4. seminář

Potenciometrie

– sledování průběhu titrace

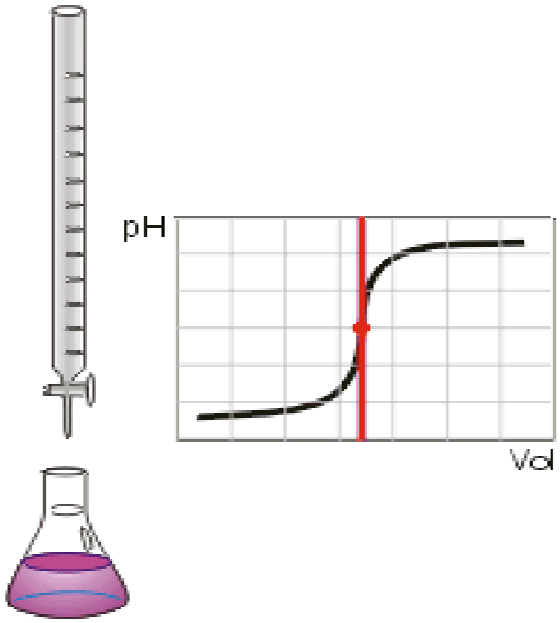
Otázky:

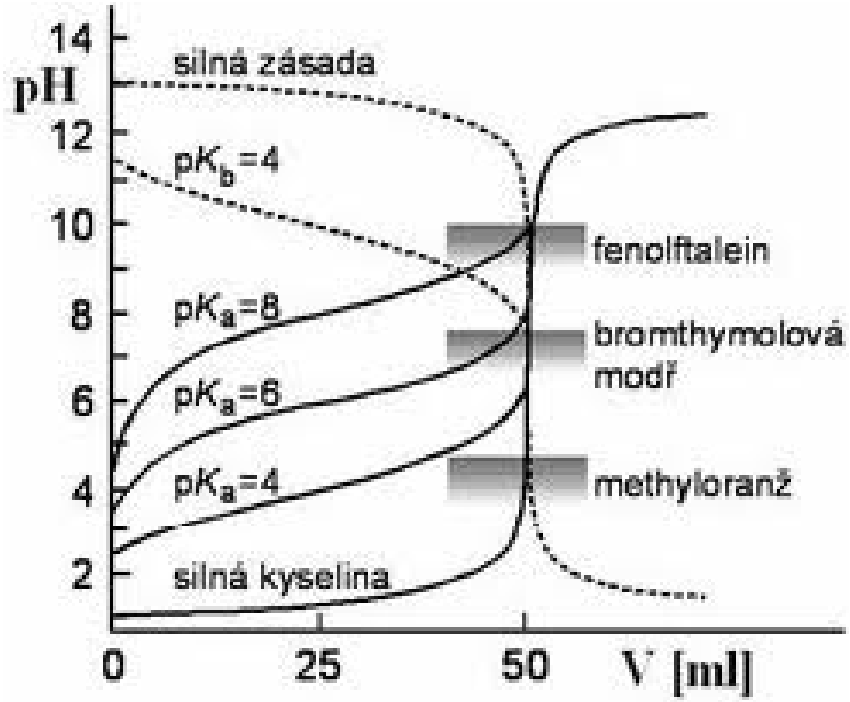
1. Potenciometrické sledování průběhu titrace
2. Potenciál v bodě ekvivalence
3. Stanovení bodu ekvivalence

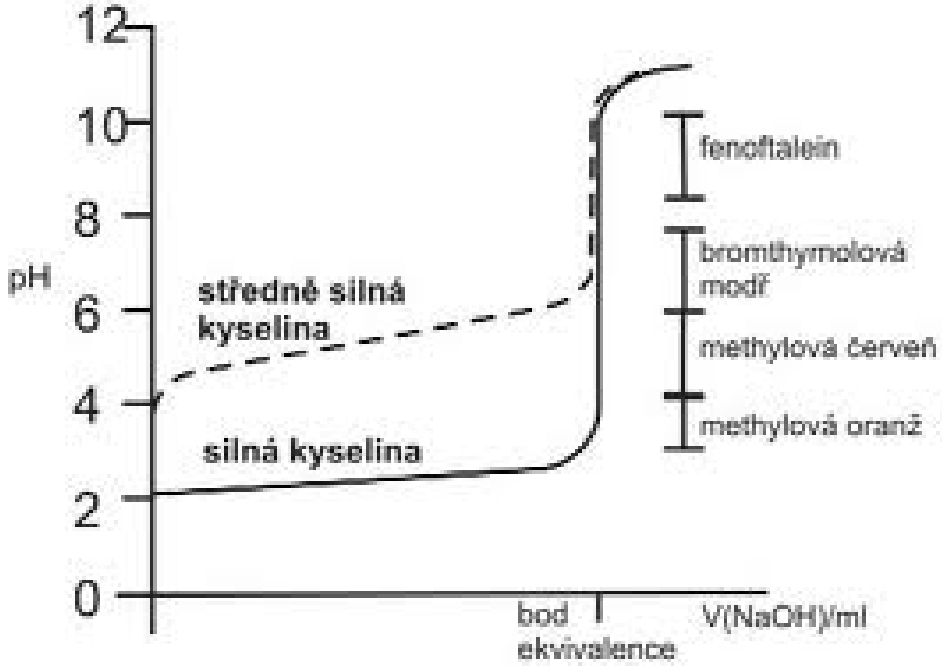
Teoretická část z Vláčilovy sbírky příkladů:

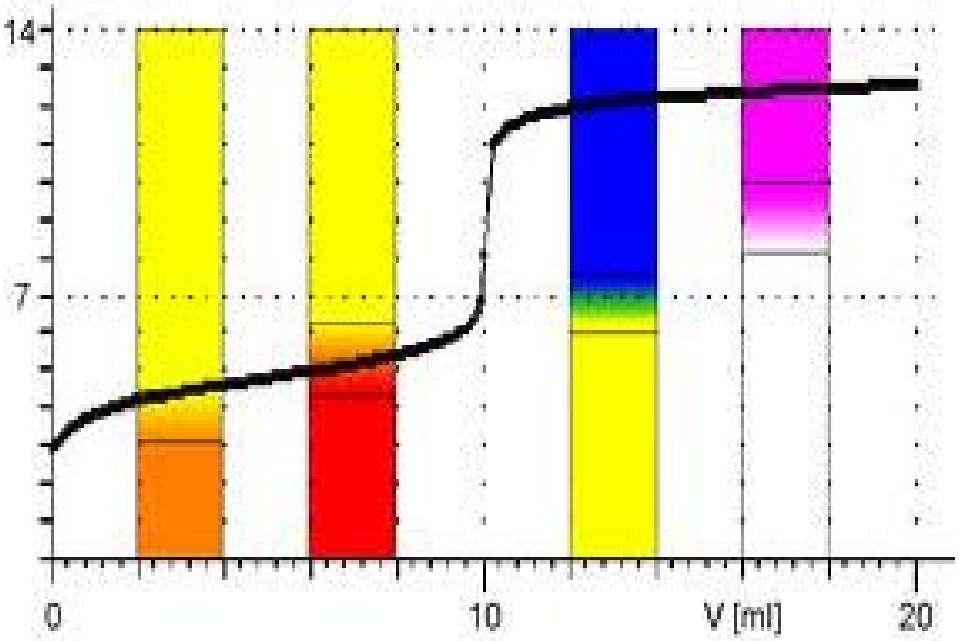
15.8 Potenciometrické sledování průběhu titrace

Průběh acidobazických, oxidačně-redukčních a většiny srážecích a komplexotvorných titrací lze sledovat potenciometricky vhodně zvolenou indikační elektrodou. Při titraci se mění koncentrace stanovovaného iontu, a tím i poměr koncentrací oxidované a redukované formy páru, kterým je určována velikost potenciálu elektrody podle Nernstovy nebo Petersovy rovnice. Grafickým zaznamenáním závislosti rozdílů potenciálů proti elektrodě referentní (popř. odpovídajících veličin jako pH, pM, pX apod.) na množství přidávané účinné látky (objemu odměrného roztoku, vytitrovaném podílu, náboji) se získá titrační křivka tvaru S, jejíž bod obratu se shoduje s bodem ekvivalence.

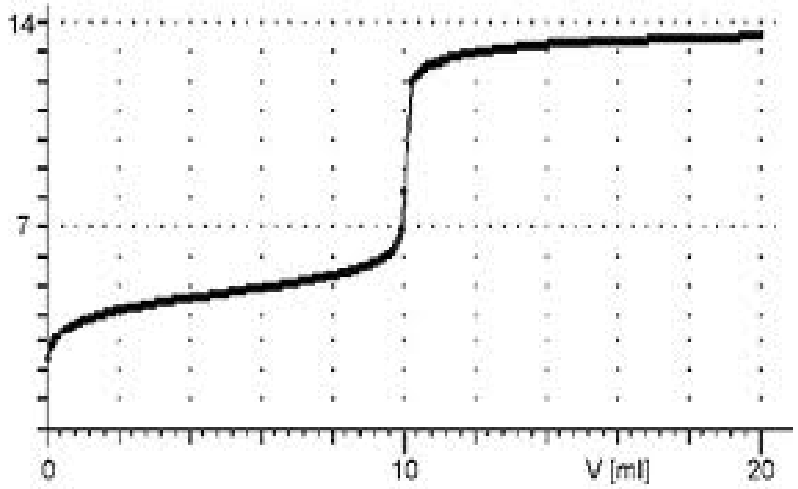

pH
Vol


pH
14
12
10
8
6
4
2
silná zásada
pKb=4
pKa=8
pKa=6
pKa=4
silná kyselina
fenolftalein
bromthymolová modř
methyloranž
0
25
50
V [ml]


pH
12
10
8
6
4
2
0
středně silná kyselina
silná kyselina
fenoftalein
bromthymolová modř
methylová červeň
methylová oranž
bod ekvivalence
V(NaOH)/ml


14
7
0
10
V [ml]
20

Cobra3


14
7
0
10
V [ml]
20

Příklad 15.47 Vypočítejte průběh křivky při titraci síranu železnatého síranem ceričitým $\left(c(FeSO_4) = c(Ce(SO_4)_2) = 0{,}1\ \mathrm{mol\,l^{-1}}\right)$ v prostředí 1M kyseliny sírové při teplotě 25 °C. V tomto prostředí je podmíněný standardní potenciál roven

$$E^{\circ\prime}_{Ce^{4+},Ce^{3+}} = 1{,}440\ \mathrm{V}.$$

Řešení: Titrace probíhá podle rovnice

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

Dílčí oxidačně–redukční reakce jsou

$$Ce^{4+} + e = Ce^{3+} \qquad E^{\circ\prime} = 1{,}440\ \mathrm{V}$$

$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+} \qquad E^{\circ\prime} = 0{,}68\ \mathrm{V}$$

Z nich se vypočítá rovnovážná konstanta (viz příklad 15.38):

$$\log K = (1{,}440 - 0{,}68)/0{,}0592 = 12{,}84$$

$$K = 6{,}9 \,.\, 10^{12}$$

Rovnovážná konstanta má velkou hodnotu, reakce ve směru doprava může probíhat velmi snadno.

V průběhu titrace se každým přídavkem odměrného roztoku Ce^{4+} zoxiduje ekvivalentní množství dvojmocného železa, zatímco Ce^{4+} se zredukuje na Ce^{3+} v stejném množství. Potenciál, který se v tomto případě snímá indiferentní platinovou elektrodou, odpovídá současně oběma dílčím rovnicím a každá z nich může být použita k záznamu titrační křivky.

$$E = E^{\circ}_{Fe^{3+},Fe^{2+}} - 0{,}0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \tag{15.37}$$

$$E = E^{\circ\prime}_{Ce^{4+},Ce^{3+}} - 0{,}0592 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} \tag{15.38}$$

V praxi se však do bodu ekvivalence používá prvá rovnice, neboť vytitrovaný podíl x udává poměr $[Fe^{2+}]$ ku $[Fe^{3+}]$, a za bodem ekvivalence se používá druhá rovnice, neboť jsou známy poměry mezi Ce^{3+} a Ce^{4+}. Vychází-li se z původní koncentrace železnatých iontů c, pak pro rovnovážné koncentrace platí

$$[Fe^{2+}] = c(1 - x) + [Ce^{4+}] \tag{15.39}$$

$$[Fe^{3+}] = cx - [Ce^{4+}] \tag{15.40}$$

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] \tag{15.41}$$

Rovnovážné koncentrace iontů $[Ce^{4+}]$ jsou mimo oblast těsné blízkosti bodu ekvivalence zanedbatelně malé proti $c(1 - x)$ a cx, takže platí zjednodušený vztah

$$[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = (1 - x)/x \tag{15.42}$$

Před zahájením titrace, kdy roztok obsahuje pouze železnaté ionty, $x = 0$, by potenciál měl být $-\infty$. Ve skutečnosti jsou vždy přítomny ionty Fe^{3+}, takže potenciál má konečnou hodnotu.

Ve stavu, kdy ionty Fe^{2+} jsou z poloviny zoxidovány $(x = 0{,}5)$, je druhý člen pravé strany rovnice (15.38) roven nule a platí

$$E = E^{\circ}_{Fe^{3+},Fe^{2+}}$$

V bodě ekvivalence $(x = 1)$ platí rovnováha

$$[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}] = [Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] \tag{15.43}$$

Dosazením do rovnice (15.43), upravením znaménka a sečtením rovnic (15.37) a (15.38) odvodíme potenciál v bodě ekvivalence, E_{be}:

$$E_{be} = (E^{\circ}_{Fe^{3+},Fe^{2+}} + E^{\circ}_{Ce^{4+},Ce^{3+}})/2$$

Za bodem ekvivalence zůstává koncentrace iontů Ce^{3+} konstantní, takže poměr $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}] = x - 1$ je řízen přebytkem iontu Ce^{4+}. Je-li jeho přebytek 100%ní, $x = 2$, je $E = E^{\circ}_{Ce^{4+},Ce^{3+}}$.

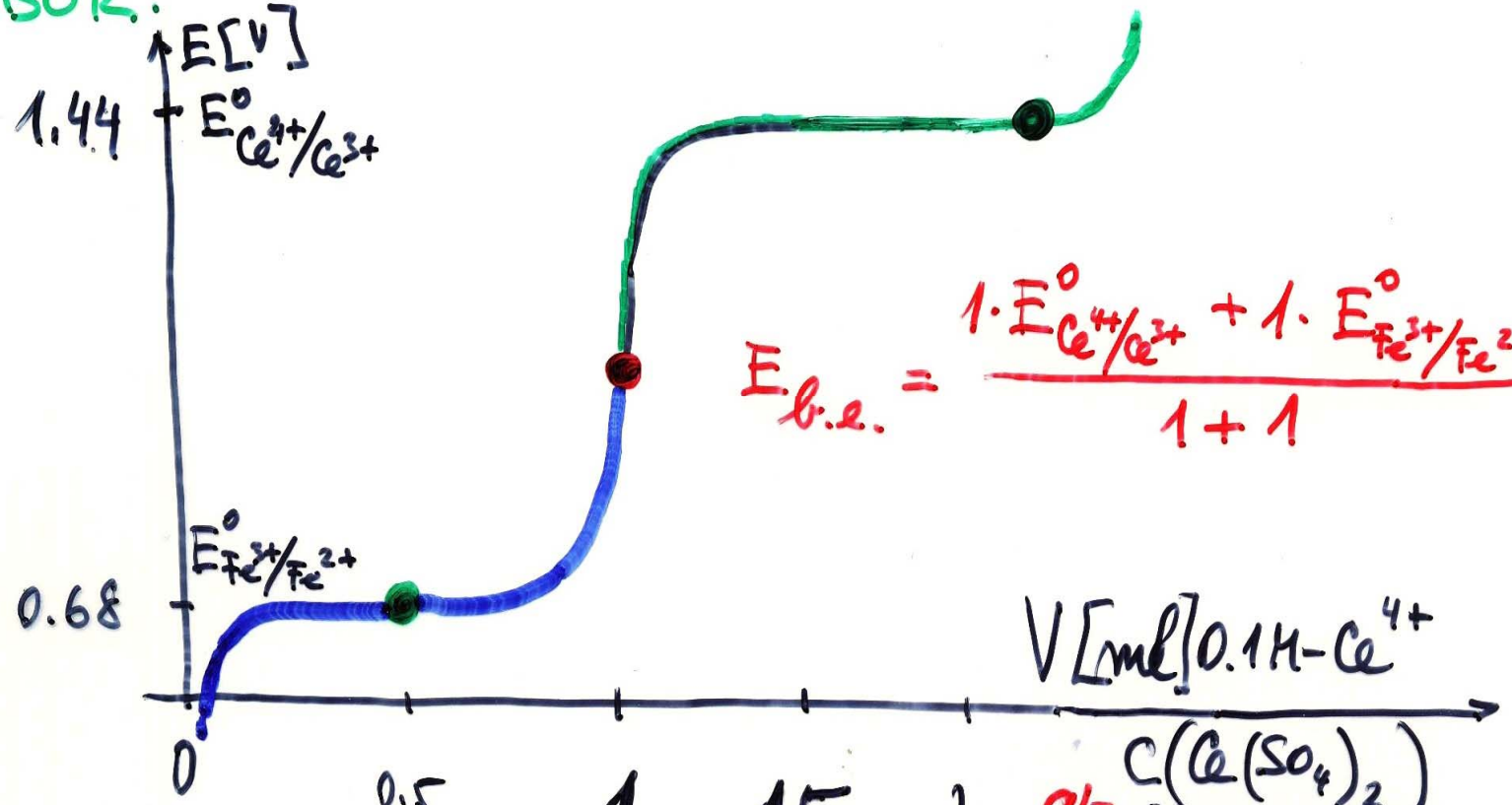
Výsledky výpočtu lze sestavit do tabulky:

Titrační stupeň x	Poměr $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$	Poměr $[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}]$	E(vs. SVE) / V
0,09	10,11	$1{,}98 \cdot 10^{12}$	0,621
0,50	1	$2{,}00 \cdot 10^{11}$	0,680
0,91	0,1	$2{,}01 \cdot 10^{10}$	0,739
0,99	0,01	$2{,}02 \cdot 10^{9}$	0,798
0,998	0,002	$3{,}96 \cdot 10^{9}$	0,840
0,999	0,001	$1{,}97 \cdot 10^{8}$	0,858
1,000	$2{,}28 \cdot 10^{-6}$	$4{,}56 \cdot 10^{5}$	1,060
1,001	$5{,}08 \cdot 10^{-9}$	1000	1,262
1,002	$2{,}52 \cdot 10^{-9}$	500	1,280
1,010	$5{,}12 \cdot 10^{-10}$	100	1,321
2,000	$5{,}00 \cdot 10^{-12}$	1	1,440

PŘÍKLAD 15.47 PRŮBĚH REDOX TITRAČNÍ KŘIVKY

ZADÁNÍ: Vypočítejte průběh titrační křivky železnatých iontů síranem ceričitým $c(FeSO_4) = c(Ce(SO_4)_2) = 0.1\ mol/l$ v 1M H_2SO_4 při 25°C. $E^\circ_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1.440\,V$; $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.68\,V$.

ROZBOR:



$$E_{b.e.} = \frac{1 \cdot E^\circ_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 1 \cdot E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}}{1+1}$$

$$\alpha = \frac{c(Ce(SO_4)_2)}{c(FeSO_4)} = \frac{v}{v_{ekv}}$$

1. rovnice: $E = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.05916 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$

2. rovnice: $E = E^{\circ}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 0.05916 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$

$[Fe^{2+}] = c_{Fe}(1-a) + [Ce^{4+}]$, kde původní $[Fe^{2+}] = c$

$[Fe^{3+}] = c_{Fe}a - [Ce^{4+}] = [Ce^{3+}]$

takže $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{a}{1-a}$

$a = 0{,}5$: $E = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$

$a = 1{,}0$: $E = \frac{1 \cdot E^{\circ}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 1 \cdot E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}}{2}$ (Lutherův zákon)

Příklad 15.48 K 25,0 ml železnaté soli ($c(Fe^{2+}) = 0{,}300\ mol\ l^{-1}$) bylo přidáno 25,0 ml soli ceričité ($c(Ce^{4+}) = 0{,}100\ mol\ l^{-1}$). Jaký potenciál naměříme v tomto roztoku při 25 °C? [0,753 V]

NÁZEV: POTENCIÁL V PRŮBĚHU REDOX TITRACE

ZADÁNÍ: K 25,0 ml 0,30M-Fe^{2+} přidáno 25,0 ml 0,1M-Ce^{4+}; Vypočtěte E = ?

15.48

ROZBOR:

$[ox] = V_{ox} \cdot c_{ox}$; $[Red] = V_{Red} \cdot c_{Red} = 25\,ml \cdot 0{,}3M\ Fe^{2+} - 25\,ml \cdot 0{,}1M\ Ce^{4+} = 25\,ml \cdot 0{,}2\ Fe^{2+}$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{Red} \; ; \; E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.771V$$

$$E = 0{,}771 + \frac{0{,}05916}{1} \log \frac{25\,ml \cdot 0{,}1M\ Fe^{3+}}{25\,ml \cdot 0{,}2M\ Fe^{2+}} = 0{,}771 - 0{,}018 = \underline{\underline{0{,}753\ V}}$$

ODPOVĚĎ: Naměříme potenciál 0,753 V výsledné směsi Fe^{3+} a Fe^{2+} iontů.

Příklad 15.49 10,0 ml železité soli ($c(Fe^{3+}) = 0{,}200\ mol\,l^{-1}$) bylo titrováno solí titanitou ($c(Ti^{3+}) = 0{,}150\ mol\,l^{-1}$) při 25 °C. Jaký potenciál a vytitrovaný podíl odpovídá přídavku 20,0 ml roztoku titanité soli? [0,118 V; $x = 1{,}5$]

PŘÍKLAD 15.49 POTENCIÁL JISTÉHO BODU TITR. KŘIVKY

ZADÁNÍ: 10,00 ml 0,2 M Fe^{3+} bylo titrováno 20,00 ml 0,150 M $TiCl_3$ při 25 °C. Jaký je E a vytitrovaný podíl x?

$E^0_{Ti^{4+}/Ti^{3+}} = 0.100\ V$;

ROZBOR:

PŘED TITRACÍ:

$[Fe^{3+}] = c(1-x) = 0{,}010 \cdot 0{,}2 = 0{,}002$ moles

$[Fe^{2+}] = 0$ moles $= c \cdot x$

$[Ti^{4+}] = 0$ moles

$[Ti^{3+}] = 0{,}020 \cdot 0{,}15 = 0{,}003$ moles

V BODĚ 20,00 ml:

$[Fe^{3+}] = 0$ moles

$[Fe^{2+}] = 0.002$ moles

$[Ti^{4+}] = 0.002$ moles $= c \cdot 1$

$[Ti^{3+}] = 0.001$ moles $= c(x-1)$

$x = \frac{0.003}{0.002} = 1.5$

$$E = E^0_{Ti^{4+}/Ti^{3+}} + 0.05916 \log \frac{[Ti^{4+}]}{[Ti^{3+}]}$$

$$= E^0_{Ti^{4+}/Ti^{3+}} + 0.05916 \log \frac{c \cdot 1}{c(x-1)}$$

ŘEŠENÍ:

$$E = 0.100 + 0.05916 \log \frac{1}{1.5 - 1} = \underline{\underline{0{,}118\ V}}$$

ODPOVĚĎ:

Vytitrovaný podíl je $x = 1.5$ a $E = 0.118\ V$

Příklad 15.50 K 50,0 ml roztoku Mohrovy soli $(c(Fe^{2+}) = 0{,}100\ \mathrm{mol\,l^{-1}})$ bylo přidáno 20,0 ml roztoku manganistanu $(c(MnO_4^-) = 0{,}100\ \mathrm{mol\,l^{-1}})$ a kyselost byla upravena na pH = 1. Jaký je potenciál roztoku při 25 °C a vytitrovaný podíl v tomto stavu?

[1,415 V, $x = 2$]

Příklad 15.52 Vypočítejte průběh potenciometrické křivky při titraci chloridu titanitého síranem ceričitým ($c(TiCl_3) = c(Ce(SO_4)_2) = 0{,}1\ mol\,l^{-1}$) při 25 °C pro vytitrovaný podíl: 0,09; 0,50; 0,90; 0,99; 0,998; 0,999; 1,00; 1,001; 1,002; 1,010. Použijte tabelované hodnoty $E°$.

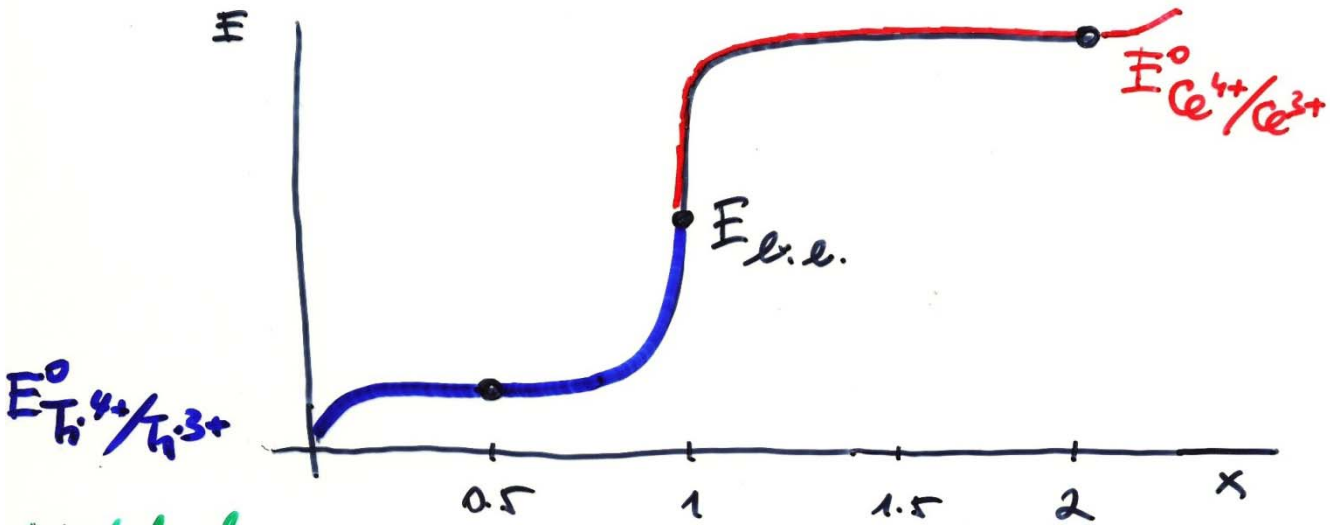
VÝPOČET PRŮBĚHU TITRAČNÍ KŘIVKY V]

PŘÍKLAD 15.52 Význačné body titrační křivky

ZADÁNÍ: Vypočítejte průběh potenciometrické titrační křivky při titraci $TiCl_3$ síranem ceričitým (0.1M $TiCl_3$, 0.1M $Ce(SO_4)_2$) při 25°C pro x = 0.09, 0.50, 0.90, 0.99, 0.998, 0.999, 1.00, 1.001, 1.002; 1.010;

$E°_{Ti^{4+}/Ti^{3+}} = 0.100V$; $E°_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} =$ ~~0.~~ 1V. 1,44V

ROZBOR:



před b. ekv:

$$[Ti^{3+}] = c(1-x)$$
$$[Ti^{4+}] = c \cdot x$$

$$E = E^{o}_{Ti^{4+}/Ti^{3+}} + 0.05916 \log \frac{[Ti^{4+}]}{[Ti^{3+}]}$$

$$= E^{o}_{Ti^{4+}/Ti^{3+}} + 0.05916 \log \frac{x}{1-x}$$

za b. ekv:

$$[Ce^{4+}] = c(x-1)$$
$$[Ce^{3+}] = c \cdot 1$$

$$E = E^{o}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 0.05916 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

$$E = E^{o}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 0.05916 \log \frac{x-1}{1}$$

v bodě ekv:

$$E_{b.e.} = \frac{1 \cdot E^{o}_{Ti^{4+}/Ti^{3+}} + 1 \cdot E^{o}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{1+1}$$

15.8.1 Potenciál v bodě ekvivalence

Výpočet potenciálu v bodě ekvivalence, provedený v příkladu (15.47), lze zobecnit pro reakci

$$n_2\mathrm{Red}_1 + n_1\mathrm{Ox}_2 = n_2\mathrm{Ox}_1 + n_1\mathrm{Red}_2$$

ve které stechiometrické koeficienty n_1 a n_2 se shodují s počtem vyměněných elektronů v dílčích reakcích. Z této rovnice plyne rovnost poměrů:

$$[\mathrm{Red}_1]/[\mathrm{Ox}_2] = [\mathrm{Ox}_1]/[\mathrm{Red}_2] = n_2/n_1 \tag{15.44}$$

a

$$[\mathrm{Ox}_1]/[\mathrm{Red}_1] = [\mathrm{Red}_2]/[\mathrm{Ox}_2] \tag{15.45}$$

Dosazením do Nernstovy rovnice získáme pro E_{be}

$$E_{\mathrm{be}} = E_1^{\circ\prime} - (RT/n_1F)\ln[\mathrm{Red}_1]/]\mathrm{Ox}_1] \tag{15.46}$$

a současně

$$E_{\mathrm{be}} = E_2^{\circ\prime} - (RT/n_2F)\ln[\mathrm{Red}_2]/[\mathrm{Ox}_2] \tag{15.47}$$

Vynásobením rovnice (15.46) n_1 a rovnice (15.47) n_2 a jejich sečtením dostaneme

$$(n_1 + n_2)E_{\mathrm{be}} = n_1E_1^{\circ\prime} + n_2E_2^{\circ\prime} \tag{15.48}$$

$$E_{\mathrm{be}} = \frac{n_1E_1^{\circ\prime} + n_2E_2^{\circ\prime}}{n_1 + n_2}$$

Tato rovnice platí ve většině případů, neboť dosazením podmíněných standardních potenciálů $E^{\circ\prime}$ se bere zřetel např. na vliv iontové síly roztoku, na vliv koncentrace vodíkových iontů, na přítomnost komplexotvorných látek apod. Složitější jsou případy, kdy se reakce účastní vodíkové ionty a kdy stechiometrické koeficienty výchozí látky a produktu reakce jsou rozdílné. Pro orientační výpočet E_{be} se často užívají hodnoty E° místo $E^{\circ\prime}$.

Příklad 15.53 Vypočítejte potenciál v bodě ekvivalence při titraci chloridu cínatého železitou solí.

Řešení: Titrace probíhá podle rovnice

$$Sn^{2+} + 2\,Fe^{3+} = Sn^{4+} + 2\,Fe^{2+}$$

Dosazením do vztahu (15.48) dostaneme

$$E_{be} = \frac{2E^{\circ}_{Sn^{4+},Sn^{2+}} + E^{\circ}_{Fe^{3+},Fe^{2+}}}{3} = \frac{2\,.\,0{,}150 + 0{,}771}{3} = 0{,}357\ \mathrm{V}$$

Potenciál v bodě ekvivalence je $E_{be} = 0{,}357$ V

NÁZEV: LUTHERŮV VZTAH

ZADÁNÍ: $E_{b.e.} = ?$, železité ionty + $Sn^{2+} = ?$, $E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.771$; $E^{\circ}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0.150$;

15.53

ROZBOR: $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} = Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$

Lutherův vztah; $n_1 = 2$, $n_2 = 1$; $Red_1 = Sn^{2+}$; $Ox_2 = Fe^{3+}$

ŘEŠENÍ:

$$E_{b.e.} = \frac{2\cdot E^{\circ}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + 1\cdot E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}}{2+1} = \frac{2\cdot 0{,}150 + 1\cdot 0{,}771}{2+1} = \underline{\underline{0{,}357\,V}}$$

ODPOVĚĎ: Potenciál v bodě ekvivalence je 0,357 V.

Příklad 15.54 Vypočítejte potenciál v bodě ekvivalence při titraci železité soli chromnatými ionty při 25 °C. Napište rovnici této reakce.

[0,180 V; $Fe^{3+} + Cr^{2+} = Fe^{2+} + Cr^{3+}$]

NÁZEV: LUTHERŮV VZTAH

ZADÁNÍ: $E_{b.e.} = ?$, železité ionty + Cr^{2+}; $E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.771\,V$; $E^{\circ}_{Cr^{+3}/Cr^{+2}} = -0.410\,V$;

15.54

$n_1 = 1$, $n_2 = 1$;

ROZBOR: $Cr^{2+} + Fe^{3+} = Cr^{+3} + Fe^{2+}$, Lutherův vztah

$$E_{b.e.} = \frac{1 \cdot E^{\circ}_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} + 1 \cdot E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}}{1 + 1}$$

ŘEŠENÍ:

$$E_{b.e.} = \frac{1 \cdot (-0{,}410) + 1 \cdot 0{,}771}{1 + 1} = \underline{\underline{0{,}1805\,V}}$$

ODPOVĚĎ: Potenciál v bodě ekvivalence je 0,1805 V.

Příklad 15.55 Vypočítejte potenciál v bodě ekvivalence při titraci železnaté soli manganistanem, je-li pH v tomto stavu titrace 0,60 při 25 °C.

Řešení: Titrace probíhá podle rovnice

$$5\,Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\,H^+ = 5\,Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

Potenciál je závislý na aktivitě iontu H^+, který se účastní reakce. V bodě ekvivalence platí rovnováhy

$$[Fe^{3+}] = 5[Mn^{2+}] \quad \text{a} \quad [Fe^{2+}] = 5[MnO_4^-]$$

$$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = [Mn^{2+}]/[MnO_4^-]$$

a rovnost potenciálů obou redoxních párů. Proto

$$E_{be} = E^\circ_{Fe^{3+},Fe^{2+}} - 0{,}0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = E^\circ_{Fe^{3+},Fe^{2+}} + 0{,}0592 \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]}$$

$$E_{be} = E^\circ_{MnO_4^-,Mn^{2+}} - \frac{0{,}0592}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

$$5E_{be} = 5E^\circ_{MnO_4^-,Mn^{2+}} - 0{,}0592 \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} + 8\,.\,0{,}0592 \log [H^+]$$

Sečtením dostaneme

$$6E_{be} = E^{\circ}_{Fe^{3+},Fe^{2+}} + 5E^{\circ}_{MnO_4^-,Mn^{2+}} + 8 \,.\, 0{,}0592 \log [H^+]$$

$$E_{be} = \frac{E^{\circ}_{Fe^{3+},Fe^{2+}} + 5E^{\circ}_{MnO_4^-,Mn^{2+}}}{6} - \frac{8 \,.\, 0{,}0592}{6} \text{pH}$$

$$E_{be} = \frac{0{,}771 + 7{,}550}{6} - 0{,}0789 \text{ pH}$$

$$E_{be} = 1{,}339 \text{ V}$$

Potenciál v bodě ekvivalence je $E_{be} = 1{,}339$ V.

PŘÍKLAD: 15.55 POTENCIÁL B.E. PŘI SOUČASNÉM VLIVU pH

ZADÁNÍ: $E_{B.E.} = ?$, $E^{\circ}_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = 0.771$; $E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1.510$; pH = 0.60; 25°C.

ROZBOR: $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$

v bodě ekvivalence platí rovnováhy

$$\left.\begin{aligned}[Fe^{3+}] &= 5[Mn^{2+}]\\ [Fe^{2+}] &= 5[MnO_4^-]\end{aligned}\right\} \quad \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]}$$

a rovnost obou redox potenciálů

1. rovnice:

$$E_{b.e.} = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0.05916}{1}\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0.05916}{1}\log\frac{[Mn^{+2}]}{[MnO_4^-]}$$

2. rovnice:

$$E_{b.e.} = E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - \frac{0.05916}{5}\log\frac{[Mn^{+2}]}{[MnO_4^-][H^+]^8} \quad \Big/ \cdot 5$$

sečteme rovnice

$$5E_{b.e.} = 5E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - 0.05916\log\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} + 8\cdot 0{,}05916\log[H^+]$$

vyrušíme člen s $[Mn^{2+}]/[MnO_4^-]$

$$6E_{b.e.} = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 5E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + 8 \cdot 0{,}05916 \log [H^+]$$

$$E_{b.e.} = \frac{E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 5E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}}}{6} - \frac{8 \cdot 0{,}05916}{6} \cdot pH$$

ŘEŠENÍ:

$$E_{b.e.} = \frac{0{,}771 + 5 \cdot 1{,}51}{6} - 0{,}0789\, pH = \underline{\underline{1{,}339\,V}}$$

ODPOVĚĎ: Potenciál v bodě ekvivalence při pH = 0,60 je 1,339 V.

Příklad 15.56 20,0 ml roztoku o $c(H_3AsO_3) = 0{,}025\ mol\,l^{-1}$ bylo zředěno na 100 ml a po okyselení na pH = 0 bylo titrováno roztokem o $c(KMnO_4) = 0{,}01\ mol\,l^{-1}$. Napište rovnici reakce a vypočítejte potenciál po přídavku 10 ml odměrného roztoku a v bodě ekvivalence při 25 °C.

[$5H_3AsO_3 + 2KMnO_4 + 6HCl = 2MnCl_2 + 5H_3AsO_4 + 2KCl + 3H_2O$; 0,559 V; 1,238 V]

Příklad 15.57 Vypočítejte potenciál bodu ekvivalence při titraci bromu železnatou solí, je-li koncentrace bromidu rovna 0,1 mol l^{-1} při 25 °C.

Řešení: Titrace probíhá podle rovnice

$$Br_2 + 2\,Fe^{2+} = 2\,Br^- + 2\,Fe^{3+}$$

Platí rovnosti

$$2[Br_2] = [Fe^{2+}] \quad \text{a} \quad [Br^-] = [Fe^{3+}]$$

$$\frac{[Br^-]}{2[Br_2]} = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Z rovnosti potenciálů obou redoxních párů v bodě ekvivalence plyne

$$E_{be} = E^\circ_{Br_2,Br^-} - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{[Br^-]^2}{[Br_2]} =$$

$$= E^\circ_{Fe^{3+},Fe^{2+}} - 0{,}0592\log\frac{2[Br_2]}{[Br^-]}$$

$$2E_{be} = 2E^\circ_{Br_2,Br^-} - 0{,}0592\log\frac{[Br^-]^2}{[Br_2]}$$

a po sečtení

$$3E_{be} = 2E^{\circ}_{Br_2,Br^-} + E^{\circ}_{Fe^{3+},Fe^{2+}} - 0{,}0592 \log \frac{[Br^-]^2}{[Br_2]} \cdot \frac{2[Br_2]}{[Br^-]}$$

$$E_{be} = \frac{2E^{\circ}_{Br_2,Br^-} + E^{\circ}_{Fe^{3+},Fe^{2+}}}{3} - \frac{0{,}0592}{3} \log (2[Br^-])$$

$$E_{be} = \frac{2{,}174 + 0{,}771}{3} - \frac{0{,}0592}{3} \log 0{,}2 = 0{,}995 \text{ V}$$

Potenciál v bodě ekvivalence je 0,995 V.

15.9 Numerické a grafické metody stanovení bodu ekvivalence

Jednoduchý způsob zjišťování bodu ekvivalence z potenciometrické titrační křivky je založen na určování její směrnice, která dosahuje v inflexním bodě maximální hodnoty. Směrnice se vyjadřuje poměrem $\Delta E/\Delta V$. Není-li průběh titrace zaznamenáván zapisovačem, uvádějí se obvykle v tabulce tyto údaje: V prvním sloupci objem přidaného odměrného roztoku, v druhém příslušné hodnoty potenciálu (proti referentní elektrodě) a ve třetím hodnoty poměru $\Delta E/\Delta V$. Bod ekvivalence leží v oblasti maximální hodnoty tohoto poměru a přesněji se určí interpolací. Výpočet lze zpřesnit zavedením druhých diferencí [1 až 3], neboť v inflexním bodě je druhá derivace nulová. Tabulka dat z předcházejícího postupu se rozšíří o čtvrtý sloupec, ve kterém se uvedou druhé diference $\Delta^2E/\Delta V^2$. Objem odměrného roztoku v bodě ekvivalence odpovídá nulové hodnotě, která leží mezi poslední kladnou a první zápornou druhou diferencí potenciálů, a vypočítá se podle vztahu

$$V_{be} = V_1 + \Delta V\, \Delta^2E_1/(\Delta^2E_1 - (-\Delta^2E_2)) \tag{15.49}$$

kde V_1 je objem odměrného roztoku, odpovídající poslední kladné druhé diferenci potenciálu,

ΔV – konstantní přídavek odměrného roztoku v okolí bodu ekvivalence,

Δ^2E_1 – poslední kladná druhá diference potenciálu,

Δ^2E_2 – první záporná druhá diference potenciálu.

Přídavky odměrného roztoku v okolí bodu ekvivalence jsou stejné a nepřesahují 0,5% celkové spotřeby.

Grafické metody vyžadují zobrazení titrační křivky jako závislosti $E = f(V)$ či $E = f(x)$ nebo její první, event. druhé derivace jako funkce objemu nebo vytitrovaného podílu. V prvním případě se určuje inflexní bod křivky, ve druhém maximum na křivce a ve třetím průsečík křivky s osou úseček. Modifikací derivační metody je způsob navržený Granem [4], při kterém se zaznamenává reciproká závislost diferencí $\Delta V/\Delta E$ jako funkce objemu odměrného roztoku V. Titrační křivka se skládá ze dvou linearizovaných úseků, protínajících se v bodě ekvivalence na ose úseček. Nejlepší je metoda vypracovaná týmž autorem [5], při níž se zobrazuje závislost hodnoty úměrné koncentraci stanovované látky do bodu ekvivalence a hodnoty úměrné koncentraci titračního činidla za bodem ekvivalence na objemu odměrného roztoku $[c_{A,B} = f(V)]$ i se zřetelem na zřeďování obou látek během titrace. Titrační křivku tvoří dvě úsečky protínající se v bodě ekvivalence. Při titraci se měří logaritmická funkce koncentrace, buď pH, pM, pX, nebo potenciál elektrody E, takže koncentrace sledovaného iontu (c_A, c_B) se vypočítá odlogaritmováním. Platí

$$[H^+] = 10^{-pH}, \qquad [M^z] = 10^{-pM},$$

$$[A_{Ox}^{n+}] = 10^{17 n_A (E-k)} = 10 \exp\left[\frac{n_A}{0{,}059}(E - k)\right]$$

Výrazy používané k sestrojení křivek jsou uvedeny v následujícím přehledu pr
další typy titrací [viz 5]:

Typ titrace		
	před b.e.	za b.e.
A.	silná kyselina – silná zásada	
	$(V_0 + V) . 10^{k - \mathrm{pH}}$	$(V_0 + V) . 10^{\mathrm{pH} - k}$
	silná zásada – silná kyselina	
	$(V_0 + V)/10^{\mathrm{pH} - k}$	$(V_0 + V) . 10^{k - \mathrm{pH}}$
B.	slabá kyselina – silná zásada	
	$V . 10^{k - \mathrm{pH}}$	$(V_0 + V) . 10^{\mathrm{pH} - k}$
	slabá zásada – silná kyselina	
	$V . 10^{\mathrm{pH} - k}$	$(V_0 + V) . 10^{k - \mathrm{pH}}$

C. srážecí titrace:

$$x\,A + y\,B = A_xB_y,$$ A je titrovaná látka, potenciál se řídí c_A

$$(V_0 + V) \cdot 10^{17 n_A (E-k)}$$ $$(V_0 + V) \cdot 10^{x/y \cdot 17 n_A (k-E)}$$

D. oxidačně-redukční:

$$n_B A_{Red} + n_A B_{Ox} \rightleftharpoons n_B A_{Ox} + n_A B_{Red}$$ A je titrovaná látka

$$V \cdot 10^{17 n_A (k-E)}$$ $$10^{17 n_B (E-k)}$$

kde V_0 je objem titrovaného roztoku,

V – objem přidaného titračního roztoku,

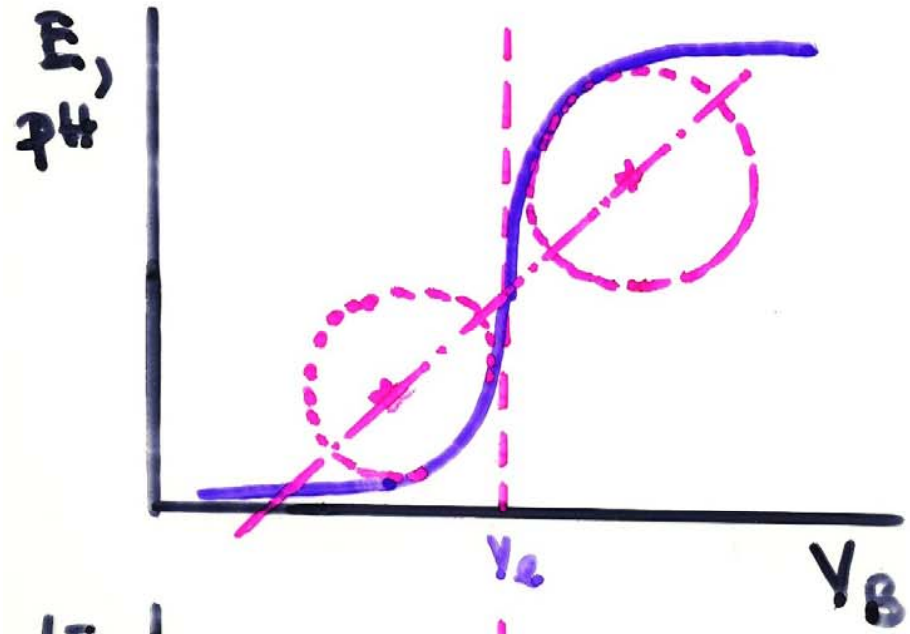
k – libovolná konstanta takové hodnoty, aby vypočtený údaj ležel v rozmezí od 0 do 100 až 1 000. Udává se v celých jednotkách pH nebo ve stovkách mV,

n_A, n_B – počet vyměněných elektronů.

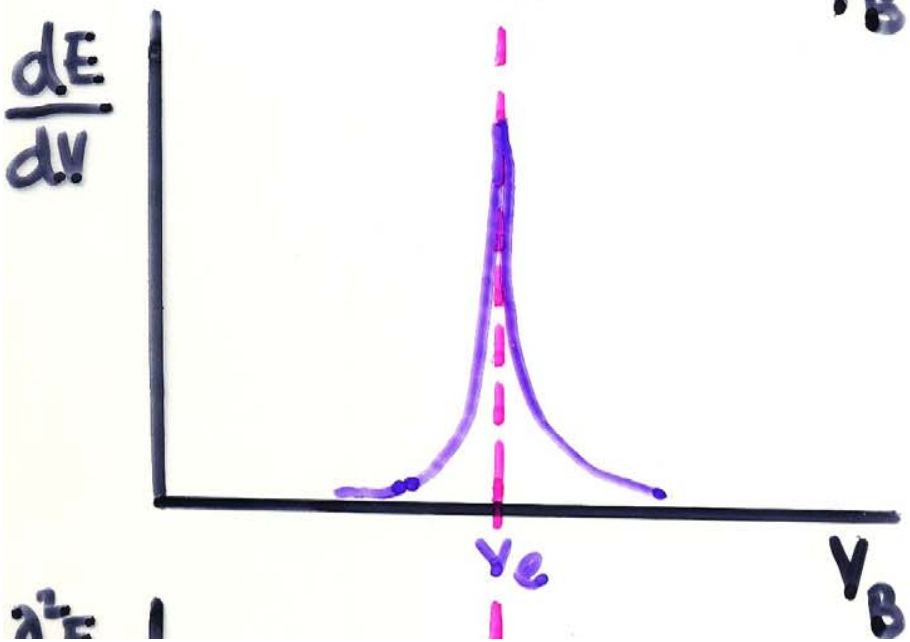
Přídavky odměrného roztoku se mohou pohybovat v rozmezí $0{,}1 < x < 1{,}5$ až 2.

GRAFICKÉ METODY VYHODNOCENÍ BODU EKV.

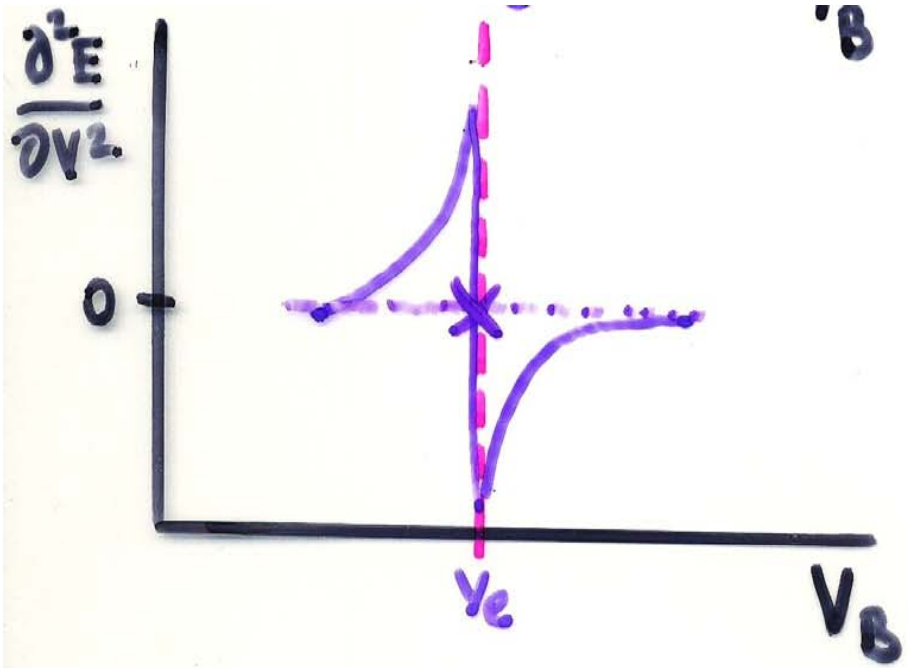
VYHODNOCENÍ:



TUBBSOVA METODA OSKULAČNÍCH KRUŽNIC



METODA 1. DERIVACE



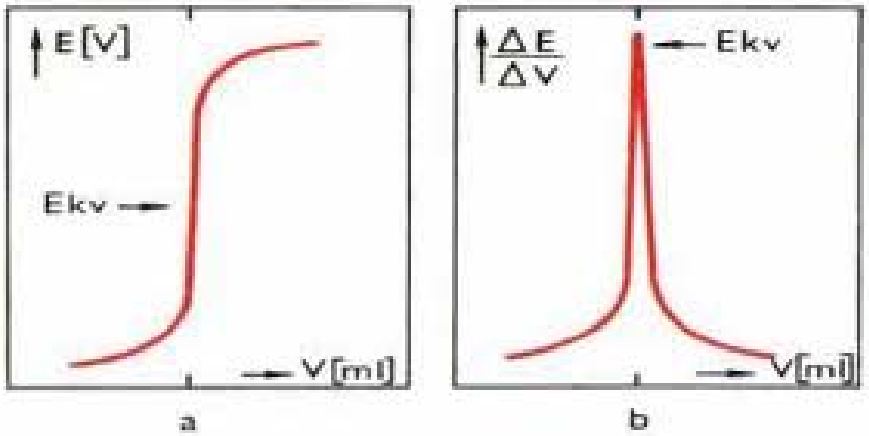
METODA 2. DERIVACE

$$V_e = V_i + \Delta V \frac{\left(\frac{d^2E}{dV^2}\right)_i}{\left(\frac{\partial^2 E}{dV^2}\right)_i - \left(\frac{d^2E}{dV^2}\right)_{i+1}}$$

V_i: OBJEM POSLEDNÍ KLADNÉ DERIVACE

ΔV PŘÍDAVEK BAZE V OKOLÍ B.E.

$i+1$ PRVNÍ ZÁPORNÁ DRUHÁ DERIVACE


E[V]
Ekv
V[ml]
a
ΔE/ΔV
Ekv
V[ml]
b

GRANOVA TRANSFORMACE : HCl–NaOH

$$[H^+] = \frac{(V_e - V_B)\cdot c'_B}{V_0 + V_B}$$

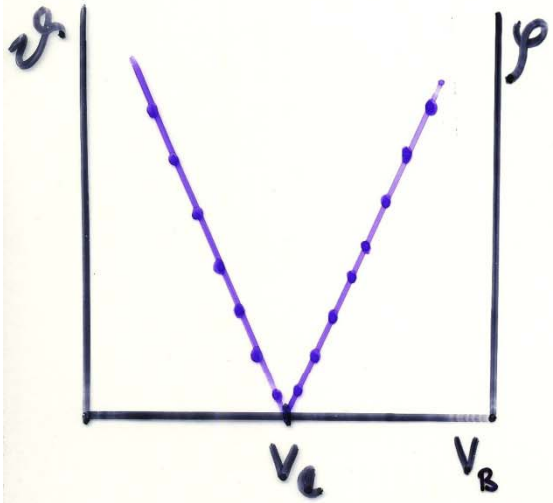
před V_e:

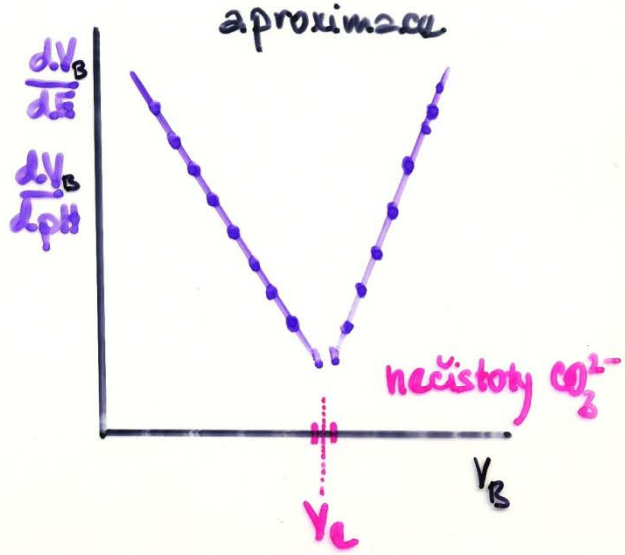
$$(V_0 + V_B)\cdot[H^+] = (V_0 + V_B)\cdot 10^{-pH} = (V_e - V_B)\cdot c'_B = \vartheta$$

po V_e:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{(V_B - V_e)\cdot c'_B}{(V_0 + V_B)}$$

$$(V_0 + V_B)\cdot 10^{pH} = (V_B - V_e)\cdot \frac{c'_B}{K_w} = \varphi$$





GRANOVA METODA URČOVÁNÍ BODU EKVIVAL.

TITRACE	KŘIVKA PŘED B.E.	KŘIVKA ZA B.E.
	ACIDOBAZICKÁ TITRACE	
HCl – NaOH	$(V_0 + V_B) \cdot 10^{k - pH}$	$(V_0 + V_B) \cdot 10^{pH - k}$
NaOH – HCl	$(V_0 + V_K) / [H^+]$	$(V_0 + V_K) \cdot [H^+]$
HA – NaOH	$V_B \cdot [H^+]$	$(V_0 + V_B) / [H^+]$
A^- – HCl	$V_K \cdot 10^{pH - k}$	$(V_0 + V_k) \cdot 10^{k - pH}$

	SRÁŽECÍ TITRACE $xA + yB = A_xB_y$ $(V_0 + V)\cdot 10^{17 n_A\cdot(E-k)}$ $\quad$ $(V_0 + V)\cdot 10^{\frac{x}{y}\cdot 17 n_A(k-E)}$
	REDOX TITRACE: $n_B A_{ox} + n_A B_{red} = n_B A_{red} + n_A B_{ox}$ $V\cdot 10^{17 n_A (E-k)}$ $\quad$ $10^{17 n_B\cdot(k-E)}$

V_0 je objem titrandu v kádince

V (či V_B, V_K) přídavek činidla (báze či kyseliny)

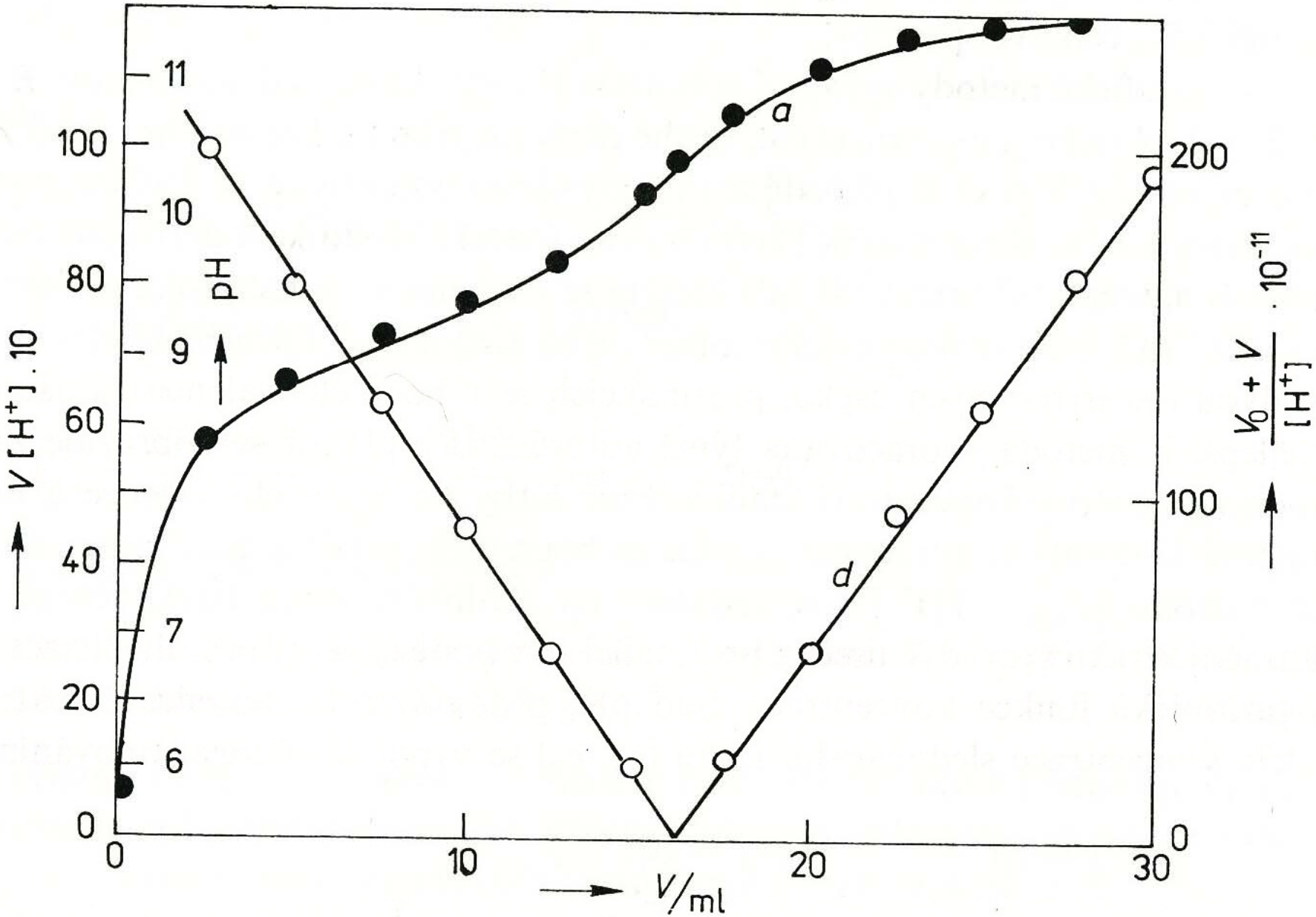
k konstanta $\langle 0; 100-1000 \rangle$ [mV]

$$10^{\frac{n_A}{0.05916}(E-k)} = 10^{17\cdot n_A\cdot(E-k)}$$

Příklad 15.60 Určete body ekvivalence z dat naměřených při titraci směsi chloridu a jodidu stříbrnými ionty o koncentraci 0,1 mol l^{-1} diferenční numerickou metodou. Vypočítejte směrnici titrační křivky v mV na 1 ml v inflexních bodech z diference objemu $\Delta V = 0{,}1$ ml. Srovnejte výsledek s metodou druhé diference a s jednoduchou metodou Granovou ($\Delta V/\Delta E$).

$V(Ag^+)$ / ml	E vs. ref. / mV	$V(Ag^+)$ / ml	E vs. ref. / mV	$V(Ag^+)$ / ml	E vs. ref. / mV
0,00	−243	10,00	−17	19,70	209
4,00	−231	10,10	113	19,80	221
8,00	−199	10,20	119	19,90	235
9,00	−181	10,50	121	20,00	255
9,60	−155	14,00	131	20,10	291
9,70	−145	19,00	177	20,20	307
9,80	−129	19,50	195	20,30	319
9,90	− 85	19,60	199	21,00	351

[Bod ekvivalence – jodid: 10,03 ml, chlorid: 20,04 ml;
1. směrnice: 1300 mV/ml; 2. směrnice: 360 mV/ml]



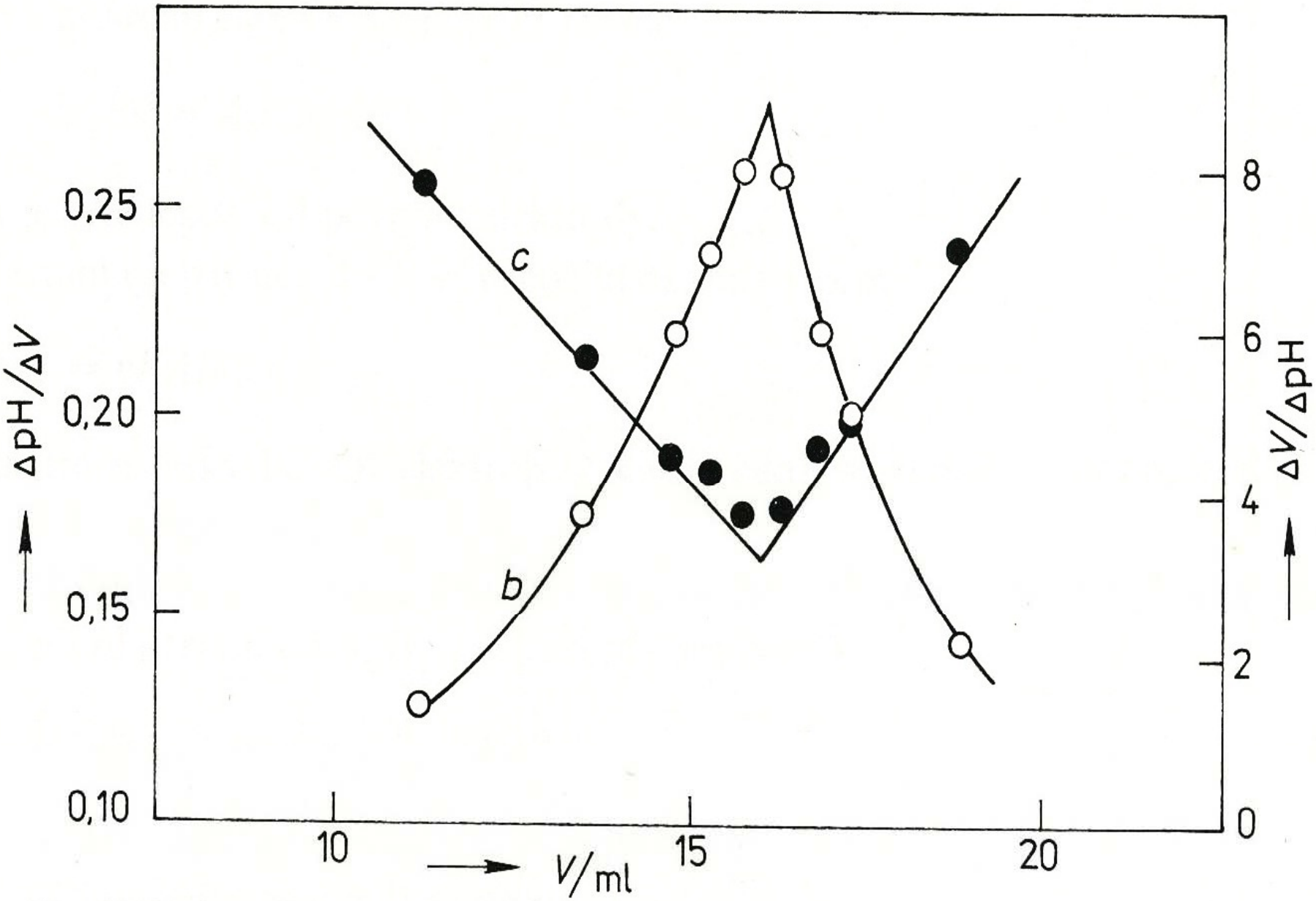
Obr. 13 Titrační křivka kyseliny borité hydroxidem sodným

a) pH = $f(V)$ *d*) $k[H^+] = f(V)$

Příklad 15.61 Při titraci kyseliny borité o koncentraci $1{,}640 \,.\, 10^{-2}\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$ hydroxidem sodným koncentrace $2{,}570 \,.\, 10^{-2}\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$ byla zaznamenána dále uvedená data. Určete z nich bod ekvivalence graficky: *a*) z titrační křivky $E = \mathrm{f}(V)$; *b*) z diferenční křivky $\Delta E/\Delta V = f(V)$, *c*) z diferenční křivky $\Delta V/\Delta E = f(V)$ a *d*) Granovou metodou.

$V(\mathrm{OH^-})$ / ml	pH	$V(\mathrm{OH^-})$ / ml	pH	$V(\mathrm{OH^-})$ / ml	pH
0,0	5,83	15,0	10,13	20,0	11,08
2,5	8,40	15,5	10,25	22,5	11,30
5,0	8,80	16,0	10,38	25,0	11,40
7,5	9,08	16,5	10,51	27,5	11,49
10,0	9,35	17,0	10,62	30,0	11,55
12,5	9,67	17,5	10,72	32,5	11,60
14,5	10,02				

[*a*) 15,9 – 16,0 ml; *b*) 16,1 ml; *c*) 16,0 ml; *d*) 16,1 ml]



Obr. 14 Titrační křivka kyseliny borité hydroxidem sodným

b) $\Delta pH/\Delta V = f(V)$ *c*) $\Delta V/\Delta pH = f(V)$