg} = E^\circ_{Hg_2^{2+}/Hg} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Hg_2^{2+}}$ vyjádřit!

$$E_{Hg} = \underbrace{E^\circ_{Hg_2^{2+}/Hg} + \frac{RT}{2F}\ln K_S(Hg_2C_2O_4) - \frac{RT}{2F}\ln K_S(CaC_2O_4)}_{E^\circ_{třetí}} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Ca^{2+}}$$

$$\log a_{Ca^{2+}} = \frac{U + E_{SKE} - E^\circ_{třetí}}{\frac{0.05916}{2}}$$

ŘEŠENÍ:

$$\log a_{Ca^{2+}} = \frac{\overbrace{0.368 + 0.241 - 0.789}^{-0.180} + \overbrace{\frac{0.05916}{2}\log(1.98 \times 10^{-13}) - \frac{0.05916}{2}\log(2.6 \times 10^{-9})}^{-0.1218}}{\underbrace{\frac{0.05916}{2}}_{0.02958}}$$

$$= -1.968$$

ODPOVĚĎ: $a_{Ca^{2+}} = 0.0108\ M$

Příklad 15.44 Vypočítejte hodnotu rovnovážné konstanty K pro reakci $Zn + 2H^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + H_2$, tj. při rozpouštění zinku v kyselině, při 25 °C z elektrochemických dat.

Řešení: Rovnovážnou konstantu celkové reakce v článku lze vypočítat ze změny standardní Gibbsovy energie pomocí rovnovážného napětí článku ve standardním stavu. Platí rovnosti

$$\Delta G^\circ = -nFU_e^\circ = -RT \ln K$$

odkud

$$\log K = \frac{n(E_+^\circ - E_-^\circ)}{0{,}0592}$$

Při samovolném průběhu reakce je ΔG° menší než nula a hodnota K je větší než 1.

$$Zn \,|\, Zn^{2+}(a = 1) \,\|\, H^+(a = 1) \,|\, H_2, Pt^+$$

$$\log K = \frac{2(0 - (-0{,}763))}{0{,}592} = 25{,}78 \qquad K = 5{,}98 \,.\, 10^{25}$$

Rovnovážná konstanta je $K = 6 \,.\, 10^{25}$, rozpouštění zinku probíhá spontánně.

Příklad 15.45 Vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce $Br_2 + Br^- = Br_3^-$ ze standardních potenciálů reakcí $Br_2(aq) + 2e = 2Br^-$ a $Br_3^- + 2e = 3Br^-$ při 25 °C. [17,78]

Příklad 15.46 Jaká je rozpustnost bromu ve vodě, jsou-li dány standardní potenciály reakcí

$$Br_2(aq) + 2e = 2Br^- \quad \text{a} \quad Br_2(l) + 2e = 2Br^-$$

při 25 °C? [0,18 mol l^{-1}]

15.3 Potenciál kapalinového spoje. Potlačení difúzního (kapalinového) potenciálu

Při spojení dvou poločlánků vzniká na rozhraní mezi dvěma roztoky elektrolytů různého složení nebo různé koncentrace potenciálový rozdíl. Příčinou je rozdílná rychlost difúze iontů, které se pohybují z míst, kde je větší koncentrace, do míst s menší koncentrací za současného uplatnění jejich individuálních pohyblivostí. Potenciál vzniklý z rozdílu nábojů iontů v celé přechodové vrstvě byl nazván *difúzní* nebo *kapalinový*. V tomto termodynamicky nerovnovážném stavu dochází na fázovém rozhraní k přenosu náboje i hmoty. Velikost přenosu lze vyjádřit látkovým množstvím částic i (n_i) prošlým rozhraním plochy A za jednotku času t. Látkové množství je úměrné pohyblivosti částice U_i a její koncentraci c_i. „Hnací silou" transportního děje je gradient elektrochemického potenciálu ($\tilde{\mu}_i$). Pomocí něho lze dokázat, že transport je způsoben osmotickými a elektrickými silami. Platí vztah

$$\mathrm{d}n_i/\mathrm{d}t = -U_i c_i A(\partial\tilde{\mu}_i/\partial x)$$

kde x je vzdálenost od rozhraní.

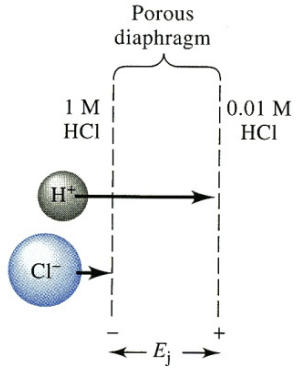
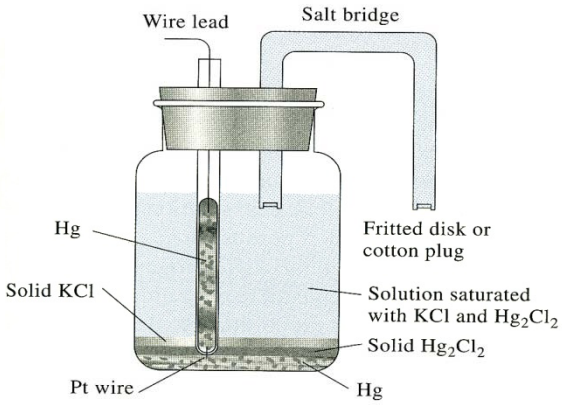


Figure 21-5 Schematic representation of a liquid junction showing the source of the junction potential, E_j. The length of the arrows corresponds to the relative mobilities of the ions.



Half-reaction
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$

A saturated calomel electrode made from materials readily available in any

Dosazením $\tilde{\mu}_i$ z rovnice (15.4) a nahražením aktivit ve zředěných roztocích koncentracemi se odvodí vztah

$$\mathrm{d}n_i/\mathrm{d}t = -U_i RTA(\mathrm{d}c_i/\mathrm{d}x) - z_i F U_i A c_i(\mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}x) \tag{15.28}$$

Podíl $\mathrm{d}c_i/\mathrm{d}x$ je koncentrační a $\mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}x$ – elektrický gradient. Součin $U_i RT = D_i$ se označuje jako *difúzní koeficient* a součin $z_i F U_i = u_i$ jako *elektrická pohyblivost*. Vztahem $\Lambda_i = u_i F$ se definuje *molární vodivost*.

Za předpokladu, že spojem neprotéká elektrický proud (tzn. $\mathrm{d}n_i/\mathrm{d}t = 0$) a že částice i se v souboru ostatních složek roztoku uplatňuje převodovým číslem t_i, lze z rovnice (15.28) odvodit

$$\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x} = -\frac{RTt_i}{z_i F c_i}\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}x} = -\frac{RT}{F}\sum\frac{t_i}{z_i}\frac{\mathrm{d}\ln c_i}{\mathrm{d}x}$$

Pro potenciál kapalinového spoje platí

$$E_\mathrm{L} = \varphi_2 - \varphi_1 = -\frac{RT}{F}\int_1^2 \sum\frac{t_i}{z_i}\mathrm{d}\ln c_i \tag{15.29}$$

Řešením této diferenciální rovnice se zabýval Henderson, který předpokládal plynulé směsné rozhraní, v němž se koncentrace v dané době nemění (difúze probíhá pomalu) a iontové pohyblivosti U_i nezávisejí na hodnotě x. Dospěl ke vztahu

$$E_L = \frac{(X_1 - Y_1) - (X_2 - Y_2)}{(X_1^* + Y_1^*) - (X_2^* + Y_2^*)} \frac{RT}{F} \ln \frac{X_1^* + Y_1^*}{X_2^* + Y_2^*} \tag{15.30}$$

kde symboly pro roztok 1 mají tento význam:

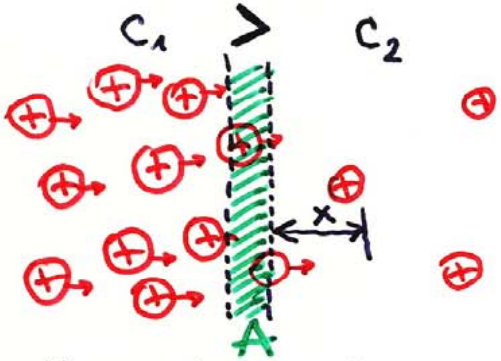
$$X_1 = (c_+ U_+)_1 \qquad X_1^* = (c_+ U_+ z_+)_1$$

$$Y_1 = (c_- U_-)_1 \qquad Y_1^* = (c_- U_- z_-)_1$$

a obdobné symboly s indexem 2 platí pro roztok 2.

Při měření v přímé potenciometrii se snažíme potlačit kapalinový potenciál na minimum, protože jinak by mohl zkreslit hodnotu stanovované veličiny. Lze jej potlačit přídavkem indiferentního elektrolytu stejné a dostatečně velké koncentrace do obou roztoků nebo běžněji spojením obou poločlánků tzv. solným můstkem, tj. tvarovanou trubicí naplněnou nasyceným roztokem KCl, KNO_3 nebo NH_4NO_3. Převodová čísla iontů těchto elektrolytů jsou stejná, takže oba nově vytvořené kapalinové potenciály jsou malé a působí proti sobě.

ODVOZENÍ ROVNICE KAPALINOVÉHO POTENCIÁLU:



thermodynamicky nerovnovážný stav

přenos hmoty
přenos náboje } velikost přenosu je rovna látkovému množství n_i plochou A za jednotku času t

$$\frac{dn_i}{dt} = -U_i c_i A \cdot \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial x}$$

kde U_i je pohyblivost i-té částice
c_i je koncentrace i-té částice

HNACÍ SILOU transportního děje elektr. nabité částice je gradient elektrochemického potenciálu $\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial x}$ pro i-tý ion (či částici)

Dosazením $\tilde{\mu}_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i + z_i F \varphi$ bude

$$\frac{dn_i}{dt} = -\underbrace{U_i RT}_{\text{difuzní koeficient } D_i} A \underbrace{\frac{dc_i}{dx}}_{\text{koncentrační gradient}} - \underbrace{z_i F U_i}_{\text{elektrická pohyblivost } u_i} A c_i \underbrace{\frac{\partial \varphi}{\partial x}}_{\text{elektrický gradient}}$$

Když spojem neprotéká elektrický proud $\left(\frac{dn_i}{dt} = 0\right)$ a částice má své převodové číslo t_i bude

$$0 = -U_i A \cdot RT \cdot t_i \cdot \frac{dc_i}{dx} - U_i A \cdot z_i F c_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} \Big/ \cdot \left(\frac{-1}{U_i A}\right)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{RT}{F} \cdot \frac{t_i}{z_i} \cdot \frac{dc_i}{c_i} \cdot \frac{1}{dx} = -\frac{RT}{F} \sum_i \frac{t_i}{z_i} \frac{d\ln c_i}{dx}$$

Potenciál kapalinového spoje "1 – 2" bude pak

$$\boxed{E_j = \varphi_2 - \varphi_1 = -\frac{RT}{F} \int_1^2 \sum_i \frac{t_i}{z_i} d\ln c_i}$$

diferenciální rovnice vyjadřující přenos elektr. částice spojem "1–2"

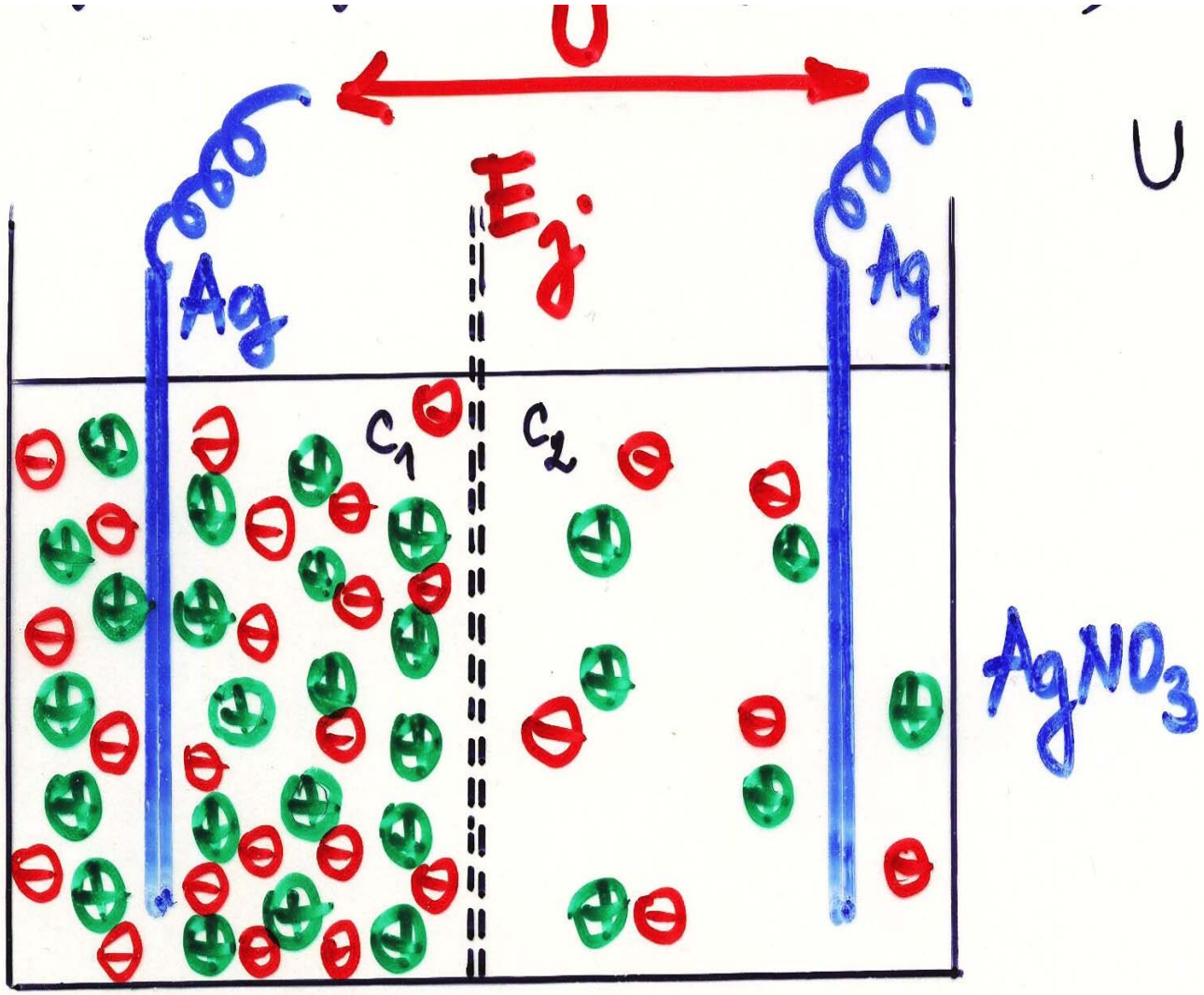
řešením diferenciální rovnice nalezl Henderson vztah pro kapalinový potenciál E_j

$$E_j = \frac{(X_1 - Y_1) - (X_2 - Y_2)}{(X_1^* + Y_1^*) - (X_2^* + Y_2^*)} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{X_1^* + Y_1^*}{X_2^* + Y_2^*}$$

kde $X_1 = (c_+ U_+)_1$ $\quad X_1^* = (c_+ U_+ z_+)_1$

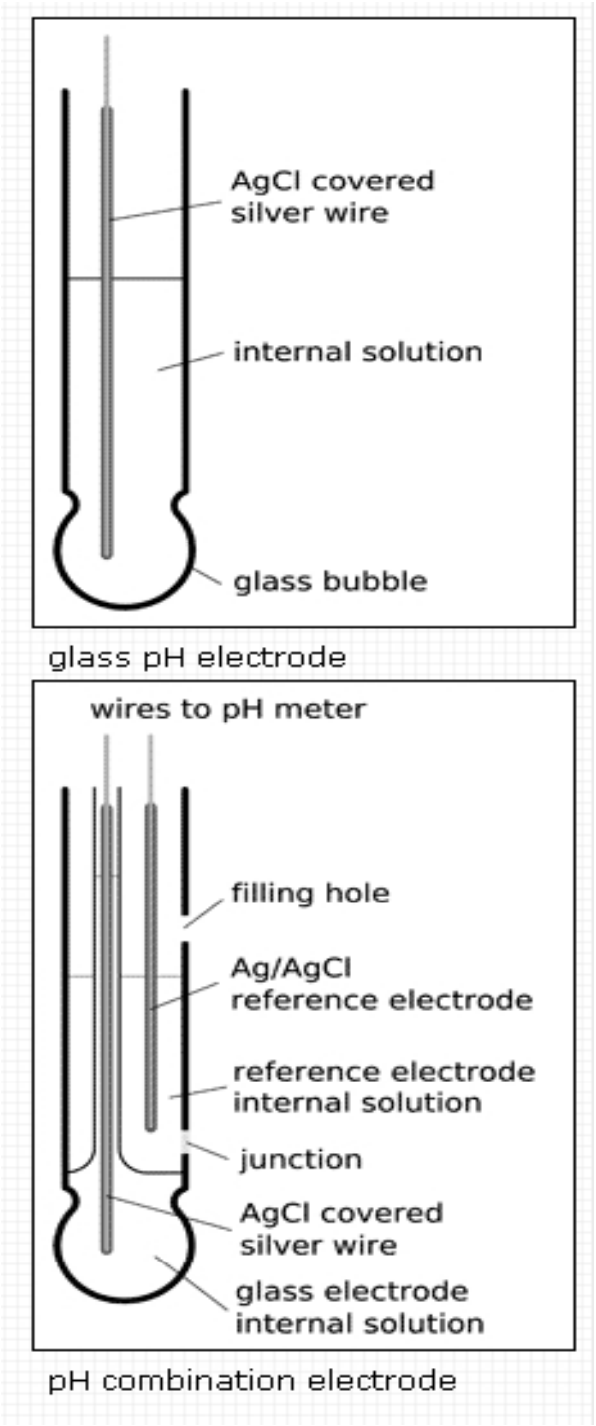
$Y_1 = (c_- U_-)_1$ $\quad Y_1^* = (c_- U_- z_-)_1$

c_+ je koncentrace kationtu (c_- aniontu)
U_+ je pohyblivost (= molární vodivost) kationtu (U_- aniontu)
z_+ je náboj kationtu (z_- aniontu)



$$U = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2} + E_j$$

$$c_1 > c_2$$



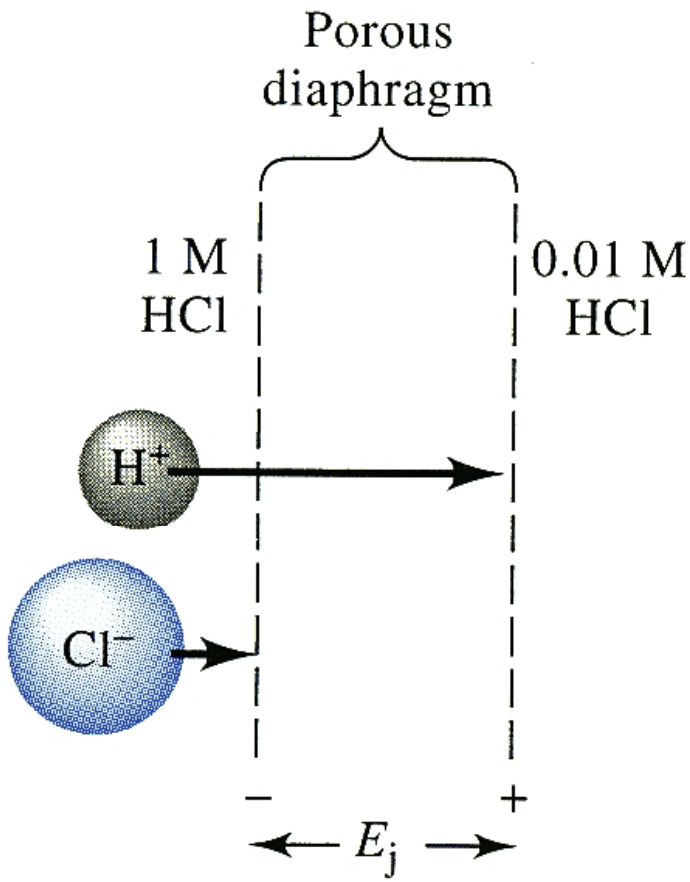
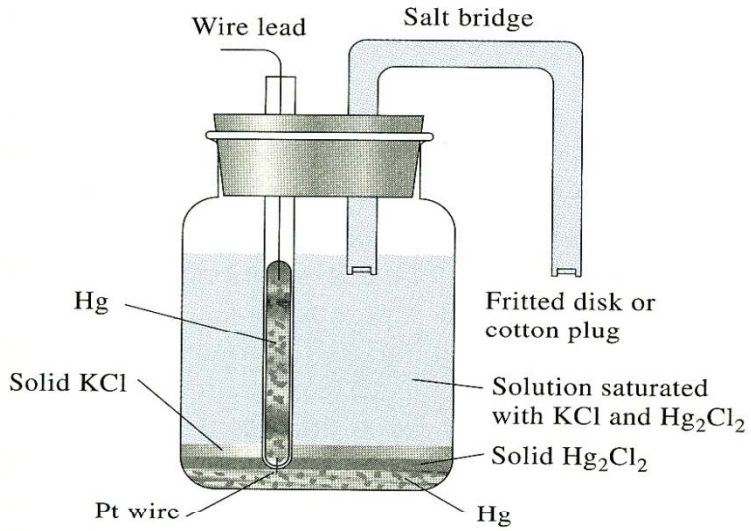


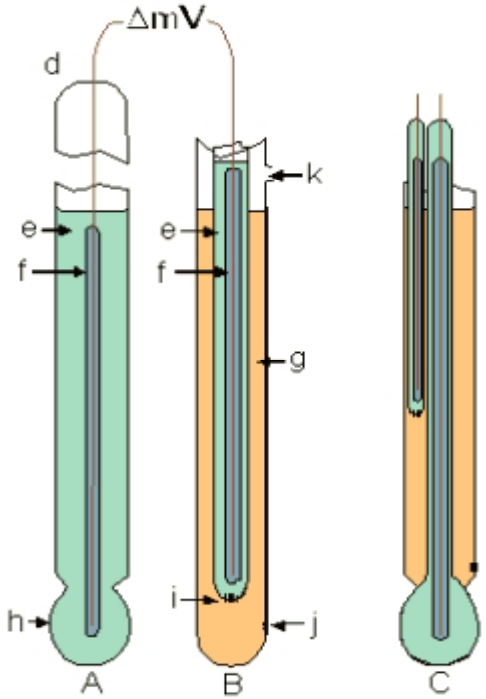
Figure 21-5 Schematic representation of a liquid junction showing the source of the junction potential, E_j. The length of the arrows corresponds to the relative mobilities of the ions.

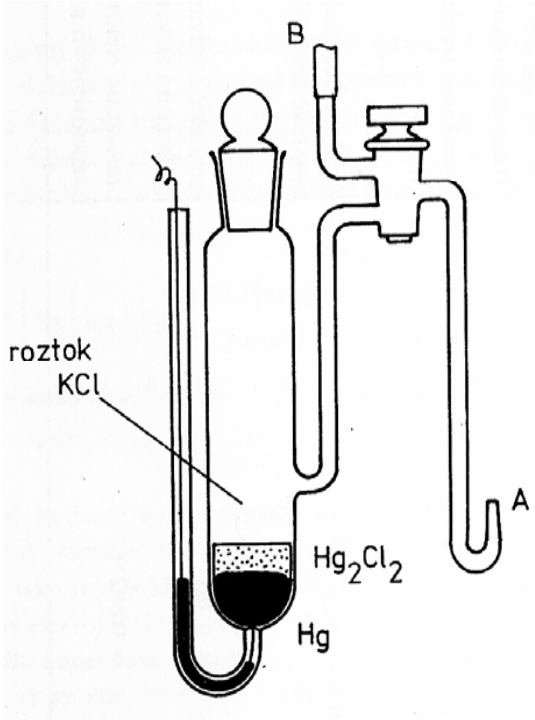


Half-reaction

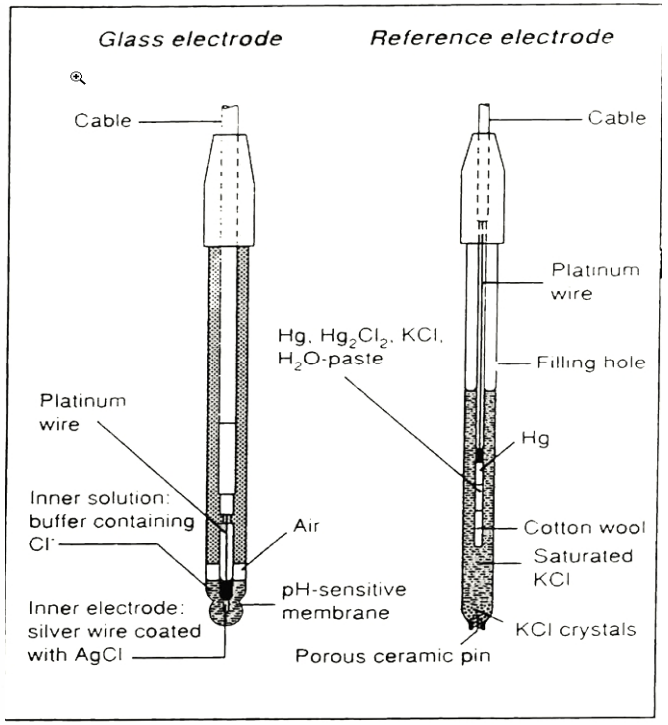
$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$$

A saturated calomel electrode made from materials readily available in any





Laboratorní kalomelová elektroda
A – kapilární ústí ponořené do měřeného roztoku, *B* – spoj se zásobní láhví roztoku KCl s přesnou látkovou koncentrací



15.4 Membránový a Donnanův potenciál

Membránový potenciál E_M se tvoří po ustavení rovnováhy dosažené difúzí na rozhraní dvou roztoků elektrolytů oddělených tzv. elektrochemickou membránou, jež je nestejně propustná pro přítomné ionty. Krajními případy tohoto potenciálu jsou potenciál difúzní (E_L), při němž by membrána byla propustná pro všechny částice, a potenciál Donnanův E_D, při němž by membrána zcela zabránila difúzi alespoň jednoho iontu z jednoho roztoku do druhého. Při odvozování E_D předpokládejme, že v roztoku 1 je elektrolyt NaA o látkové koncentraci c_1 a v roztoku 2 elektrolyt NaX o látkové koncentraci c_2. Anion A^- nemůže difundovat do roztoku 2. Proto nemůže dojít k vyrovnání koncentrací aniontu X^- na obou stranách membrány, neboť průnik je vázán podmínkou elektroneutrality, tedy současným transportem kationtů Na^+. Rovnováha se ustaví, až se vyrovnají elektrochemické potenciály příslušných iontů (tj. Na^+ a X^-), tj. při rovnosti

$$E_D = (RT/F)\ln([Na^+]_1/[Na^+]_2) = (RT/F)\ln([X^-]_2/[X^-]_1) \tag{15.31}$$

Odtud se odvozuje základní vztah pro Donnanovu rovnováhu:

$$[Na^+]_1[X^-]_1 = [Na^+]_2[X^-]_2 \tag{15.32}$$

S použitím podmínek látkové bilance a elektroneutrality ($[A^-]_2 = 0$)

$$[Na^+]_1 + [Na^+]_2 = c_1 + c_2$$
$$[X^-]_1 + [X^-]_2 = c_2$$
$$[Na^+]_2 = [X^-]_1$$

se dojde k výrazu

$$E_D = (RT/F)\ln(c_1 + c_2)/c_2 \tag{15.33}$$

Výsledný membránový potenciál se skládá ze dvou Donnanových potenciálů, vznikajících na obou plochách membrány, a z difúzního potenciálu v membráně.

Ve značně zjednodušeném modelu lze předpokládat, že ionty v polopropustné membráně mají jinou pohyblivost než v roztoku, a tedy i jiná převodová čísla τ_+ a τ_-, takže potenciálový rozdíl na membráně je dán rovnicí

$$E_M = \Delta\varphi_M = -(RT/F)(\tau_+ - \tau_-)\ln(c_2/c_1) \tag{15.34}$$

Nezjednodušené řešení, které předpokládá přítomnost dalších iontů stejného znaménka a různých nábojů, jež se podílejí na hodnotě potenciálu, vede k obecné rovnici

$$E_M = \frac{RT}{z_l F}\ln\frac{a_l + \sum(k_{li}^{\mathrm{Pot}} a_i^{z_l/z_i})(1)}{a_l + \sum(k_{li}^{\mathrm{Pot}} a_i^{z_l/z_i})(2)} \tag{15.35}$$

kde k_{li}^{Pot} je *koeficient selektivity*. Je mírou selektivity elektrody pro ion l s nábojem z_l v přítomnosti dalších iontů i s nábojem z_i.

Podle typu membrány je koeficient selektivity určován poměrem mezi součiny rozpustnosti, difúzními koeficienty, pohyblivostmi a konstantou výměny iontů, rozdělovacími koeficienty a konstantami stability atp. Koeficient selektivity má mít hodnotu co nejmenší.

Membránový potenciál lze stanovit pomocí dvou referentních elektrod ponořených do roztoků (1) a (2) a je předmětem měření iontově selektivními elektrodami (ISE). V praktickém uspořádání je jedna plocha membrány ve styku s vnitřním roztokem stálého složení, takže potenciál ISE je pak závislý jen na složení měřeného roztoku a je dán rovnicí platnou při 25 °C:

$$E_{\mathrm{ISE}} = E_{\mathrm{konst}} \pm \frac{0{,}0592}{z_{\mathrm{A}}} \log \left(a_{\mathrm{A}} + k_{\mathrm{AB}}^{\mathrm{Pot}} a_{\mathrm{B}}^{z_{\mathrm{A}}/z_{\mathrm{B}}} + k_{\mathrm{AC}}^{\mathrm{Pot}} a_{\mathrm{C}}^{z_{\mathrm{A}}/z_{\mathrm{C}}} + \ldots\right) \tag{15.36}$$

kde E_{konst} je stálý potenciál vnitřní části elektrody. Znaménko plus platí pro kationty a znaménko mínus pro anionty.

Proveďme rozbor vztahu mezi koncentrací (aktivitou) stanovovaného iontu A^+, koncentrací interferujícího iontu B^+, hodnotou koeficientu selektivity a relativní chybou stanovení v rovnici (15.36). Relativní chyba stanovení je dána poměrem mezi součinem $k_{AB}^{Pot}a_B$ a a_A podle tabulky:

a_A	$k_{AB}^{Pot}a_B$	Relativní chyba / %
1	1	100
1	0,1	10
1	0,01	1
1	0,001	0,1

Nemá-li chyba stanovení přestoupit např. 1 %, musí být součin koeficientu selektivity a koncentrace interferujícího iontu stokrát menší než koncentrace stanovovaného iontu. Z hodnoty koeficientu selektivity lze usuzovat na možnosti stanovení daného iontu v souboru dalších látek.

Příklad 15.15 Vypočítejte difúzní potenciál na rozhraní mezi roztokem chloridu sodného, $c(\mathrm{NaCl}) = 1\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$, a vodou (pH = 7) při 25 °C.

Řešení: K výpočtu se použijí molární vodivosti při nekonečném zředění.

$$E_L = \frac{1(50{,}10 - 76{,}35) - 10^{-7}(349{,}8 - 198{,}6)}{1(50{,}10 + 76{,}35) - 10^{-7}(349{,}8 + 198{,}6)} \cdot 0{,}0592 \log \frac{126{,}45}{548{,}4 \cdot 10^{-7}} =$$

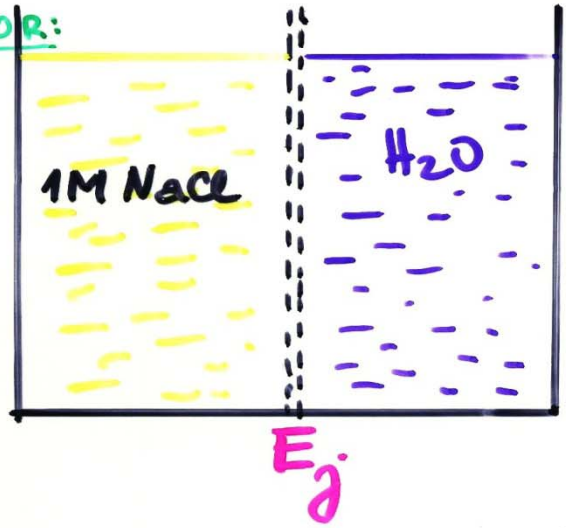
$$= -7{,}82 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{V}$$

Difúzní potenciál je −0,0782 V.

TÉMA: DIFUZNÍ POTENCIÁL NA ROZHRANÍ NaCl-H_2O.

15.15.

ROZBOR:



ZADÁNÍ:

$c_{NaCl} = 1\,M$, $c_{H^+, OH^-} = 10^{-7}\,M$,

25°C,

$U_{Na^+} = 50{,}10$ S · cm² · mol⁻¹

$U_{Cl^-} = 76{,}35$ —"—

$U_{H^+} = 349{,}8$ —"—

$U_{OH^-} = 198{,}6$ —"—

ŘEŠENÍ:

$$E_j = \frac{1(50{,}1 - 76{,}35) - 10^{-7}(349{,}8 - 198{,}6)}{1(50{,}1 + 76{,}35) - 10^{-7}(349{,}8 + 198{,}6)} \cdot 0{,}0592 \cdot \log \frac{126{,}45}{548{,}4 \cdot 10^{-7}}$$

$$= -7{,}82 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{V}$$

ODPOVĚĎ: −78,2 mV

Příklad 15.18 Při měření pH roztoku kyseliny chlorovodíkové o koncentraci *a*) 1 mol l^{-1} a *b*) 1 . 10^{-5} mol l^{-1} skleněnou elektrodou byla použita jako referentní *c*) 0,1M a *d*) 3,5M chloridortuťná elektroda při 25 °C. Vypočítejte, o kolik mV je naměřená hodnota zkreslena difúzním potenciálem a výsledky převeďte na jednotky pH za předpokladu teoretické směrnice, tj. 59,2 mV na 1 pH.

[*ac*) 57,3 mV, tj. 0,97 pH; *ad*) 15,4 mV, tj. 0,26 pH; *bc*) 4,03 mV, tj. 0,07 pH; *bd*) 5,73 mV, tj. 0,10 pH]

TÉMA: VÝPOČET KAPALINOVÉHO POTENCIÁLU E_j

15.18. $E_j = ?$, SE-DKE či SE-SKE ve 1M-HCl a 10^{-5}M HCl, $S = 59.16$ mV.

ROZBOR:

$$E_j = \frac{(X_1 - Y_1) - (X_2 - Y_2)}{(X_1^* + Y_1^*) - (X_2^* + Y_2^*)} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{X_1^* + Y_1^*}{X_2^* + Y_2^*}$$

ŘEŠENÍ:

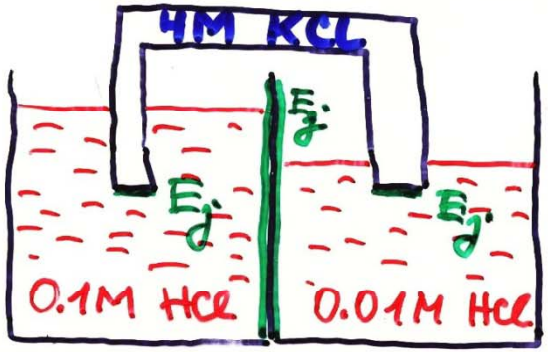
$X_1 = (c_+ U_+)_1$ H^+	349,8	349,8	$3{,}498 \times 10^{-3}$	$3{,}498 \times 10^{-3}$
$Y_1 = (c_- U_-)_1$ Cl^-	76,35	76,35	$7{,}635 \times 10^{-4}$	$7{,}635 \times 10^{-4}$
$X_2 = (c_+ U_+)_2$ K^+	7,35	257,25	7,35	257,25
$Y_2 = (c_- U_-)_2$ Cl^-	7,635	267,225	7,635	267,225
$X_1^* = (c_+ U_+ z_+)_1$ H^+	349,8	349,8	$3{,}498 \cdot 10^{-3}$	$3{,}498 \cdot 10^{-3}$
$Y_1^* = (c_- U_- z_-)_1$ Cl^-	76,35	76,35	$7{,}635 \cdot 10^{-4}$	$7{,}635 \cdot 10^{-4}$
$X_2^* = (c_+ U_+ z_+)_2$ K^+	7,350	257,25	7,35	257,25
$Y_2^* = (c_- U_- z_-)_2$ Cl^-	7,635	267,225	7,635	267,225
PROSTŘEDÍ, ČLÁN.	pH = [illegible] SE-DKE	pH = [illegible] SE-SKE	pH = 5 SE-DKE	pH = 5 SE-SKE
E_j v mV	57,3	15,4	4,03	5,73
E_j v j·pH	0,97	0,26	0,07	0,10

Příklad 15.19 Potlačení potenciálu kapalinového spoje solným můstkem. Vypočítejte potenciál na rozhraní dvou roztoků kyseliny chlorovodíkové ($c_1(\mathrm{HCl}) = 0{,}1\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$, $c_2(\mathrm{HCl}) = 0{,}01\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$) a potenciálový rozdíl po spojení oddělených roztoků solným můstkem naplněným roztokem chloridu draselného o koncentraci $4\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$ při 25 °C. [38,0 mV; 1,7 mV]

15.19 DŮKAZ POTLAČENÍ E_j KAPALINOVÝM MŮSTKEM

ZADÁNÍ: ROZHRANÍ DVOU ROZTOKŮ $c_1(HCl) = 0.1M$; $c_2(HCl) = 0.01M$; A SPOJ KAPALIN. MŮSTKEM S 4M-KCl. DČ SE ZMĚNÍ E_j?

ROZBOR:

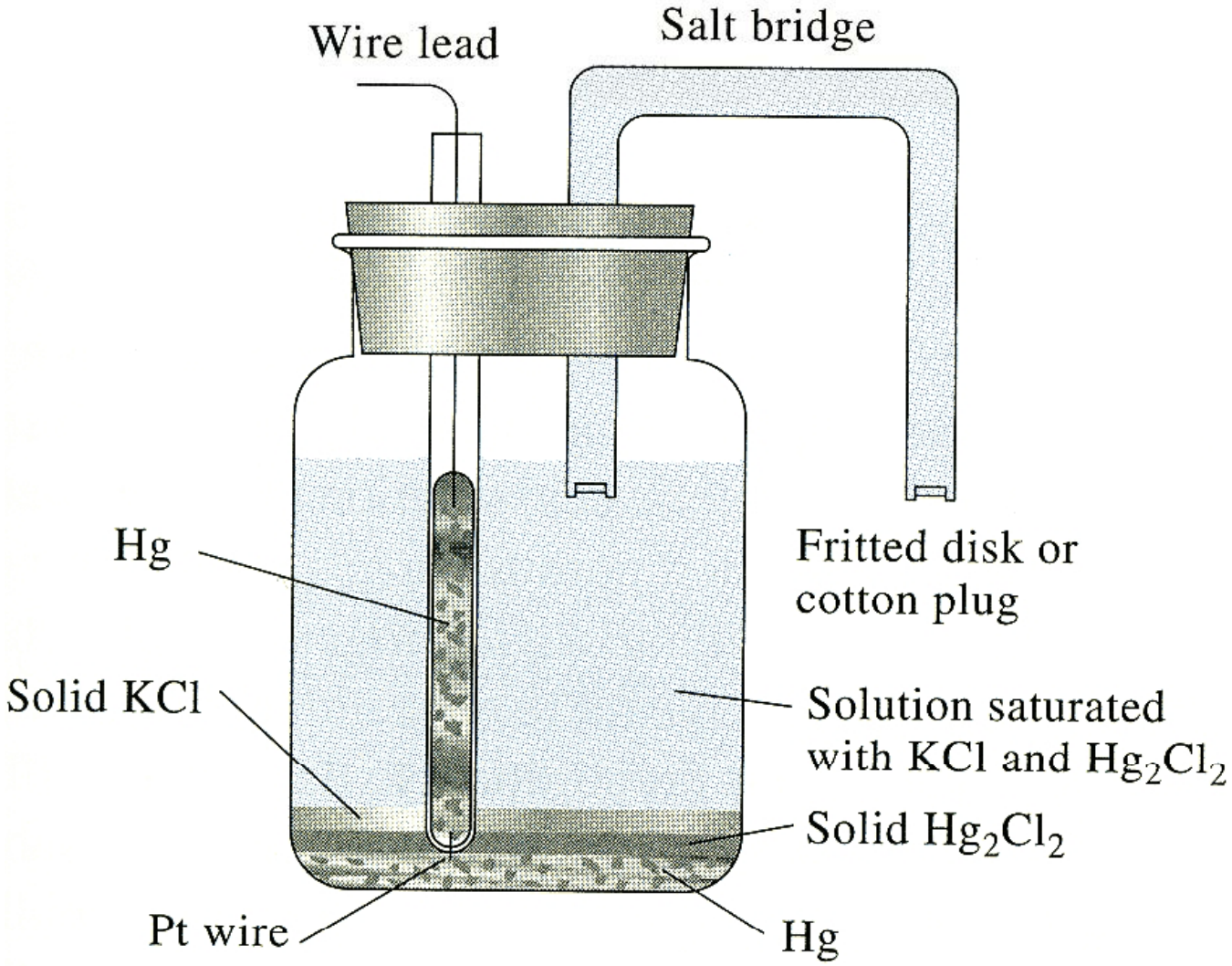


(1) E_j (0.1M HCl vs. 0.01M HCl)

(2) E_j (0.1M HCl vs. 4M KCl)

(3) E_j (0.01M HCl vs. 4M KCl)

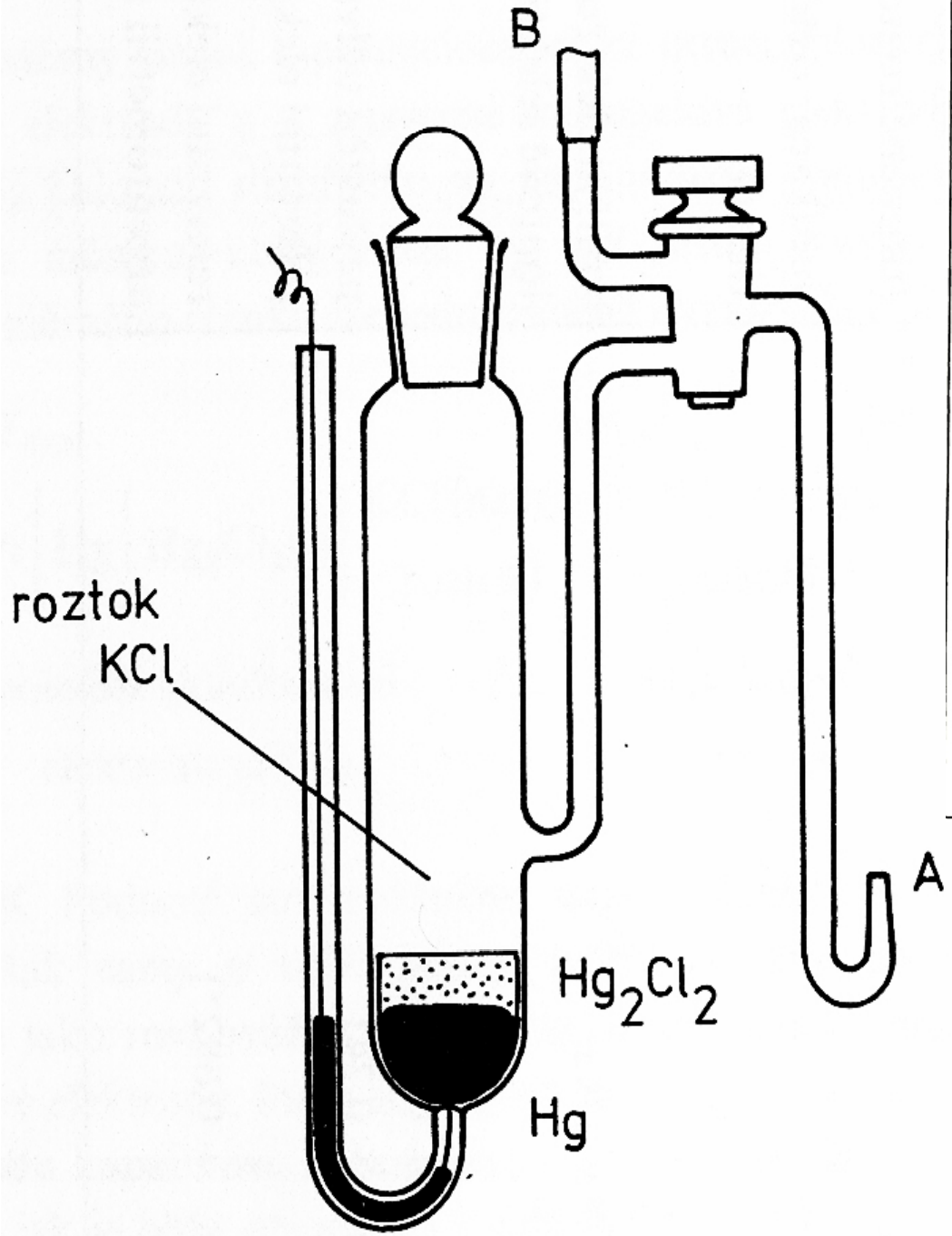
	0.1M HCl vs. 0.01M-HCl	0.1M-HCl vs. 4M KCl	0.01M-HCl vs 4M KCl
$X_1 = (c_+U_+)_1$	H^+ $0.1 \times 349{,}8 = 34{,}98$	H^+ 34,98	H^+ $0{,}01 \times 349{,}8 = 3{,}498$
$Y_1 = (c_-U_-)_1$	Cl^- $0.1 \times 76{,}35 = 7{,}635$	Cl^- ... 7,635	Cl^- $0{,}01 \times 76{,}35 = 0{,}7635$
$X_2 = (c_+U_+)_2$	H^+ $0.01 \times 349{,}8 = 3{,}498$	K^+ $4 \times 73{,}5 = 294$	K^+ $4 \times 73{,}5 = 294$
$Y_2 = (c_-U_-)_2$	Cl^- $0.01 \times 76{,}35 = 0{,}7635$	Cl^- $4 \times 76{,}35 = 305{,}4$	Cl^- $4 \times 76{,}35 = 305{,}4$
$X_1^* = (c_+U_+z_+)_1$	H^+ ..... $\times 1 = 34{,}98$	H^+ ... 34,98	H^+ 3,498
$Y_1^* = (c_-U_-z_-)_1$	Cl^- ... $\times 1 = 7{,}635$	Cl^- ... 7,635	Cl^- ... 7,635
$X_2^* = (c_+U_+z_+)_2$	H^+ ... $\times 1 = 3{,}498$	K^+ ... 294	K^+ ... 294
$Y_2^* = (c_-U_-z_-)_2$	Cl^- ... $\times 1 = 0{,}7635$	Cl^- ... 305,4	Cl^- ... 305,4

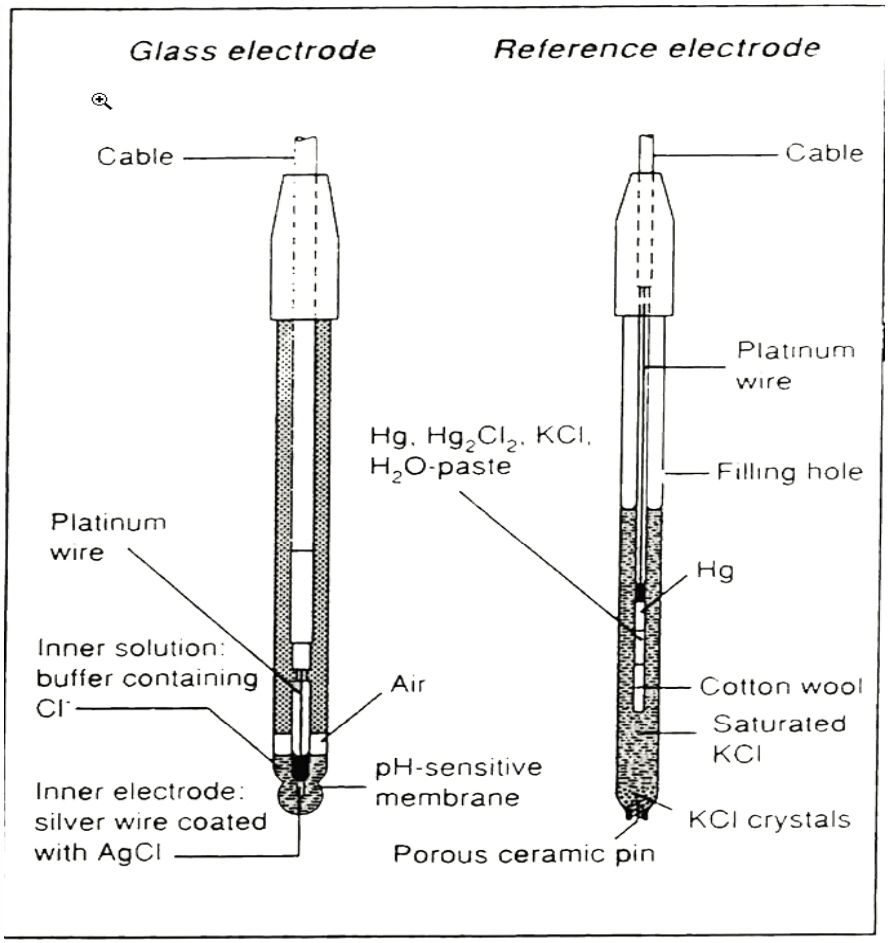


Half-reaction

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$$

A saturated calomel electrode made from materials readily available in any





Laboratorní kalomelová elektroda

A – kapilární ústí ponořené do měřeného roztoku, *B* – spoj se zásobní láhví roztoku KCl s přesnou látkovou koncentrací

ŘEŠENÍ:

1) $$E_j = \frac{(34{,}98 - 7{,}635) - (3{,}498 - 0{,}7635)}{(34{,}98 + 7{,}635) - (3{,}498 + 0{,}7635)} 0.05916 \log \frac{34{,}98 + 7{,}635}{3{,}498 + 0{,}7635} = \underline{\underline{0{,}038\,V}}$$

2) $$E_j = \frac{(34{,}98 - 7{,}635) - (294 - 305{,}4)}{(34{,}98 + 7{,}635) - (294 + 305{,}4)} 0.05916 \log \frac{34{,}98 + 7{,}635}{294 + 305{,}4} = \underline{\underline{0{,}00473\,V}}$$

(3) $$E_j = \frac{(3{,}498 - 0{,}7635) - (294 - 305{,}4)}{(3{,}498 + 0{,}7635) - (294 + 305{,}4)} 0.05916 \log \frac{3{,}498 + 0{,}7635}{294 + 305{,}4} = \underline{\underline{0{,}00302\,V}}$$

ODPOVĚĎ: $E_j = 4{,}73\,mV$ a $E_j = 3{,}02\,mV$ jsou namířeny proti sobě a jejich rozdíl $\Delta E_j = \underline{\underline{1{,}71\,mV}}$, což je nižší než 38 mV mezi HCl.

Příklad 15.20 Určete, v jaké oblasti pH lze stanovit fluoridové ionty v rozmezí koncentrací od $1 \,.\, 10^{-1}\,\mathrm{mol\,l^{-1}}$ do $1 \,.\, 10^{-5}\,\mathrm{mol\,l^{-1}}$ fluoridovou ISE, je-li $k^{\mathrm{Pot}}_{\mathrm{F^-},\mathrm{OH^-}} = 0{,}1$, aby chyba nepřestoupila 1 % rel.

[při $c_{\mathrm{F^-}} = 1 \,.\, 10^{-1}\,\mathrm{mol\,l^{-1}}$ pH 12, při $c = 1 \,.\, 10^{-5}\,\mathrm{mol\,l^{-1}}$ pH 8]

SELEKTIVITA ISE A INTERFERUJÍCÍ IONTY

$$E_{ISE} = E^{o}_{ISE} \pm \frac{0{,}05916}{z_A} \log\left(a_A + k_{A,B} \cdot a_B^{z_A/z_B} + k_{A,C} \cdot a_C^{z_A/z_C} + \dots\right)$$

NIKOLSKÉHO ROVNICE

NÁZEV: OBLAST pH RUŠENÍ MĚŘENÍ F-ISE

15.20 $[F^-]$ v intervalu $\langle 0.1M\text{-}F^-;\ 10^{-5}M\text{-}F^-\rangle$; $\delta < 0.01$ (1%); $k_{F^-,OH^-} = 0.1$

ROZBOR:

$$E_{ISE} = E^{o}_{ISE} - \frac{0.05916}{1} \log\left(a_{F^-} + k_{F^-,OH^-} \cdot a_{OH^-}\right)$$

$$\delta = \frac{k_{F^-,OH^-} \cdot a_{OH^-}}{a_{F^-}} \cdot 100\% \ ; \quad \delta < 1\%$$

$$a_{OH^-} < \frac{\delta \cdot a_{F^-}}{k_{F^-,OH^-}}$$

ŘEŠENÍ:

$$a_{OH^-} < \frac{0{,}01 \cdot 0{,}1}{0{,}1} = 0{,}01 \text{ pro } 0{,}1M\,F^-;\ \text{t.j. } a_{H^+} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12};\ pH = 12$$

$$a_{OH^-} < \frac{0{,}01 \cdot 10^{-5}}{0{,}1} = 10^{-6} \text{ pro } 10^{-5}M\,F^-;\ \text{t.j. } a_{H^+} = \frac{10^{-14}}{10^{-6}} = 10^{-8};\ pH = 8$$

ODPOVĚĎ: Při $0{,}1M\text{-}F^-$ je hranicí $pH \approx 12$ a pro $10^{-5}M\text{-}F^-$ pak $pH \approx 8$.

Příklad 15.21 V návodu na použití vápníkové elektrody jsou uvedeny pro následující ionty tyto hodnoty koeficientu selektivity: Ba^{2+} $3 . 10^{-2}$; Sr^{2+} a Mg^{2+} $8 . 10^{-3}$; Ni^{2+} $5 . 10^{-2}$; Pb^{2+} $5 . 10^{-6}$; Na^{+} $3 . 10^{-1}$. Který z kationtů nejvíce ruší při stanovení Ca^{2+}? Je-li koncentrace Ca^{2+} rovna 0,01 mol l^{-1}, vypočítejte koncentraci rušících iontů při přípustné chybě 10 %.

[sodný ion; $3{,}3 . 10^{-2}$, $1{,}25 . 10^{-1}$, $2 . 10^{-2}$, $2 . 10^{2}$ a $3{,}3 . 10^{-3}$ mol l^{-1}]

PŘÍKLAD 15.21 HLEDANÍ NEJRUŠIVĚJŠÍHO KATIONTU PŘI MĚŘENÍ $a_{Ca^{+2}}$ POMOCÍ ISE(Ca)

ZADÁNÍ: Který z kationtů nejvíce ruší stanovení $a_{Ca^{2+}}$ pomocí ISE(Ca), když $a_{Ca^{2+}} = 0.01$ mol/l; přípustná chyba $\delta = 10\%$?

$k_{Ca^{2+},Ba^{2+}} = 0.03$; $k_{Ca^{2+},Sr^{2+}} = 0.008$; $k_{Ca^{2+},Ni^{2+}} = 0.05$;

$k_{Ca^{2+},Pb^{2+}} = 5 . 10^{-6}$; $k_{Ca^{2+},Na^{+}} = 0.3$.

ROZBOR:

$$a_{Ba^{2+}} = \frac{\delta \cdot a_{Ca^{2+}}}{k_{Ca^{2+},Ba^{2+}}} = \frac{0{,}1 \cdot 0{,}01}{0{,}03} = \underline{0{,}033 \text{ mol/l } Ba^{2+}}$$

$$a_{Ni^{2+}} = \frac{\delta \cdot a_{Ca^{2+}}}{k_{Ca^{2+},Ni^{2+}}} = \frac{0{,}1 \cdot 0{,}01}{0{,}05} = \underline{0{,}02 \text{ mol/l } Ni^{2+}}$$

$$a_{Sr^{2+}} = \frac{\delta \cdot a_{Ca^{2+}}}{k_{Ca^{2+},Sr^{2+}}} = \frac{0{,}1 \cdot 0{,}01}{0{,}008} = \underline{0{,}125 \text{ mol/l } Sr^{2+}}$$

$$a_{Pb^{2+}} = \frac{\delta \cdot a_{Ca^{2+}}}{k_{Ca^{2+},Pb^{2+}}} = \frac{0{,}1 \cdot 0{,}01}{5 \cdot 10^{-6}} = \underline{200 \text{ mol/l } Pb^{2+}}$$

$$a_{Na^{+}} = \frac{\delta \cdot a_{Ca^{2+}}}{k_{Ca^{2+},Na^{+}}} = \frac{0{,}1 \cdot 0{,}01}{0{,}3} = \underline{0{,}0033 \text{ mol/l } Na^{+}} \quad *$$

ODPOVĚĎ: Nejmenší je aktivita sodíkových iontů!

Příklad 15.22 Vypočítejte přípustné látkové koncentrace interferujících iontů při stanovení dusičnanů o koncentraci $1 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1} pomocí ISE, aby chyba nepřestoupila 5 % rel. Koeficienty selektivity jsou: I^- 20; Br^- 0,1; Cl^- 0,004; ClO_4^- 1000; CO_3^{2-} 0,0002. [$2{,}5 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $1{,}25 \cdot 10^{-1}$, $5 \cdot 10^{-7}$ a 2,5 mol l^{-1}]

Příklad 15.23 Skleněná elektroda selektivní pro draselné ionty dává odezvu i na sodné ionty, charakterizovanou koeficientem selektivity $k^{\mathrm{Pot}}_{\mathrm{K}^+,\mathrm{Na}^+} = 5 \,.\, 10^{-3}$. O kolik mV se změní potenciál elektrody za nepřítomnosti iontů Na^+ a při jejich koncentraci 0,1 mol l^{-1}, při stanovení iontů K^+ o koncentraci $1 \,.\, 10^{-3}$ mol l^{-1}. Poznámka: Místo aktivit dosazujte do potřebného vztahu koncentrace.

[$\Delta E = 10$ mV]

PŘÍKLAD 15.23 ZMĚNA $E_{ISE(K)}$ PŘIDÁNÍM Na^+

ZADÁNÍ: O kolik mV se změní $E_{ISE(K)}$ přidáním $a_{Na^+} = 0.1$ mol/l ke $a_{K^+} = 10^{-3}$ mol/l, když koeficient selektivity $k_{K^+,Na^+} = 0.005$?

ROZBOR:

PŘÍTOMNOST Na^+: $E_{ISE(K)} = E^\circ_{ISE} + 0.05916 \log\left(a_{K^+} + k_{K^+,Na^+} \cdot a_{Na^+}\right)$

ABSENCE Na^+: $E_{ISE(K)} = E^\circ_{ISE} + 0.05916 \log a_{K^+}$

$$\Delta E_{ISE(K)} = 0.05916\left[\log\left(a_{K^+} + k_{K^+,Na^+} \cdot a_{Na^+}\right) - \log a_{K^+}\right]$$

$$= 0.05916 \log\left(1 + \frac{k_{K^+,Na^+} \cdot a_{Na^+}}{a_{K^+}}\right)$$

ŘEŠENÍ: $\Delta E_{ISE(K)} = 0.05916 \log\left(1 + \frac{0{,}005 \cdot 0{,}1}{0{,}001}\right)$

$= 0.05916 \log 1{,}5 = \underline{\underline{0.0104\ V}}$

ODPOVĚĎ: Přítomnost Na^+-iontů způsobí změnu potenciálu $\Delta E_{ISE(K)}$ o 10 mV.

Příklad 15.24 Zjistěte hodnotu pH, od které lze měřit skleněnou elektrodou selektivní na sodné ionty, je-li koncentrace těchto iontů $1 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1}, a vypočítejte, do jaké koncentrace nevadí obsah draselných iontů, nemá-li rel. chyba stanovení iontů Na^+ přesáhnout 3 %. ($k^{Pot}_{Na^+,H^+} = 100$, $k^{Pot}_{Na^+,K^+} = 1 \cdot 10^{-3}$)

[pH $\geq$ 7,5; $c_{K^+} < 3 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1}]

NÁZEV: RUŠENÍ OD H^+ A K^+ PŘI MĚŘENÍ [Na^+]

ZADÁNÍ: 15.24 Roztok s $a_{Na^+} = 10^{-4}$ M-Na^+; $\delta = 0{,}03$ (3%); $k_{Na^+,H^+} = 100$; $k_{Na^+,K^+} = 10^{-3}$.

ROZBOR:

$$a_{H^+} = \frac{\delta \cdot a_{Na^+}}{k_{Na^+,H^+}} \quad ; \quad a_{K^+} = \frac{\delta \cdot a_{Na^+}}{k_{Na^+,K^+}}$$

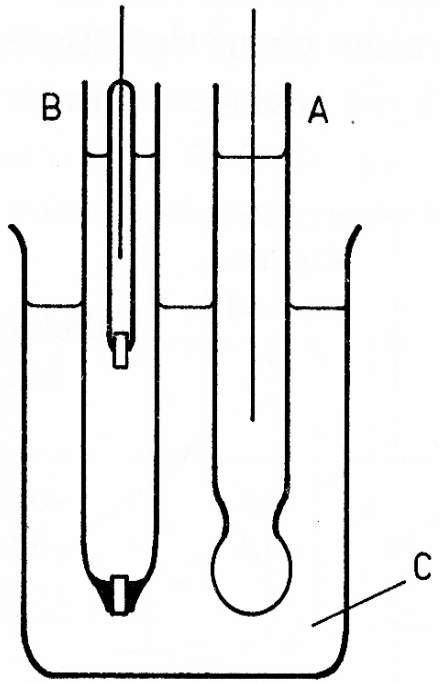
ŘEŠENÍ:

$$a_{H^+} = \frac{0{,}03 \cdot 10^{-4}}{100} = 3 \cdot 10^{-8}\,\text{M}, \text{ t.j. } pH = \underline{\underline{7{,}523}}$$

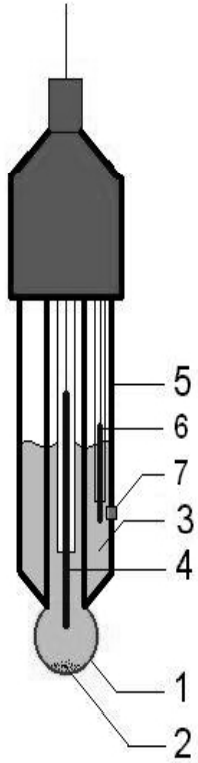
$$a_{K^+} = \frac{0{,}03 \cdot 10^{-4}}{0{,}001} = \underline{\underline{3 \cdot 10^{-3}\,\text{M-}K^+}}$$

ODPOVĚĎ: Hodnota $pH \geq 7{,}5$ a $c_{K^+} = 0{,}003$ M.

Příklad 15.36 Jaké pH má mít tlumič, kterým se plní skleněná elektroda, aby napětí článku složeného z vnitřní 0,1M chloridostříbrné a vnější nasycené chloridortuťné elektrody ($E = 0{,}241$ V) bylo při pH = 7,0 rovno nule? Tlumič obsahuje chlorid draselný o koncentraci $c = 0{,}1\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$, $y_{\pm} = 0{,}769$ při 25 °C. Asymetrický potenciál skleněné elektrody pokládejte za rovný nule. [6,21]



Článek pro měření pH
s Rossovými elektrodami
A – skleněná elektroda,
B – referentní redoxní elektroda
s kapalinovým můstkem,
C – měřený roztok



No higher resolution available.

Glass_electrode_scheme.jpg (160 × 436 pixels, file size: 10 KB, MIME type: image/jpeg)

Add a note

English: Legend

1. a sensing part of electrode, a bulb made from specific glass
2. sometimes electrode contain small amount of AgCl precipitate inside the glass electrode
3. internal solution, usually 0.1M HCl for pH electrodes or 0.1M MeCl for pMe electrodes
4. internal electrode, usually silver chloride electrode or calomel electrode
5. body of electrode, made from non-conductive glass or plastics.
6. reference electrode, usually the same type as 4
7. junction with studied solution, usually made from ceramics or capillary with asbestos or quartz fiber.

PerpHecT Line

PerpHecT® Electrodes, with either ROSS or Ag/AgCl references, offer the most accurate pH measurements possible when used with PerpHecT pH meters containing our patented digital LogR(tm); technology.

See **"PerpHecT pH"** for more details on digital LogR technology.

82-02

ROSS Line

The ROSS reference, a unique system developed by Thermo Orion, offers stable, fast results regardless of temperature or sample composition. The pH electrodes in the **ROSS line** contain the patented ROSS reference, giving you the best performance.

ROSS Sure-Flow® Electrodes have a unique reference junction that assures stable, drift-free potentials with an easy-to-clean design.

81-72

Standard Line

Silver/silver chloride, Ag/AgCl, references are widely used because of their accuracy and broad temperature range. Thermo Orion's Standard Line offers a variety of electrodes for any application.

91-02

SLOŽENÍ SKELNÉ ELEKTRODY A pH VNITŘNÍHO TLUMIČE

PŘÍKLAD 15.36 pH = ? vnitřního tlumiče, 0.1M-KCl ($y_\pm = 0.769$) AgCl/Ag vnitřní ref. elda; vnější SKE $E_{SKE} = 0.241\,V$; napětí článku při pH = 7,00 je nula; $E^\circ_{AgCl/Ag} = 0.2224\,V$, $E_j \approx 0$.

ROZBOR:

glass-elda ⟷ měřený roztok ⟷ SKE

$$\underbrace{Ag\,|\,AgCl\,|\,0.1M\text{-}KCl}_{E_{AgCl/Ag}}\,\|\,\underbrace{HCl\,(pH=?)}_{E_{gl,in}}\,\|\,\underbrace{HCl\,(pH=7.00)}_{E_{gl,ex}}\,\|\,\underbrace{KCl(nasyc.)\,|\,Hg_2Cl_2\,|\,Hg}_{E_{SKE}}$$

E_j

$$U = \overbrace{E_{AgCl/Ag} - E_{gl,in}}^{E^\circ_{gl}} + E_{gl,ex} - E_{SKE} + \cancel{E_j}\ \text{zanedb.}$$

$$= E_{AgCl/Ag} + 0.05916\,pH_{in} - 0.05916\,pH_{ex} - E_{SKE}$$

$$pH_{in} = \frac{U - E_{AgCl/Ag} + 0.05916\,pH_{ex} + E_{SKE}}{0.05916}$$

ŘEŠENÍ:

$$pH = \frac{0 - (0.2224 - 0.05916\log(0.1\times0.769)) + 0.05916\cdot7 + 0.241}{0.05916} =$$

$$= \underline{\underline{6.207}}$$

ODPOVĚĎ: Vnitřní tlumič musí mít pH = 6.207.

Příklad 15.37 S jakou přesností lze uvádět hodnoty pH jako výsledek potenciometrického měření pomocí článku s převodem, kdy difúzní potenciál se pohybuje v rozmezí ± 2 mV při 25 °C, podle složení měřených roztoků?

Řešení: pH $= \pm 0{,}002/0{,}0592 = \pm 0{,}03$

Hodnoty pH lze uvádět s přesností $\pm 0{,}03$.

PŘEVOD JEDNOTEK: NAPĚTÍ V mV PŘEVÉST NA jednotky pH

PŘÍKLAD 15.37 S jakou přesností uvádět měřené pH při měření článkem s převodem, kde difuzní potenciál velikosti ± 2 mV zanedbáváme? 25°C.

ROZBOR:

$$U = E^{\circ}_{gl} - 0.05916\,pH - E_{SKE} + E_j$$

$$pH = \frac{U - E^{\circ}_{gl} + E_{SKE}}{0.05916} - \frac{E_j}{0.05916}$$

zanedbáváme! asi 2 mV

ŘEŠENÍ:

$$\varepsilon(pH) = \frac{\pm 0.002}{0.05916} = \underline{\underline{\pm 0.034}}$$

ODPOVĚĎ: Hodnoty pH lze uvádět s přesností ± 0.034.