7. Seminář

Voltametrie

– podstata a základní pojmy

Otázky:

1. Faradayovy zákony, Fickův zákon
2. Rozkladné napětí
3. Potenciál pracovní elektrody
4. Elektrolýza (za konst. I a konst U)
5. Coulometrie (za konst. I a konst U)
6. Coulogravimetrie

Teoretická část z Vláčilovy sbírky příkladů:

Při voltamperometrických metodách se sledují závislosti mezi elektrickým napětím vloženým na elektrody a proudem, který prochází vzniklým článkem. Na rozdíl od vodičů první třídy se tato závislost neřídí jednoduchým Ohmovým zákonem $I = U_v/R$, nýbrž platí vztah

$$I = (U_v - U_p)/R \tag{16.1}$$

Proud protéká článkem, je-li vložené napětí U_v větší než polarizační napětí U_p. Pokud je proud menší než $1 \,.\, 10^{-4}$ A a odpor článku klesne na jednotky, popř. desítky ohmů přídavkem základního elektrolytu, lze hodnotu napětí danou součinem IR zanedbat, takže platí jednoduchý vztah $U_v \approx U_p$. Elektrický proud je výsledkem elektrodové reakce vyvolané potřebným napětím a jeho velikost lze odvodit z Faradayových a Fickových zákonů.

Podle *Faradayových zákonů* je látkové množství n_B látky B, reagující na elektrodě s n elektrony, dáno rovnicí

$$n_B = m_B/M = Q/nF = It/nF \tag{16.2}$$

Změnu látkového množství, jež v časovém intervalu dt zreagovalo, lze vyjádřit derivací

$$\mathrm{d}n_B/\mathrm{d}t = I/nF \tag{16.3}$$

z níž se může vypočítat okamžitý proud v čase t.

Z *prvního Fickova zákona* vyplývá pro změnu látkového množství difundujícího k povrchu elektrody za čas dt rovnice

$$\mathrm{d}n_{\mathrm{B}}/\mathrm{d}t = AD\,\mathrm{d}c/\mathrm{d}x \tag{16.4}$$

kde x je vzdálenost od povrchu elektrody.
Dosazením do rovnice (16.3) se vypočítá okamžitý proud:

$$I = nFAD\,\mathrm{d}c/\mathrm{d}x \tag{16.5}$$

Koncentrace látky během elektrolýzy klesá, čímž se zmenšuje koncentrační gradient dc/dx, a tím i proud I.

Z *druhého Fickova zákona* lze vypočítat koncentrační gradient; koncentrace c je funkcí vzdálenosti od povrchu elektrody x a času t:

$$(\partial c/\partial x)_{x=0} = (c - c^0)/\sqrt{(\pi D t)} \tag{16.6}$$

kde c^0 je koncentrace elektrolytu na povrchu elektrody,
c – koncentrace uvnitř roztoku.

V oblasti limitního difúzního proudu je c^0 zanedbatelně malé ve srovnání s c, takže proud ke stálé rovinné elektrodě je dán rovnicí

$$I_1 = nFADc/\sqrt{(\pi Dt)} \tag{16.7}$$

kde $\sqrt{(\pi Dt)}$ je tzv. diferenciální tloušťka difúzní vrstvy, závislá na čase.

Podle Nernsta je v případě konvektivní difúze koncentrační gradient do určité vzdálenosti od povrchu elektrody přibližně lineární funkcí vzdálenosti, kde δ je tloušťka vrstvy:

$$\mathrm{d}c/\mathrm{d}x = (c - c^0)/\delta \tag{16.8}$$

Po zanedbání c^0 a po dosazení do rovnice (16.5) tedy dostaneme

$$I_1 = nFADc/\delta \tag{16.9}$$

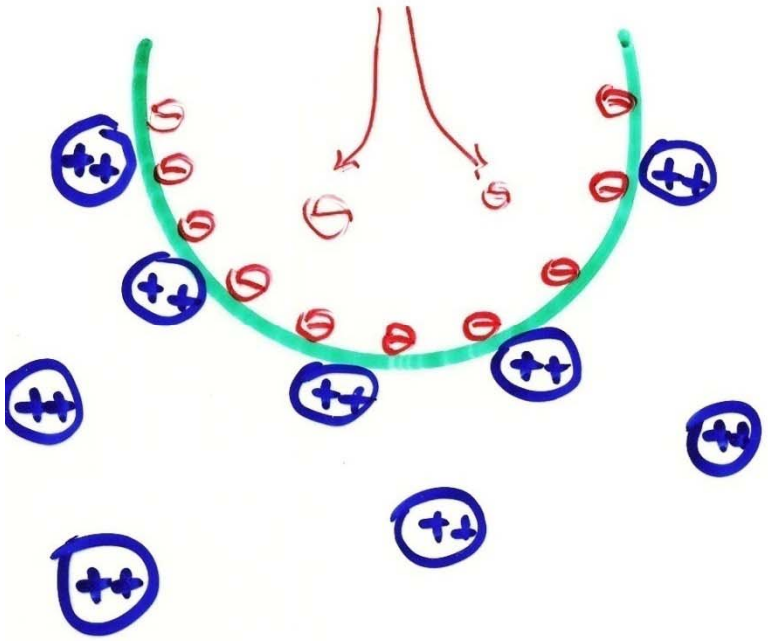
Dosadíme-li za c ze vztahu $n_B = cV$, je

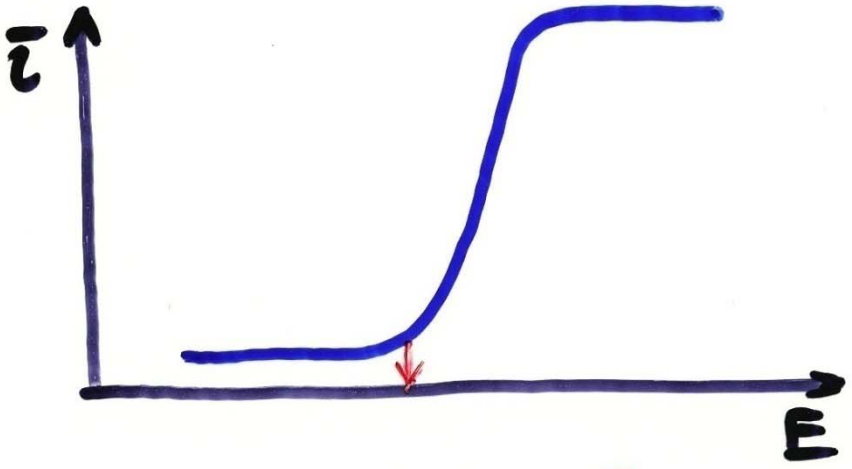
$$I_1 = nFADn_B/\delta V \tag{16.10}$$

VOLTAMETRIE

$$I = \frac{U}{R}$$ OHMŮV ZÁKON (vodiče 1. třídy)

$$I = \frac{U_v - U_p}{R}$$ rozšířený OHMŮV ZÁKON (vodiče 2. třídy)





ROZKLADNÉ NAPĚTÍ

FARADAYŮV ZÁKON: $$n_B = \frac{Q}{nF} = \frac{It}{nF}$$

$$\frac{dn_B}{dt} = \frac{I}{nF}$$

1. FICKŮV ZÁKON: $$\frac{dn_B}{dt} = AD\frac{dc}{dx}$$

$$I = nFAD \cdot \frac{dc}{dx}$$

2. FICKŮV ZÁKON: $\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} = \frac{c - c^0}{\sqrt{\pi D t}}$

$$I_l = \frac{nFADc}{\sqrt{\pi D t}}$$

} diferenciální tloušťka difuzní vrstvy, závislé na čase

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c - c^0}{\delta}$$

koncentrační gradient je lineární funkcí vzdálenosti

δ – je tloušťka vrstvy

$$I_l = nFAD\frac{c}{\delta}$$

okamžitý proud

16.1 Rozkladné napětí

Rozkladné napětí je minimální vnější napětí, které je třeba vložit na elektrody, aby došlo ke zřetelnému rozkladu elektrolytu. Jeho hodnota je dána výrazem

$$U_r = U_p + I_z R \tag{16.11}$$

kde I_z je zbytkový proud,

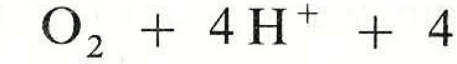
R – odpor roztoku mezi elektrodami.

Rozdíl napětí, daný součinem $I_z R$, lze většinou zanedbat. Polarizační elektrické napětí se rovná rozdílu polarizačních potenciálů anody a katody, $U_p = E_{pa} - E_{pk}$, a potenciál polarizované elektrody je $E_p = E + \eta$, kde η je přepětí, takže

$$U_r = E_a + \eta_a - E_k - \eta_k \tag{16.12}$$

Příklad 16.1 Vypočítejte přibližnou hodnotu rozkladného napětí roztoku chloristanu měďnatého, $c(Cu(ClO_4)_2) = 1\ mol\ l^{-1}$, *a*) při $c(HClO_4) = 1\ mol\ l^{-1}$, *b*) v roztoku tlumiče pH = 4,00, za předpokladu rovnosti aktivit i koncentrací. Přepětí mědi na platině je nulové. Anodické přepětí kyslíku je 0,42 V, $t = 25\ °C$, atmosferický tlak $p_b = 104{,}52$ kPa, tenze vodních par 3,17 kPa.

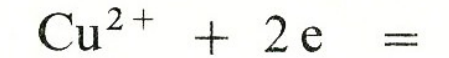
Řešení: *a*) Rovnovážný potenciál anody je určován reakcí



$$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$$

$$E_a = E° + (0{,}0592/4) \log p_{r,O_2} a^4_{H^+} = 1{,}23\ V$$

Polarizační potenciál anody $E_{pa} = 1{,}23 + 0{,}42 = 1{,}65$ V. Rovnovážný potenciál katody, na níž se redukuje měď podle rovnice



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

je

$$E_k = E° + (0{,}0592/2) \log a_{Cu^{2+}} = 0{,}34\ V$$

Jelikož přepětí mědi na platině je nulové, je tato hodnota rovna polarizačnímu potenciálu katody:

$$U_r = 1{,}23 + 0{,}42 - 0{,}34 - 0{,}00 = 1{,}31\ V$$

Rozkladné napětí se rovná *a*) 1,31 V; *b*) 1,07 V.

PŘÍKLAD: 16.1 ROZKLADNÉ NAPĚTÍ

ZADÁNÍ: 1M-$Cu(ClO_4)_2$; $\eta_{O_2} = 0.42V$; $t = 25°C$; $p_k = 104,52\ kPa$; $\eta_{Cu} = 0$
$p_{H_2O} = 3,17\ kPa$; a) v 1M-$HClO_4$; b) při pH = 4.00.

ROZBOR: $U_r = E_a + \eta_a - E_k - \eta_k = E_{pol,a} - E_{pol,k}$

a) anoda: $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$

$$E_a = E^\circ + \frac{0,05916}{4} \log p_{r,O_2} \cdot a_{H^+}^4 = 1,229 + \frac{0.05916}{4} \log \frac{104,52-3,17}{104,52} \cdot 4$$

$$= \underline{\underline{1,2282}}$$

$$E_{pol,a} = 1,2282 + 0,42 = \underline{\underline{1,6482\ V}}$$

katoda: $Cu^{2+} + 2e = Cu^\circ$

$$E_k = E^\circ + \frac{0.05916}{2} \log a_{Cu^{2+}} = 0,337 + \frac{0,05916}{2} \log 1 = \underline{\underline{0,337}}$$

$$E_{pol,k} = 0,337 + 0 = 0,337$$

ROZKLADNÉ NAPĚTÍ: $U_r = 1.6482 - 0.337 = \underline{\underline{1.3112\ V}}$

b) při pH = 4.0, $a_{H^+} = 10^{-4}$

$$E_a = 1{,}229 + \frac{0.0591}{4} \log \frac{104{,}52 - 3{,}17}{104{,}52} \cdot \left(10^{-4}\right)^4 = 1{,}229 - 0.2374 = \underline{\underline{0.9916\,V}}$$

$$E_{a,pr} = 0.9916 + 0.42 = \underline{\underline{1.4116\,V}}$$

ROZKLADNÉ NAPĚTÍ: $U_r = 1.4116 - 0.337 = \underline{\underline{1.075\,V}}$

16.2 Potenciál pracovní elektrody

V elektrolyzovaném roztoku jsou přítomny ionty dvou kovů, 1 a 2, $M_{(1)}^{z_1+}$ a $M_{(2)}^{z_2+}$, z nichž se má vyloučit pouze kov 1. Elektroda z kovu 1 má kladnější polarizační potenciál než elektroda z kovu 2. Potenciál pracovní elektrody se musí nastavit na takovou hodnotu, aby na konci elektrolýzy byla koncentrace iontu kovu 1 proti počáteční koncentraci c_1 zanedbatelně malá, přičemž kov 2 se ještě nesmí vylučovat. Dosadíme-li do Nernstovy rovnice pro případ, že se kov vyloučí z 99,99 % a koncentrace klesne na hodnotu $(100 - 99{,}99)\,c_1/100 = c_1 \,.\, 10^{-4}$, posune se potenciál elektrody k negativnější hodnotě. Pro potenciál pracovní elektrody E (při 25 °C) musí být splněny tyto podmínky:

$$E \leq E_1^\circ + (0{,}0592/z_1)\log c_1 \,.\, 10^{-4} \tag{16.13}$$

$$E \geq E_2^\circ + (0{,}0592/z_2)\log c_2 \tag{16.14}$$

Příklad 16.2 Rozkladné napětí roztoku hydroxidu draselného o $c(\mathrm{KOH}) = 1\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$ na leských platinových elektrodách je 1,67 V. Vypočítejte: *a*) přepětí kyslíkové elektrody za předpokladu, že vodíkové přepětí je nulové: *b*) rozkladné napětí, je-li katoda niklová a přepětí vodíku na niklu je −0,21 V; *c*) rozkladné napětí roztoku o $c(\mathrm{KOH}) = 0{,}01\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$ na niklových elektrodách, je-li přepětí O_2 na niklové anodě 0,06 V, $t = 25\ ^\circ\mathrm{C}$, $p_b = 104{,}52\ \mathrm{kPa}$ a tenze vodních par 3,17 kPa, za předpokladu rovnosti aktivit a koncentrací.

[*a*) $\eta_a = 0{,}44\ \mathrm{V}$; *b*) $E_r = 1{,}88\ \mathrm{V}$; *c*) $E_r = 1{,}50\ \mathrm{V}$]

Příklad 16.3 Potenciál zředěné hořčíkové amalgámy jako katody v roztoku síranu hořečnatého, $c(\mathrm{Mg}) = 1{,}00 \,.\, 10^{-3}\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$, při pH = 10,0 je −1,46 V. Přepětí vodíku na rtuti činí −1,0 V. Potenciál kyslíkové anody je 1,50 V. Jaká je koncentrace hořečnatých iontů na počátku vylučování vodíku při 30 °C?

Pokyn pro řešení: Vodík se začne vylučovat při potenciálu

$$E_{\mathrm{pk}} = -0{,}060\,\mathrm{pH} + \eta = -1{,}60\ \mathrm{V}$$

$[2{,}15 \,.\, 10^{-8}\ \mathrm{mol\,l^{-1}}]$

Příklad 16.4 Na voltmetru bylo při elektrolýze odečteno vložené vnější napětí 2,5 V. Polarizační napětí činí 2,0 V a odpor elektrolytu mezi elektrodami je 5 Ω. *a*) Jaký je přibližný proud protékající článkem a proudová hustota na katodě, je-li její povrch 25 cm^2? *b*) Jaký je proud, jestliže se vložené vnější napětí sníží na 2,0 V? [*a*) $I = 0{,}1$ A; $j = 4 \,.\, 10^{-3}$ A cm^{-2}; *b*) $I = 0$]

16.2 Potenciál pracovní elektrody

V elektrolyzovaném roztoku jsou přítomny ionty dvou kovů, 1 a 2, $M_{(1)}^{z_1+}$ a $M_{(2)}^{z_2+}$, z nichž se má vyloučit pouze kov 1. Elektroda z kovu 1 má kladnější polarizační potenciál než elektroda z kovu 2. Potenciál pracovní elektrody se musí nastavit na takovou hodnotu, aby na konci elektrolýzy byla koncentrace iontu kovu 1 proti počáteční koncentraci c_1 zanedbatelně malá, přičemž kov 2 se ještě nesmí vylučovat. Dosadíme-li do Nernstovy rovnice pro případ, že se kov vyloučí z 99,99 % a koncentrace klesne na hodnotu $(100 - 99{,}99)\,c_1/100 = c_1 \,.\, 10^{-4}$, posune se potenciál elektrody k negativnější hodnotě. Pro potenciál pracovní elektrody E (při 25 °C) musí být splněny tyto podmínky:

$$E \leq E_1^\circ + (0{,}0592/z_1) \log c_1 \,.\, 10^{-4} \tag{16.13}$$

$$E \geq E_2^\circ + (0{,}0592/z_2) \log c_2 \tag{16.14}$$

Příklad 16.5 Měděná elektroda má v roztoku měďnaté soli ($c(Cu^{2+}) = 0{,}1\ mol\,l^{-1}$) potenciál 0,31 V a kadmiová elektroda v roztoku kademnaté soli ($c(Cd^{2+}) = 0{,}1\ mol\,l^{-1}$) má potenciál −0,43 V. V roztoku, v němž $c(KCN) = 0{,}4\ mol\,l^{-1}$, poklesne potenciál měděné elektrody na −0,97 V a kadmiové na −0,87 V proti standardní vodíkové elektrodě. *a*) Je možno vyloučit kvantitativně měď vedle kadmia za nepřítomnosti kyanidu? *b*) Který kov se vyloučí dříve v přítomnosti kyanidu uvedené koncentrace? *c*) Vypočítejte koncentraci kademnatých iontů, které zůstanou v roztoku po elektrolýze z roztoku kyanidu uvedené koncentrace, je-li potenciál katody −0,96 V, za předpokladu, že kademnaté ionty jsou vázány jako $[Cd(CN)_4]^{2-}$ a že koncentrace kyanidu se během elektrolýzy nemění ($t = 30\ °C$).

Řešení: Měď lze vylučovat až do potenciálu −0,43 V. Koncentrace měďnatých iontů, odpovídající tomuto potenciálu, se vypočítá z Nernstovy rovnice:

$$-0{,}43 = +0{,}34 + 0{,}030 \log c$$

$$\log c = 0{,}77/0{,}030 = -25{,}67$$

$$c = 2{,}1 \,.\, 10^{-26}\ mol\,l^{-1}$$

NÁZEV: POTENCIÁL PRACOVNÍ ELEKTRODY (A JEHO OVLIVNĚNÍ)

ZADÁNÍ: 16.5, Pro $c(Cu^{2+}) = 0.1\,M$ je $E_{Cu} = +0.31\,V$ na Cu-elektrodě.

Pro $c(Cd^{2+}) = 0.1\,M$ je $E_{Cd} = -0.43\,V$ na Cd-elektrodě.

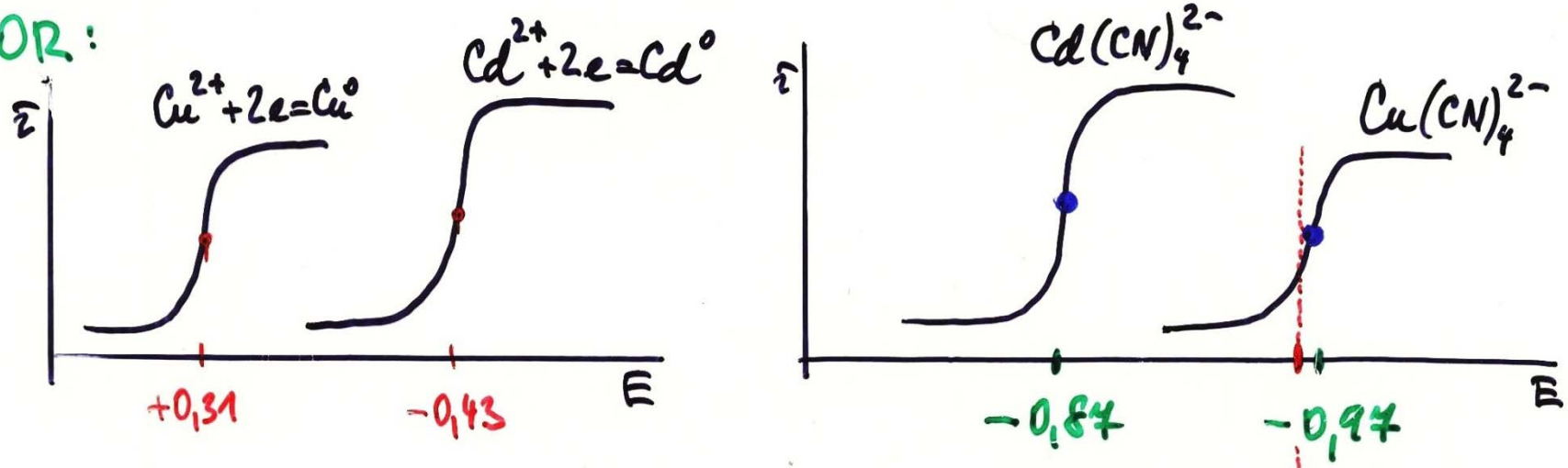
V roztoku $c(KCN) = 0.4\,M$ poklesne $E_{Cu} = -0.97\,V$ a $E_{Cd} = -0.87\,V$.

(1) Lze kvantitativně vyloučit Cu vedle Cd bez přítomnosti KCN?

(2) Který kov se vyloučí dříve v prostředí KCN?

(3) Je-li pracovní potenciál $E = -0{,}96\,V$, $[Cd^{2+}] = ?$ zůstanou po elektrolýze.

ROZBOR:



$E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34\,V$ vs. SKE

pracovní: −0,96 V

Měď lze vyloučit vedle kadmia kvantitativně.

b) Kadmium se při $c(\mathrm{KCN}) = 0{,}4\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$ vyloučí dříve než měď, neboť kadmiová elektroda má kladnější potenciál než elektroda měděná.

c) Potenciál katody je určován aktivitou komplexně vázaného iontu $[\mathrm{ML}_p]^{(p-z)-}$. Komplex disociuje podle rovnice $[\mathrm{ML}_p]^{(p-z)-} \rightleftarrows \mathrm{M}^{z+} + p\mathrm{L}^-$, takže platí $\beta_p = a_{\mathrm{ML}_p}/a_{\mathrm{M}}a_{\mathrm{L}}^p$. Dosazením $a_{\mathrm{M}^{z+}}$ do Nernstovy rovnice lze odvodit

$$E = E^\circ_{\mathrm{M}^{z+},\mathrm{M}} - (0{,}0592/z)(\log \beta_p + p \log a_{\mathrm{L}}) + (0{,}0592/z) \log a_{\mathrm{ML}_p}$$

Dosadí-li se za první dva členy E_{k}, $a \approx c$, platí

$$-0{,}87 = E_{\mathrm{k}} + 0{,}03 \log 0{,}1$$

$$-0{,}96 = E_{\mathrm{k}} + 0{,}03 \log c$$

$$\log c = (-0{,}09 - 0{,}03)/0{,}03 = -4$$

Koncentrace kademnatých iontů vázaných do komplexu je $1 \,.\, 10^{-4}\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$.

ŘEŠENÍ:

(1) Cu^{2+} lze vylučovat až do potenciálu −0,43 V. V roztoku zůstanou $[Cu^{2+}]$ v koncentraci

$$-0.43 = +0.34 + \frac{0.05916}{2} \log [Cu^{2+}]$$

$$\log [Cu^{2+}] = -26,67$$

$$[Cu^{2+}] = 2,1 \times 10^{-26}\ mol \cdot l^{-1},$$ což je zanedb.

(2) Cd^{2+} se v 0.4M-KCN vyloučí dříve.

(3) $$E = \underbrace{E^{\circ}_{M^{z+}/M} - \frac{0.05916}{z}\left[\log \beta_p + p \cdot \log [L]\right]}_{E_k} + \frac{0.05916}{z} \log [ML_p]$$

$$E = E_k + \frac{0.05916}{z} \log c$$

$$\left.\begin{aligned} -0,87 &= E_k + 0.030 \log 0,1 \\ -0,96 &= E_k + 0.030 \log c \end{aligned}\right\}$$

$$\log c = -4, \quad c = 1.0 \times 10^{-4} M$$

ODPOVĚĎ: Koncentrace $[Cd^{2+}]$ v komplexu je 10^{-4} M.

Příklad 16.6 Roztok síranu zinečnatého v kyselině sírové $(c(H_2SO_4) = 0{,}1\ \mathrm{mol\,l^{-1}})$ je elektrolyzován na rtuťové katodě, jejíž potenciál se udržuje na $-0{,}90$ V. *a*) Jaká je konečná koncentrace zinečnatých iontů v roztoku? *b*) Může vyvíjející se vodík rušit elektrolýzu zinečnatých iontů? Standardní potenciál reakce $Zn^{2+} + 2\,e = Zn(Hg)$ je $E° = -0{,}75$ V; $a \approx c$; $t = 30$ °C; přepětí vodíku na rtuti je $-0{,}89$ V; $p_b = 105{,}6$ kPa, tenze vodních par je 4,24 kPa.

[*a*) $c_{Zn} = 1\,.\,10^{-5}\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$; *b*) $E_r = -0{,}96\ \mathrm{V} > E_k$. Vodík se nevyvíjí.]

Příklad 16.7 Z roztoku obsahujícího 0,1 mol Ag^+ a 0,1 mol Cu^{2+} v litru má být elektrolyticky odděleno stříbro. *a*) Jaký je rovnovážný potenciál stříbrné elektrody na počátku (E_1) a na konci elektrolýzy (E_2), jejíž výtěžek činí 99,99 %? *b*) V jakých mezích se musí udržovat potenciál katody, aby nedošlo k vyloučení mědi?

[*a*) $E_1 = 0{,}74$ V; $E_2 = 0{,}50$ V; *b*) $0{,}31\ \text{V} < E_k < 0{,}50$ V]

16.3 Závislost proudu na čase

Proud je úměrný látkovému množství látky B, které zreaguje na elektrodě, takže pro diferenciální změnu intenzity proudu je

$$\mathrm{d}I = (nFAD/\delta V)\,\mathrm{d}n_{\mathrm{B}} \tag{16.15}$$

Dosazením za $\mathrm{d}n_{\mathrm{B}}$ z rovnice (16.3) dostaneme diferenciální rovnici

$$\mathrm{d}I/I = (AD/\delta V)\,\mathrm{d}t \tag{16.16}$$

a její integrací v mezích od 0 do t

$$I_t = I_0 \,.\, 10^{-kt} \tag{16.17}$$

kde I_0 je proud na počátku elektrolýzy,
I_t – proud v čase t,
k = 0,4343 $AD/\delta V$;
nazývá se koeficient přenosu hmoty a má rozměr (čas)$^{-1}$.

Grafickým zobrazením je křivka I—t.

Limitní proud je přímo úměrný koncentraci reagující látky (viz 16.9), takže z rovnice (16.17) lze odvodit analogický vztah

$$c_t = c_0 \,.\, 10^{-kt} \tag{16.18}$$

Zlogaritmováním a upravením rovnic (16.17) a (16.18) dostaneme

$$\log(I_0/I_t) = \log(c_0/c_t) = kt \tag{16.19}$$

Doba t potřebná k tomu, aby původní koncentrace c_0 poklesla o jeden řád (např. z $c_0 = 0{,}1$ na $c_t = 0{,}01$), je $t = 1/k$. Obecně pokles o y řádů je dán rovnicí

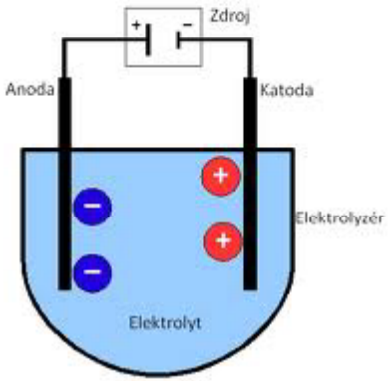
$$t = y/k \tag{16.20}$$

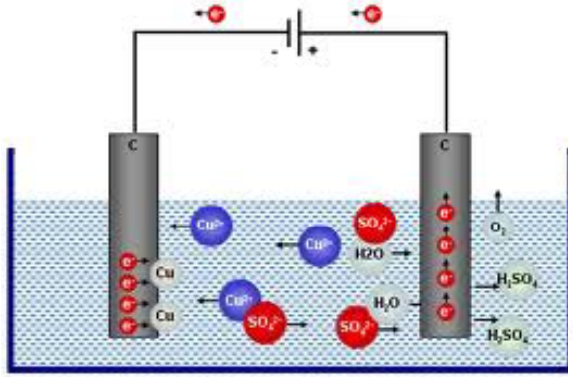
Příklad 16.8 Při elektrolýze za konstantního potenciálu pracovní elektrody klesl proud po 12 minutách na 25 % původní hodnoty I_0. Vypočítejte dobu potřebnou k tomu, aby elektrolýza proběhla z 90; 99; 99,9; 99,99 %.

Řešení: Dosazením do rovnice (16.19) se vypočítá $k = 5{,}0 \,.\, 10^{-2}\ \mathrm{min}^{-1}$. Zpětným dosazením se vypočítá čas t.

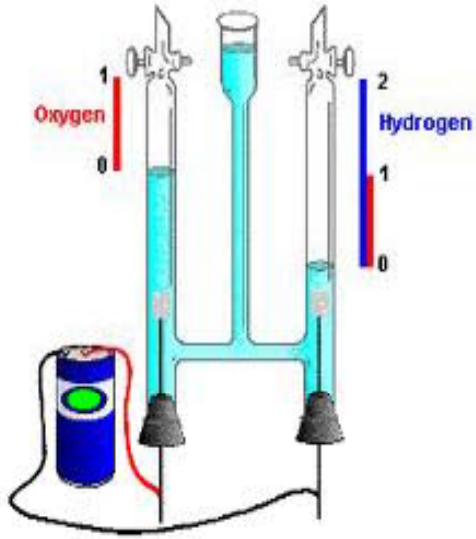
Výtěžek elektrolýzy/%	90,0	99,0	99,9	99,99
Pokles koncentrace (počet řádů y)	1	2	3	4
Trvání elektrolýzy/min	20	40	60	80

K úbytku koncentrace analyzované látky o jeden řád je zapotřebí vždy stejně dlouhé doby.





Elektrolýza $CuSO_4$ – uhlíkové elektrody



NADPIS: ELEKTROLÝZA ZA KONSTANTNÍHO POTENCIÁLU

ZADÁNÍ: 16.8, 12 minut elektrolýza, I_t klesne na 25% z původní I_0. Vypočtěte čas, za který proběhne elektrolýza z 90; 99; 99.9 a 99.99% ?

ROZBOR: $\log(I_0/I_t) = \log(c_0/c_t) = k \cdot t$

$I_t = I_0 \cdot 10^{-kt}$ čili $c_t = c_0 \cdot 10^{-kt}$

pokles z $c_0 = 0.1$ na $c_t = 0.01$ (o 1 řád) za čas $t = 1/k$

obecně: pokles o y řádů za čas $t = y/k$.

ŘEŠENÍ: $\log \frac{I_0}{0{,}25\, I_0} = k \cdot 12$

$k = 0{,}05\ \text{min}^{-1}$

Výtěžek elektrolýzy [%]	90.0	99.0	99.9	99.99
Pokles koncentrace o y řádů	1	2	3	4
Čas elektrolýzy	20	40	60	80

ODPOVĚĎ: Potřebný čas je 20, 40, 60 a 80 minut.

Příklad 16.9 Při elektrolýze chloridu olovnatého v 0,5M-KCl jako základním elektrolytu na rtuťové elektrodě, udržované na konstantním potenciálu $E_k = -0{,}50$ V (vs. SKE), byly změřeny tyto proudy na počátku elektrolýzy pro dále uvedené koncentrace olovnatých iontů [1]:

$c/\mathrm{mol\,l^{-1}}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
I_0/mA	56	151	251

Byl zjištěn koeficient přenosu hmoty $k = 0{,}037\ \mathrm{min^{-1}}$. Vypočítejte, za jakou dobu proběhne redukce z 99 % a jaký proud za tohoto stavu článkem protéká. Je trvání redukce závislé na původní koncentraci olovnatých iontů?

[$t = 54$ min; $I_t = 0{,}56$; 1,51 a 2,51 mA; není]

Příklad 16.10

Příklad 16.10 Roztok síranu kademnatého, $V = 100$ ml, $c(\mathrm{Cd}) = 1 \,.\, 10^{-3}\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$, v 0,1M-$KNO_3$ jako základním elektrolytu, byl elektrolyzován na rtuťové katodě, mající povrch 10 $\mathrm{cm^2}$, při konstantním potenciálu $-0{,}90$ V (vs. SKE). Difúzní koeficient kademnatého iontu v daném prostředí je $D = 7 \,.\, 10^{-6}\ \mathrm{cm^2\,s^{-1}}$. Roztok je míchán, tloušťka difúzní vrstvy zůstává během elektrolýzy konstantní a činí 5 μm.

a) Vypočítejte hodnoty proudu v čase 0, 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90 a 120 minut a výsledky zakreslete do grafu.

b) Za jakou dobu poklesne koncentrace kademnatého iontu na tisícinu původní hodnoty? Řešte za předpokladu, že rovnice (16.17) platí ve všech uvedených časech.

Pokyny pro řešení: Dosazením do rovnice (16.9) se vypočítá počáteční proud $I_0 = 27$ mA a z rovnice (16.17) proud v čase t, jestliže hodnota $k = 3{,}65 \,.\, 10^{-2}\ \mathrm{min^{-1}}$.

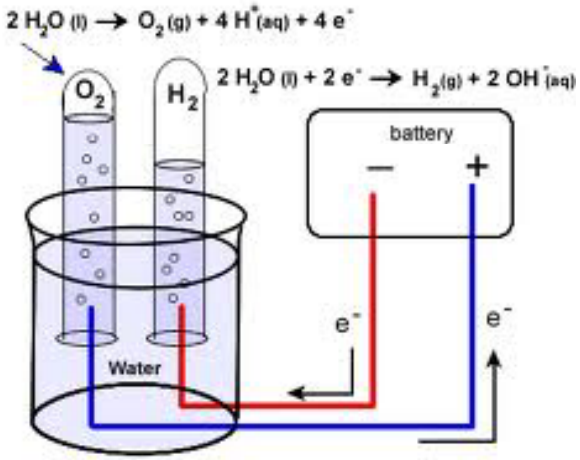
[*a*) I_t/mA = 27,0; 24,8; 21,0; 17,7; 11,7; 7,66; 5,03; 2,17; 0,94; 0,40; 0,17; 0,014; 0,0011. *b*) 1 h 22 min 14 s]

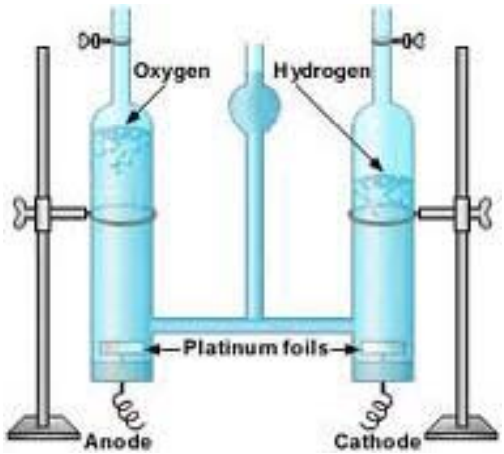
Příklad 16.11 Za jakou dobu se s chybou 0,1 % oddělí olovo od kadmia, jestliže oba kovy jsou přítomny v koncentraci 0,1 mol l^{-1} v 0,5M roztoku vínanu a potenciál katody je $E_k = -0{,}55$ V. Jaký je počáteční a konečný proud, jestliže konstanta přenosu hmoty $m^* = D/\delta$ je $2{,}0 \,.\, 10^{-2}$ cm s^{-1}, difúzní koeficient $D = 1{,}0 \,.\, 10^{-5}$ cm^2 s^{-1}, velikost katody 10 cm^2 a objem roztoku 100 ml? Jaká je účinná tloušťka difúzní vrstvy?

[57 min 28 s, $I_0 = 3{,}9$ A, $I_k = 3{,}9$ mA, $\delta = 5 \,.\, 10^{-4}$, $k = 0{,}052$ min^{-1}]

16.4 Proudový výtěžek elektrodové reakce

Při elektrolýze za konstantního proudu probíhá na pracovní elektrodě jediná reakce tehdy, když limitní proud elektrolyzované látky je větší než konstantní proud udržovaný při elektrolýze. Během elektrolýzy se zmenšuje limitní proud a s klesající koncentrací elektroaktivní látky se mění potenciál elektrody. Jakmile limitní proud klesne pod hodnotu konstantního proudu, změní se potenciál tak, že začne probíhat další reakce. Množství látek, jež na elektrodě zreagovaly, jsou úměrná prošlému náboji. Proudový výtěžek jedné reakce je dán poměrem mezi nábojem spotřebovaným na tuto reakci a celkovým nábojem prošlým článkem.





Příklad 16.12 Roztok dusičnanu měďnatého byl elektrolyzován proudem 1,00 A po dobu 20 minut. Na katodě se vyloučilo 0,300 g mědi a na anodě 69,2 cm^3 kyslíku, po přepočtu na normální podmínky. Jaký je proudový výtěžek katodové a anodové reakce?

Řešení: Náboj prošlý článkem $Q = It = 1 . 20 . 60 = 1200$ C. Náboj potřebný k vyloučení 0,300 g mědi $Q = mzF/M = 0{,}300 . 2 . 96\,485/63{,}55 = 911$ C. Proudový výtěžek je $911 . 100/1200 = 75{,}9$ %. Objem kyslíku vyvinutého na anodě odpovídá $69{,}2 . 4 . 96\,485/22\,400 = 1192$ C, tj. výtěžek 99,3 %. Proudový výtěžek katodové reakce tedy je 75,9 % a anodové reakce 99,3 %.

NADPIS: ELEKTROLÝZA ZA KONSTANTNÍHO PROUDU

ZADÁNÍ: 16.12, $i = 1{,}0$ A (konst.), $t = 20$ minut; katoda: 0,300 g Cu, 63,55; anoda: 69,2 cm^3 O_2. Vypočtěte proudový výtěžek na katodě a anodě.

ROZBOR:

ŘEŠENÍ: $Q_{celkem} = i \cdot t$; $Q = \frac{m \cdot z \cdot F}{M}$; $Q_{celkem} = 1{,}0 \cdot 20 \cdot 60 = 1200$ C

KATODA: $Q = \frac{0{,}300 \cdot 2 \cdot 96\,485}{63{,}55} = 911$ C

proudový výtěžek [%] $= \frac{911}{1200} \cdot 100\% = \underline{\underline{75{,}9\%}}$

ANODA: $Q = \frac{69{,}2 \cdot 4 \cdot 96\,485}{22\,400} = 1192$ C

proudový výtěžek [%] $= \frac{1192}{1200} = \underline{\underline{99{,}3\%}}$

ODPOVĚĎ: Proudový výtěžek katodové reakce je 75,9% a anodové 99,3%.

Příklad 16.13 Roztok dusičnanu olovnatého ve zředěné kyselině dusičné se elektrolyzuje za takových podmínek, že se na anodě současně vylučuje oxid olovičitý a kyslík. Proudem 1,00 A se za 50 minut vyloučilo 2,00 g PbO_2. Jak velký objem kyslíku po přepočtení na normální podmínky, tj. 0 °C a 101,32 kPa, se za tuto dobu uvolní?

Pokyn pro řešení: Podle Faradayova zákona platí $Q/F = z_A n_A + z_B n_B = = z_A m_A/M_A + z_B m_B/M_B$. [80,5 ml]

Příklad 16.14 Roztok bismutité soli objemu 100 ml a $c(\mathrm{Bi}) = 0{,}1\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$ byl elektrolyzován konstantním proudem 1,00 A. Použitá katoda měla povrch 10 $\mathrm{cm^2}$. Tloušťka difúzní vrstvy byla $\delta = 7 \,.\, 10^{-4}$ cm a difúzní koeficient Bi^{3+} $D = 7 \,.\, 10^{-6}\ \mathrm{cm^2\,s^{-1}}$. Vypočítejte, za jakou dobu se při elektrolýze začne na katodě vylučovat vodík a jaká bude koncentrace bismutitých iontů v okamžiku, kdy proudový výtěžek klesne pod 100 %. Jaký je celkový proudový výtěžek při vyloučení bismutu s chybou 0,1 % a jaké doby je celkem zapotřebí k dosažení tohoto stavu?

[1900 s; $3{,}4 \,.\, 10^{-2}\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$, 37 %, 7740 s]

Příklad 16.15 Za jakých podmínek lze oddělit olovo od kadmia podle údajů z příkladu 16.11 elektrolýzou za konstantního proudu?

[Aby nedošlo k současnému vylučování kadmia, nesměl by konstantní proud překročit 3,9 mA, což je hodnota odpovídající konečné koncentraci Pb^{2+} $1 . 10^{-4}$ mol l^{-1}. Dělení by v takovém případě trvalo 5 dní a 19 hodin. Pokud by se elektrolýza prováděla při větším konstantním proudu, např. 1 A, poklesla by za 11 minut koncentrace olova na $2{,}6 . 10^{-2}$ mol l^{-1}, tj. olovo by se vyloučilo ze 74 %. Při další elektrolýze stejným proudem by se současně vylučovalo i kadmium.]

16.5 Coulometrická analýza za konstantního potenciálu

Množství stanovované látky se vypočítá podle Faradayova zákona (rovnice 16.2) z elektrického náboje Q, změřeného coulometrem, nebo řešením rovnice (16.2) integrací. Výraz

$$Q = \int_0^t I_t \, dt \tag{16.21}$$

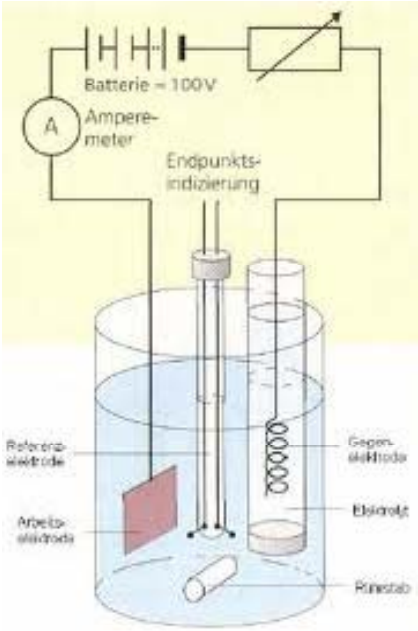
představuje plochu pod křivkou vyjadřující závislost I_t na t. Křivka se sestrojí z dostatečného počtu hodnot a velikost plochy se změří. Dosazením rovnice (16.17) do (16.21) a integrací v mezích od $t = 0$ do t se vypočítá

$$Q = (I_0/2{,}303k)(1 - 10^{-kt}) \tag{16.22}$$

Teoretické množství potřebné ke kvantitativnímu vyloučení látky (100 %) se získá z rovnice (16.21) integrací v mezích od t_0 do t_∞:

$$Q = I_0/2{,}303k \tag{16.23}$$

Hodnoty I_0 a k zjistíme experimentálně pomocí rovnice (16.17), jež se zlogaritmováním převede na rovnici přímky, která vytíná na pořadnici úsek $\log I_0$ a jejíž směrnice je k.


Batterie = 100V
A
Ampere-
meter
Endpunkts-
indizierung
Referenz-
elektrode
Gegen-
elektrode
Arbeits-
elektrode
Elektrolyt
Rührstab

Příklad 16.16 Do elektrolytické nádobky s rtuťovou katodou obsahující 1M-NH_3 a 1M-NH_4Cl bylo přidáno 25 ml síranu nikelnatého. Elektrolýza při potenciálu katody $-1{,}20$ V (vs. SKE) trvala tak dlouho, až byl nikl kvantitativně vyloučen. Na integrátoru proud–čas byl změřen náboj $Q = 1448$ C. Jaká byla původní koncentrace nikelnatých iontů?

Řešení: Do rovnice (16.2) se dosadí za $n_{Ni} = cV$:

$$c = Q/(zFV) = 1448/(2 \,.\, 96\,485 \,.\, 0{,}025) = 0{,}300 \text{ mol l}^{-1}$$

Původní koncentrace nikelnatých iontů byla 0,300 mol l^{-1}.

NADPIS: COULOMETRIE ZA KONSTANTNÍHO POTENCIÁLU

ZADÁNÍ: 16.16, 25 ml $NiSO_4$, $E_z = -1{,}2$ V vs. SKE, $Q = 1448$ C, jaká je původní koncentrace $[Ni^{2+}] = ?$

ROZBOR:

$$n_{Ni} = \frac{it}{zF} = \frac{Q}{zF} = cV \qquad \text{(FARADAYŮV ZÁKON)}$$

$$c = \frac{Q}{zFV} \quad ; \quad V = 0{,}025\ l$$

ŘEŠENÍ:

$$c = \frac{1448}{2 \cdot 96\,485 \cdot 0{,}025} = \underline{\underline{0{,}300 \text{ mol} \cdot l^{-1}}}$$

ODPOVĚĎ: Původní koncentrace $[Ni^{2+}] = 0{,}300$ mol $\cdot\, l^{-1}$.

Příklad 16.17 Při coulometrickém stanovení bismutu na rtuťové katodě o potenciálu $E = -0{,}35$ V (vs. SKE) v prostředí 0,5M vínanu vzniklo v coulometru na vodík a kyslík 25,28 ml plynu (0 °C, 101,325 kPa) [1]. Vypočítejte *a*) teoretický objem plynu vyloučený nábojem 1 C; *b*) množství bismutu v elektrolytické nádobce. K výpočtu použijte pokusně nalezený objem 0,1739 ml plynné směsi, vyloučený nábojem 1 C; *c*) objem plynu v ml, odpovídající 1 mg Bi.

[0,1741 ml C^{-1}, 0,105 g, 0,2411 ml]

Příklad 16.18 Roztok s neznámým obsahem pikrové kyseliny (2,4,6-trinitrofenolu) v 1M-HCl byl elektrolyzován na rtuťové katodě při potenciálu −0,65 V (vs. SKE). Elektrolýza proběhla se 100%ním proudovým výtěžkem, přičemž se pikrová kyselina redukovala na triaminofenol podle rovnice

$$C_6H_2(OH)(NO_2)_3 + 18H^+ + 18\,e = C_6H_2(OH)(NH_2)_3 + 6\,H_2O$$

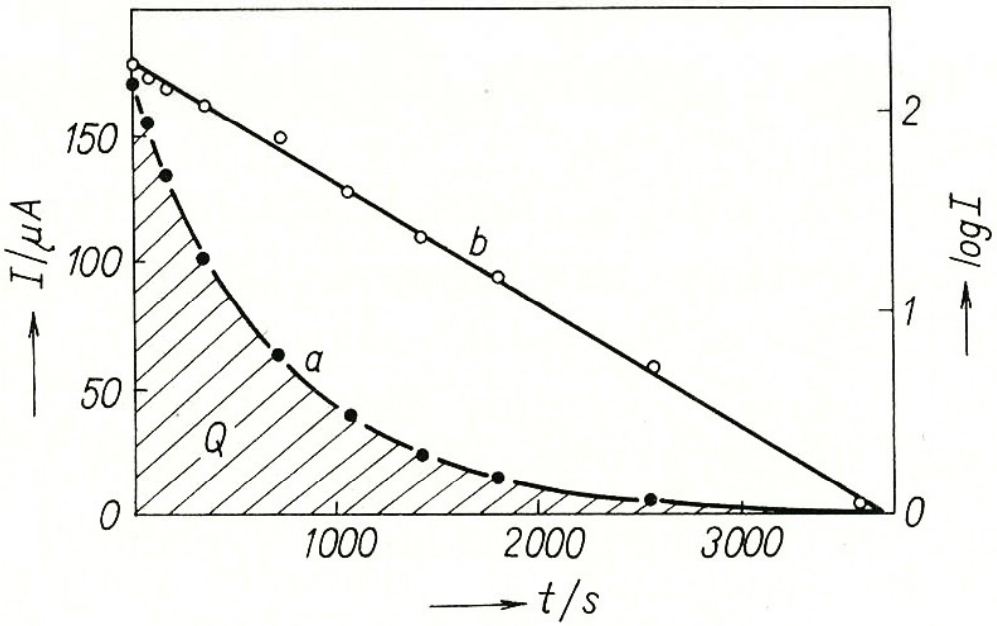
Za 100 sekund po zahájení elektrolýzy procházel elektrolyzérem proud 222 mA, za 600 sekund proud 32 mA. Kolik miligramů pikrové kyseliny ($M_r = 229{,}1$) bylo původně v roztoku?

Pokyn pro řešení: Dosazením do rovnice (16.17) vypočítáme ze dvou časových údajů koeficient přenosu hmoty k. [11,1 mg]

Příklad 16.19 Coulometrické stanovení počtu elektronů elektrodové reakce. Na rtuťové elektrodě bylo při potenciálu −1,80 V (vs. SKE) redukováno 100 ml roztoku o $c(SeO_3^{2-}) = 2{,}15 \,.\, 10^{-3}\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$ v tlumivém roztoku o pH 8,9 [2]. Během elektrolýzy byly naměřeny tyto hodnoty:

t/s	0	72	180	360	720	1080	1440	1800	2520	3600
I/mA	173	157	135	105	63,7	39,5	23,4	14,2	5,23	1,17
$\log I$	2,238	2,190	2,130	2,021	1,804	1,597	1,369	1,152	0,719	0,068

Grafickou integrací vypočítejte náboj spotřebovaný při elektrolýze a počet elektronů, které se účastnily elektrodové reakce. Určete reakční produkt.



Obr. 15 Křivka závislosti proudu na čase při redukci seleničitanu na rtuťové elektrodě při potenciálu −1,80 V (vs. SKE)

Plocha pod křivkou *a* udává náboj spotřebovaný při elektrolýze

Řešení (obr. 15): Zlogaritmováním rovnice (16.17) se vypočítá koeficient přenosu látky

$$k = \frac{\log I_0 - \log I_t}{t} = \frac{2{,}238 - 0{,}068}{3600} = 6{,}03 \,.\, 10^{-4}\ \mathrm{s}^{-1}.$$

Dosazením do rovnice (16.23) se vypočítá

$$Q = \frac{0{,}173}{2{,}303 \,.\, 6{,}03 \,.\, 10^{-4}} = 125\ \mathrm{C}$$

a z rovnice (16.2) se stanoví

$$n = \frac{Q}{cVF} = \frac{125}{2{,}15 \,.\, 10^{-3} \,.\, 0{,}1 \,.\, 96\,500} = 6{,}00\,.$$

Náboj spotřebovaný při elektrolýze je 125 C. Elektrodové reakce se zúčastnilo 6 elektronů. Redukčním produktem je H_2Se vznikající reakcí

$$SeO_3^{2-} + 8\,H^+ + 6\,e = H_2Se + 3\,H_2O$$

Příklad 16.20 Na rtuťové elektrodě při potenciálu −0,65 V (vs. SKE) bylo zredukováno 100 ml roztoku pikrové kyseliny o koncentraci $3{,}99 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1} v prostředí 0,4M-KCl a 0,1M-HCl. Za 65 minut poklesl proud z původní hodnoty 110 mA na 0,5 mA, roztok se zcela odbarvil a v coulometru na vodík a kyslík se nahromadilo 11,42 ml plynu (0 °C, 101,32 kPa). Vypočítejte, kolik elektronů se při redukci spotřebovalo na 1 molekulu pikrové kyseliny, a rozhodněte, zda vzniká bis(4-hydroxy-3,5-diaminofenyl)hydrazin $C_6H_2(OH)(NH_2)_2NHNHC_6H_2(OH)(NH_2)_2$ anebo 2,4,6-triamino-1-hydroxybenzen $C_6H_2(OH)(NH_2)_3$. [17,0; derivát hydrazinu]

Příklad 16.21 Polarografická coulometrie. Na rtuťové elektrodě při potenciálu $-1{,}50$ V (vs. SKE), kdy je dosaženo limitního difúzního proudu, bylo elektrolyzováno po dobu 125 min ve ftalanovém tlumiči (pH 2,65) 0,112 ml roztoku *p*-nitrobenzoové kyseliny, $c = 1{,}10 \,.\, 10^{-3}\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$ [3]. Její úbytek se sledoval polarograficky. Na počátku byl difúzní proud $I_d = 10{,}59\ \mu\mathrm{A}$, na konci 2,07 μA. Do série s touto nádobkou byla zařazena další nádobka, obsahující 0,151 ml roztoku o $c(\mathrm{CdCl_2}) = 1{,}99 \,.\, 10^{-3}\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$. Difúzní proud v ní byl na počátku 14,82 μA, po skončení elektrolýzy 4,83 μA. Vypočítejte počet elektronů zúčastněných na elektrodové reakci a napište rovnici.

[4,06; $\mathrm{C_6H_4(COOH)NO_2 + 4H^+ + 4e = C_6H_4(COOH)NHOH + H_2O}$]

Příklad 16.22 Coulogravimetrická analýza. Roztok obsahující neznámé množství chloridových a bromidových iontů byl elektrolyzován na stříbrné anodě. Potenciál byl udržován na hodnotě 0,25 V (vs. SKE). Jako základní elektrolyt byla použita směs 0,2M octanu sodného a 0,2M octové kyseliny. Elektroda byla opláchnuta, sušena a vážením zjištěn přírůstek 0,2550 g. V coulometru na vodík a kyslík vzniklo 65,18 ml plynu (přepočteno na normální podmínky). Vypočítejte obsah chloridu a bromidu v gramech.

Řešení: Kombinace coulometrie a elektrogravimetrie lze využít při analýze dvou složek. Obě látky se vyloučí na elektrodě a současně se měří náboj Q. Hmotnost látek 1 a 2 se vypočítá řešením rovnic

$$m = m_1 + m_2 \qquad \text{a} \qquad Q/F = m_1 z_1/M_1 + m_2 Z_2/M_2$$

odkud

$$m_1 = QM_1M_2/F(M_2z_1 - M_1z_2) - mM_1z_2/(M_2z_1 - M_1z_2)$$

Náboj odpovídající množství plynu vzniklému v coulometru (viz příkl. 16.17) je

$$Q = 65{,}18/0{,}1739 = 374{,}8 \text{ C}$$

Hmotnost chloridu vázaného na stříbrné anodě je

$$m_{\text{Cl}} = \frac{374{,}8 \,.\, 35{,}45 \,.\, 79{,}90}{96\,485 \,.\, 44{,}45} - \frac{0{,}2550 \,.\, 35{,}45}{44{,}45} = 0{,}0442 \text{ g}$$

Hmotnost bromidu vázaného na elektrodě je 0,2550 − 0,0442 = 0,2108 g.

Roztok obsahuje 0,0442 g chloridu a 0,2108 g bromidu.

16.22. COULOGRAVIMETRIE

$E = 0{,}25\,V$ vs SKE, 0.2M NaAc + 0.2M HAc,
$m = 0{,}2550\,g$, 65.18 cm^3 plynu, 1C = 0.1739 cm^3 plynu
$M_{Cl} = 35{,}45$; $M_{Br} = 79{,}90$.

ROZBOR:

$$m = m_1 + m_2$$

$$\frac{Q}{F} = \frac{m_1 z_1}{M_1} + \frac{m_2 z_2}{M_2}$$

$$m_{Cl} = \frac{Q \cdot M_1 \cdot M_2 / F - m \cdot z_2 \cdot M_1}{z_1 \cdot M_2 - z_2 \cdot M_1}$$

$$= \frac{374{,}8 \cdot 35{,}45 \cdot 79{,}90}{96\,485 \cdot 44{,}45} - \frac{0{,}2550 \cdot 35{,}45}{44{,}45} = \underline{\underline{0.0442\,g}}$$

$$m_{Br} = 0.2550 - 0.0442 = \underline{\underline{0.2108\,g}}$$

16.6 Coulometrická analýza za konstantního proudu

Elektrolýzou vhodného základního elektrolytu vzniká titrační činidlo, s nímž reaguje stanovovaná látka. Její koncentrace nebo hmotnost se vypočítá z náboje $Q = I_{gen}t$ potřebného k dosažení bodu ekvivalence při titraci. Proud se měří miliampérmetrem nebo voltmetrem jako rozdíl napětí na přesném odporu a čas se měří stopkami.

Příklad 16.23 Při coulometrické titraci železnatých solí ceričitými ionty generovanými na anodě byl na kalibrovaném odporu hodnoty 100 Ω změřen rozdíl napětí 0,503 V. Z titrační křivky indikované potenciometricky bylo zjištěno, že bodu ekvivalence se dosáhlo za 286 sekund. Vypočítejte obsah železa ve vzorku v μg.

Řešení: Generační proud se zjistí z Ohmova zákona

$$I_{gen} = 0{,}503/100 = 5{,}03 \,.\, 10^{-3}\ \mathrm{A}.$$

Obsah železa se vypočítá z Faradayova zákona

$$m = 5{,}03 \,.\, 10^{-3} \,.\, 286 \,.\, 55{,}85/96\,500 = 8{,}33 \,.\, 10^{-4}\ \mathrm{g}$$

Vzorek obsahuje 833 μg železa.

NADPIS: COULOMETRIE ZA KONSTANTNÍHO PROUDU (COULOMETRICKÁ TITRACE)

ZADÁNÍ: 16.23, proud i z Ohmova zákona ($R = 100\ \Omega$, $U = 0{,}503$) bod ekvivalence za 286 sec, Vypočítejte obsah Fe v μg.

ROZBOR: $I = \frac{U}{R}$, $M[Fe] = 55{,}85$

$$m = \frac{i \cdot t \cdot M}{zF}$$

ŘEŠENÍ: $i = \frac{0{,}503}{100} = 5{,}03 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{A}$

$$m = \frac{5{,}03 \cdot 10^{-3} \cdot 286 \cdot 55{,}85}{96\,500} = 8{,}33 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{g}$$

ODPOVĚĎ: Vzorek obsahuje 833 μg železa.

Příklad 16.24 Stopové množství kobaltu v síranu nikelnatém bylo stanoveno coulometrickou titrací hexakyanoželezitanem generovaným z hexakyanoželeznatanu. Titrace 1,00 g vzorku proudem 1,00 mA, indikovaná biamperometricky, trvala k dosažení bodu ekvivalence 138 sekund. Vypočítejte procentový obsah kobaltu ve vzorku. [0,0084 %]

NADPIS: COULOMETRICKÁ TITRACE

CITACE: 16.24, 1,00 g vzorku proudem 1,00 mA trvala 138 sec, obsah kobaltu ve vzorku [%] = ?

ROZBOR: 96485 C (= 1 F) vyloučí ..... 1 mol Co (= 58,9332 g)

náboj = 138 sec · 10^{-3} A = $1{,}38 \cdot 10^{-1}$ C ..... x g

$$[\%]\,Co = \frac{0{,}138\,C \cdot 58{,}933}{96485\,C} \times 100\,\% = \underline{\underline{8{,}428 \times 10^{-3}\,\%}}$$

Příklad 16.25 Kovy, které se srážejí 8-chinolinolem, lze i v mikroanalytickém měřítku stanovovat nepřímo, coulometrickým stanovením 8-chinolinolu bromem generovaným na platinové anodě oxidací bromidu podle rovnice

$$(C_9H_6N)OH + 2\,Br_2 = C_9H_4N(OH)Br_2 + 2\,HBr$$

Při stanovení hliníku se zjistilo, že rozdíl napětí na kalibrovaném odporu 100 Ω je 1,03 V a že generace bromu do bodu ekvivalence trvá 363 sekund. Hlinité ionty reagují s 8-chinolinolem (HOx) podle rovnice

$$Al^{3+} + 3\,HOx = Al(Ox)_3 + 3\,H^+$$

Vypočítejte obsah hliníku v μg. [87,1 μg]

Příklad 16.26 Floroglucinol (1,3,5-trihydroxybenzen) lze stanovit coulometricky titrací halogeny vzniklými anodickou oxidací halogenidů. Byly naměřeny tyto hodnoty: *a*) 3,00 ml roztoku o *c*(floroglucinol) = 0,001 mol l^{-1} byly titrovány chlorem generovaným proudem 10 mA po dobu 346,5 s; *b*) 2,00 ml téhož roztoku byly titrovány bromem generovaným proudem 5 mA po dobu 386,0 s; *c*) 5,00 ml bylo titrováno jodem při proudu 10 mA v tlumiči o pH 7 po dobu 288,0 s. Vypočítejte, v jakých molárních poměrech reaguje floroglucinol s jednotlivými halogeny. V posledním případě sestavte rovnici.

[1 : 6, 1 : 5, 1 : 3; $C_6H_3(OH)_3 + 3I_2 = C_6(OH)_3I_3 + 3HI$]

Příklad 16.27 Měrný článek analyzátoru byl naplněn 10 ml roztoku jodidu draselného koncentrace $c(\mathrm{KI}) = 0{,}010\ \mathrm{mol\,l^{-1}}$, z něhož byl se 100%ním proudovým výtěžkem vyloučen jod proudem 10 mA po dobu 1 minuty. Roztokem byl při teplotě 25 °C probublán 1 l plynu, obsahujícího sulfan, reagující podle rovnice $H_2S + I_2 = S + 2\,HI$. K dosažení původního potenciálu bylo nutno generovat jod proudem 2 mA po dobu 158 s. Hustota plynu při 25 °C = 1,184 3 kg m^{-3}. Vypočítejte *a*) potenciál roztoku, měřený Pt-elektrodou, *b*) obsah sulfanu v ppm (m/m).

[551 mV; 47,12 ppm]