
ELEKTROCHEMIE

Elektrochemie

- elektrochemie je část fyzikální chemie studující roztoky elektrolytů a děje na elektrodách do těchto roztoků ponořených
 - studuje tedy roztoky obsahující **nabitě částice – ionty**
 - pojmy elektroda, elektrolyt, elektrolýza, ion, anion, kation zavedl M. Faraday asi kolem roku 1830

Elektrochemické (elektroanalytické) metody

- metody založené na měření elektrických veličin
 - napětí na elektrodách
 - náboje spotřebovaného na přeměnu látky
 - proudu procházejícího článkem
 - vodivost roztoku atd.
- rozdělení elektrochemických metod
 - metody založené na elektrodovém ději
 - potenciometrie, voltametrie, elektrogravimetrie, coulometrie
 - metody založené na měření elektrických vlastností roztoků
 - konduktometrie, dielektrimetrie

Základní pojmy

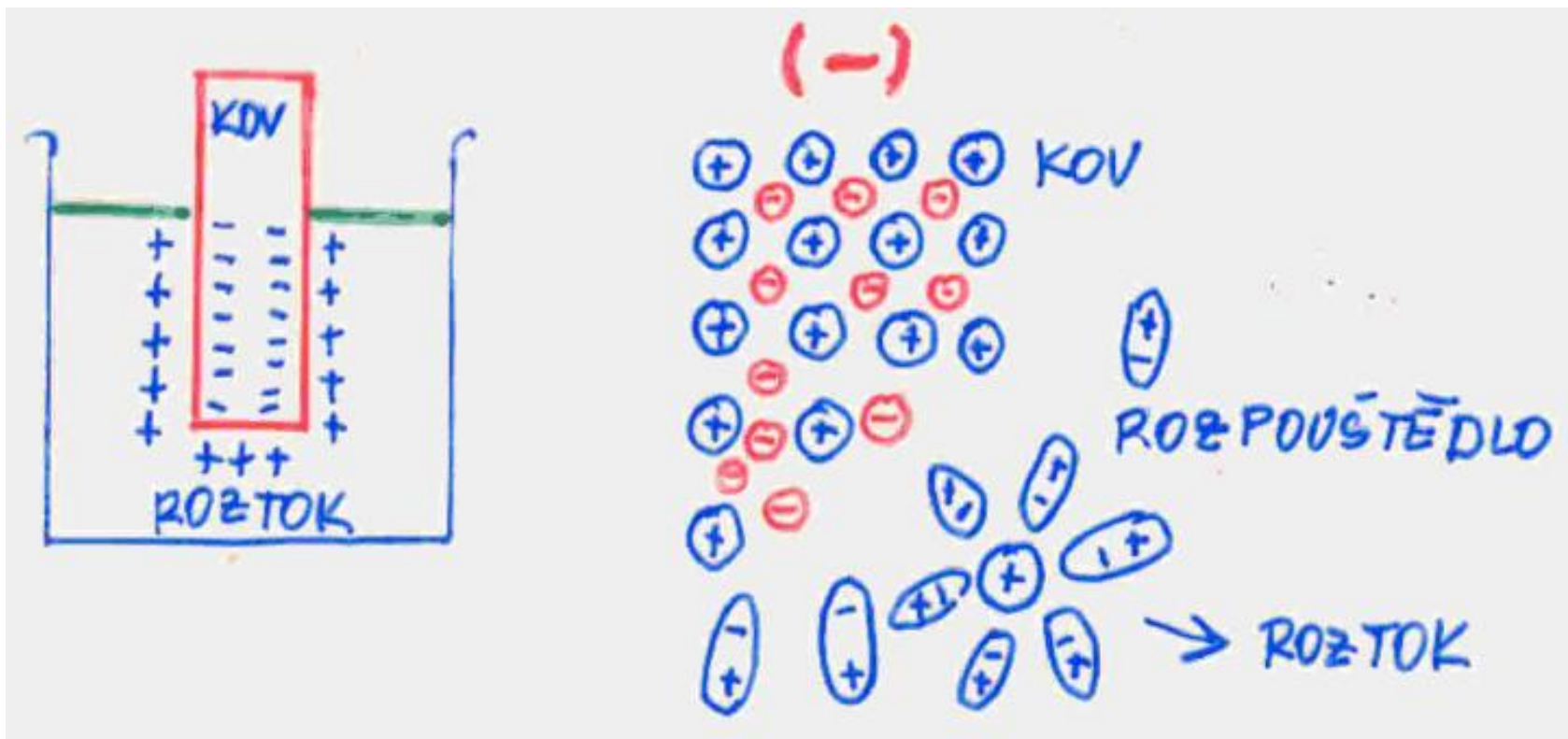
■ elektroda

- soustava tvořená vodivými vzájemně dotýkajícími se fázemi pevnými, kapalnými nebo plynými
- na fázovém rozhraní i uvnitř fází mohou probíhat reakce
- schopnost vést elektrický proud závisí na materiálu, z kterého jsou jednotlivé fáze tvořeny

■ měrný článek

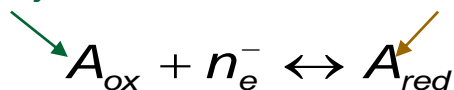
- skládá se ze dvou poločlánků – jeden je tvořen měrnou a druhý srovnávací elektrodou
- **elektromotorické napětí** EMN je dáno rozdílem potenciálu elektrod $E_1 - E_2$

Elektrodové potenciály



Nernstova rovnice

redukuje se



oxiduje se

$$K = \frac{a(A_{red})}{a(A_{ox}) \cdot a^n(e)}$$

oxidační činidlo

redukční činidlo

■ oxidačně-redukční pár (redoxní pár)

□ analogie: Brønstedova teorie acidobazických reakcí

$$E = -\frac{RT}{F} \ln a(e) = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{a(A_{red})}{a(A_{ox}) \cdot K} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{a(A_{red})}{a(A_{ox})} + \frac{RT}{nF} \ln K$$

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$$

standardní redukční potenciál (redoxní)

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(A_{red})}{a(A_{ox})} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(A_{ox})}{a(A_{red})} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{red}}$$

$$E = E^f + \frac{0,059}{n} \log \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]}$$

E^f – formální redukční potenciál
(aktiv. koef., pH, komplexy)

Nernstova rovnice

■ Nernstova rovnice

- potenciál kovové elektrody ponořené do roztoku téhož kovu

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{a(A_{ox})}{a(A_{red})} = E^0 + \frac{0,059}{n} \log a(A_{ox})$$

A_{red} – tuhá fáze – kovová elektroda

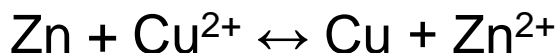
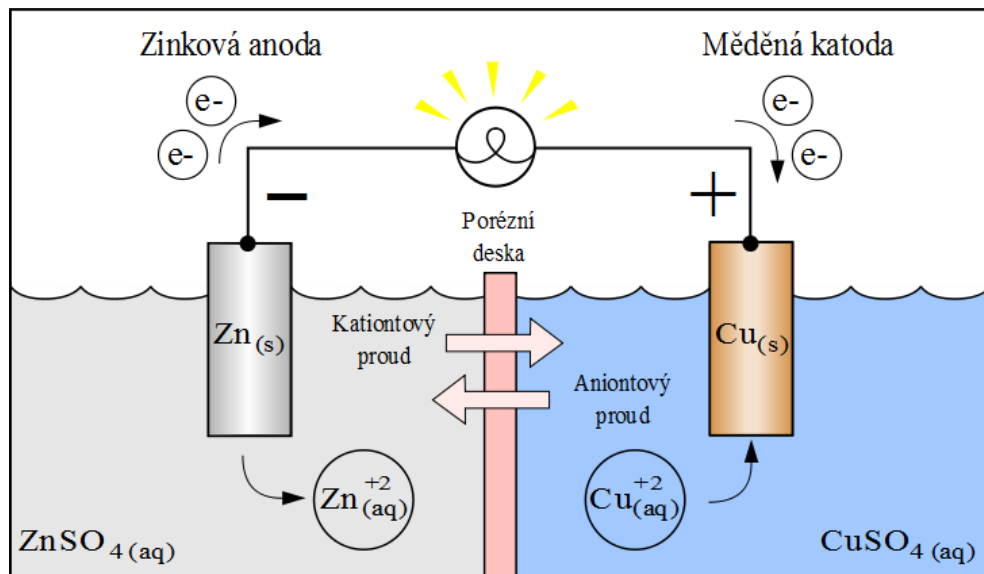
$$\underline{a(A_{red}) = 1}$$

$a(A_{red})$ – zahrnuta do standardního red. potenciálu



$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log [M^{n+}] = E^0 + \underline{\frac{0,059}{n} \log c_M}$$

Galvanický článek



$$E^0 = - 0,76 \text{ V redukční}$$



$$E^0 = + 0,34 \text{ V oxidační}$$

$$E = EMN = E_{Cu} - E_{Zn} = + 0,34 - (-0,76) \text{ V} = \underline{1,10 \text{ V}}$$



$$E^0 = - 1,03 \text{ V redukční}$$



$$E^0 = - 0,76 \text{ V oxidační}$$

$$EMN = E_{Zn} - E_{Mn} = - 0,76 - (-1,03) = \underline{0,27 \text{ V}}$$

Elektrochemická řada napětí

- standard – vodíková elektroda

Li⁺/Li -3,05 V

K⁺/K -2,93 V

Ba²⁺/Ba -2,90 V

Sr²⁺/Sr -2,89 V

Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr³⁺, Fe²⁺,

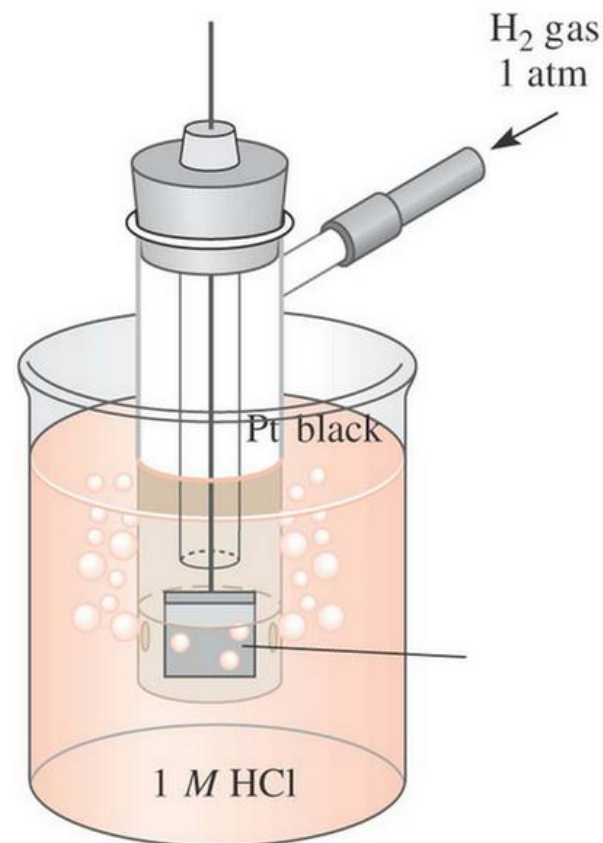
Cd, Tl⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, H₂,

Cu²⁺, Ag⁺, Hg²⁺, Pd²⁺, Au³⁺ (+1,5)

$$E_{Zn} = E_{Zn}^0 + \frac{0,059}{2} \log C_{Zn}$$

$$E_{Cu} = E_{Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \log C_{Cu}$$

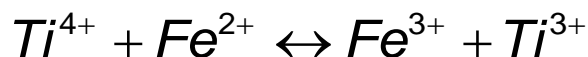
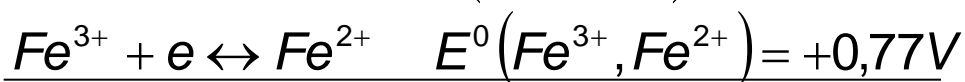
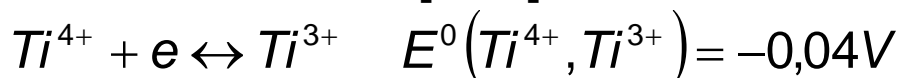
$$E = E_{Cu}^0 - E_{Zn}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{C_{Cu}}{C_{Zn}}$$



© 2004 Thomson/Brooks Cole

Petersova rovnice

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$



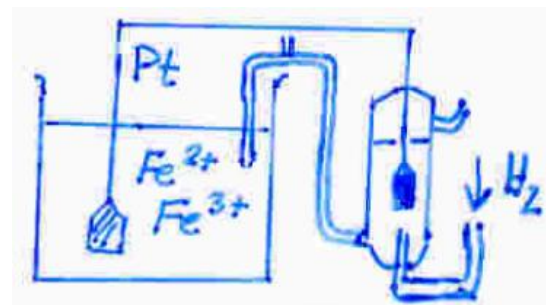
- Příklad: na začátku $[Ti^{3+}] = [Fe^{3+}]$

- v rovnováze bude platit: 1) $\frac{[Ti^{4+}]}{[Ti^{3+}]} = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$ 2) $E(Fe^{3+}, Fe^{2+}) = E(Ti^{4+}, Ti^{3+})$

$$E^0(Fe^{3+}, Fe^{2+}) + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E^0(Ti^{4+}, Ti^{3+}) + 0,059 \log \frac{[Ti^{4+}]}{[Ti^{3+}]}$$

$$0,81 : 0,059 = 13,7 = 2 \log \frac{[Ti^{4+}]}{[Ti^{3+}]} = 2 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$\log \frac{[Ti^{4+}]}{[Ti^{3+}]} = \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 6,85 \quad \frac{[Ti^{4+}]}{[Ti^{3+}]} = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \underline{10^{6,85}}$$



Petersova rovnice

- jestliže před reakcí

$$[Ti^{3+}] = [Fe^{2+}] = 1 \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

pak po reakci:

$$[Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = [Ti^{4+}] + [Ti^{3+}] = 1$$

$$[Fe^{3+}] = 7,1 \cdot 10^6 [Fe^{2+}]$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{1}{1 + 7,1 \cdot 10^6} = [Ti^{3+}] = \underline{1,4 \cdot 10^{-7} M}$$

Potenciometrie

- **elektroda 1. druhu** – kovová elektroda v roztoku vlastních iontů M^{z+}

- NERNSTOVA ROVNICE $E = E^0 + \frac{RT}{z \cdot F} \ln a_{M^{z+}}$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \log a_{M^{z+}} [V] \quad 25^\circ\text{C}$$

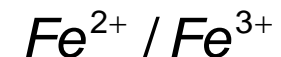
- **elektroda 2. druhu** – kovová elektroda potažená málo rozpustnou solí MX, ponořená do roztoku dobře rozpustné soli se společným aniontem X^-

$$K_S = a_{M^{z+}} \cdot a_{X^-}$$

$$E = E^0 + 0,059 \log \frac{K_S}{a_{X^-}} \quad \text{Ag}^+ / \text{AgCl} / \text{Cl}^-$$

Potenciometrie

- **redoxní elektroda** – inertní kovová elektroda (Pt) v roztoku redoxní soustavy



$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

- **membránové elektrody** – membrána odděluje vnitřní roztok v elektrodě od vnějšího – měřeného

- membránové potenciály – vně i uvnitř, přenos náboje membránou

$$E = E' + \frac{0,059}{z} \log a$$

- kalibrace elektrod, ISE – iontově selektivní elektroda

Potenciometrie

■ INDIKAČNÍ ELEKTRODY

- vodíková elektroda
- skleněná elektroda
- platinová elektroda
- iontově selektivní membránová elektroda

- **vodíková elektroda** – Pt/Pt čern, $H_2 \rightarrow 2H / H^+$

standardní: $1,18M HCl \approx a_{H^+} = 1,0$

$$E = 0,059 \cdot \log a_{H^+} = -0,059 \text{ pH} (25^\circ C)$$

- negativní vlivy: O_2 , redukovatelné látky, koloidy (bílkoviny)
- katalytické jedy: sloučeniny obsahující S, P, As, Hg, CN^-

Potenciometrie

□ skleněná elektroda

- iontově selektivní elektroda; H^+ , membrána – sklo (iontoměnič)
- vnitřní roztok (pufr, HCl, konst. pH)
- referentní elektroda Ag/AgCl

$$E = E_g^0 + 0,059 \log a_{H^+}$$

$$E = E_g^0 - 0,059 \text{ pH } (25^\circ C)$$

E_g^0 zahrnuje vlastnosti membrány

x vodíkové elektrody se pH neurčuje výpočtem
kalibrační roztoky: standardní tlumivé roztoky
vysoký vnitřní odpor $10^7 - 10^8 \Omega$

kombinovaná elektroda = skleněná + referentní

Potenciometrie

- **platinová elektroda**
 - indiferentní, lesklá Pt

- **iontově selektivní membránové elektrody**
 - membrány
 - tuhé (elektroaktivní materiál v inertním org. nosiči)
 - kapalné – porézní destička napojená málo polárním rozpouštědlem (org.), v něm rozpouštěn kapalný iontoměnič:
 - katex: DEHPA
 - anex: TOA
 - vnitřní roztok 10^{-2} M analytu + referentní elektroda

Potenciometrie

- **POROVNÁVACÍ (REFERENTNÍ) ELEKTRODY**
 - **kalomelová elektroda**
 $Cl^- (1M \text{ nebo nasyc. } KCl) / Hg_2Cl_2 / Hg$
SKE - nasycená $E^0 = +0,241V$ (25°C)
 - **argentchloridová elektroda**
 $Cl^- (1M KCl) / AgCl / Ag$
 - **merkurosulfátová elektroda**
 $SO_4^{2-} / Hg_2SO_4 / Hg$
 - elektrody 2. druhu, nepolarizovatelné

Přímá potenciometrie

- zjišťování koncentrace analytu z potenciálového rozdílu indikační a referenční elektrody
 - výpočtem, aktivní koeficienty, Nernstova rce
 - kalibrace standardními roztoky, $E = f(c)$
1 koncentrační řád $\approx 0,060$ V, $z = 1$
- pH – skleněnou elektrodou, kalibrace na 2 pufry
- ISE do 1×10^{-6} M, nízké koncentrace

analyt	aktivní fáze	rozsah mol.l ⁻¹
Ag^+	Ag_2S	$10^0 - 10^{-7}$
Br^-	$AgBr / Ag_2S$	$10^0 - 5 \cdot 10^{-6}$
Ca^{2+}	<i>kap. ionto.</i>	$10^0 - 10^{-5}$

Přímá potenciometrie

■ ISE

analyt	aktivní fáze	rozsah mol.l ⁻¹
Cd^{2+}	CdS / Ag_2S	$10^{-1} - 10^{-7}$
Cl^-	$AgCl$	$10^0 - 5 \cdot 10^{-5}$
CN^-	AgI / Ag_2S	$10^{-2} - 10^{-6}$
F^-	LaF_3	$10^0 - 10^{-6}$
Cu^{2+}	CuS / Ag_2S	$10^0 - 10^{-8}$
H^+	<i>sklo</i>	$10^0 - 10^{-14}$
I^-	AgI / Ag_2S	$10^0 - 5 \cdot 10^{-8}$
K^+	<i>sklo</i>	$10^0 - 5 \cdot 10^{-6}$
Na^+	<i>pev. ionto.</i>	$10^0 - 10^{-6}$
NO_3^-	<i>kap. ionto.</i>	$10^{-1} - 10^{-5}$
Pb^{2+}	PbS / Ag_2S	$10^{-1} - 10^{-7}$

Přímá potenciometrie

■ enzymové elektrody

- membrána – polyakrylátový n. dextranový gel
- imobilizovaný enzym

enzymatická přeměna substrátu – určované látky na jednoduché produkty – pronikají membránou do vnitřního roztoku k čidlu - elektroda

- kyselé n. bazické produkty, CO_2 , NH_3

Polarografie, Voltametrie

- princip:

Dvojice elektrod (polarizovatelná + nepolarizovatelná)
– vkládáno mění se napětí.

Sledujeme závislost

$$I = f(U)$$

→ druh a obsah sledované složky v roztoku

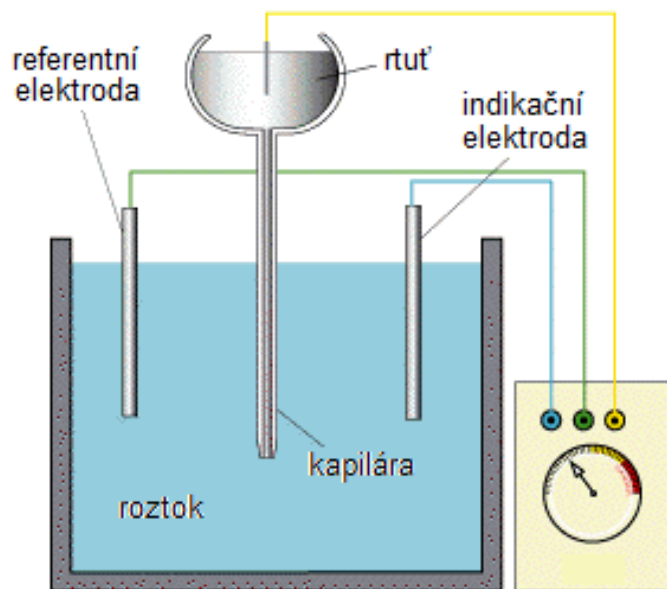
Elektroaktivní látka

Polarografie, Voltametrie

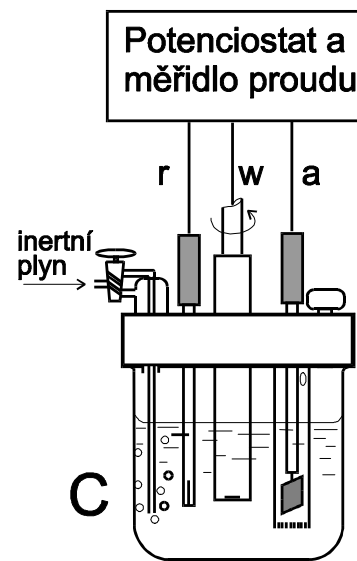
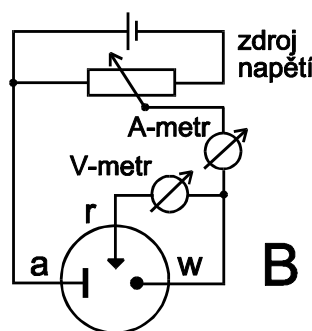
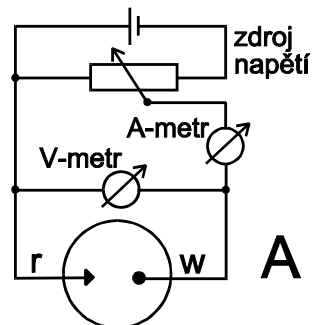
- polarizace elektrod: případ principu akce a reakce
 - proti účinkům vnějšího vloženého napětí tj. průchodu proudu
 - vzniká potenciál orientovaný proti vloženému U
 - **polarizovatelná elektroda**: malý aktivní povrch → i malé proudy vyvolávají na povrchu velké změny → polarizace
 - rtuťová kapka, Pt, grafitová elektroda
 - **nepolarizovatelná elektroda**: konstantní potenciál → srovnávací (referentní) el.

Polarografie, Voltmetrie

POLAROGRAFIE



VOLTAMETRIE



Dvouelektrodové (A) a tříelektrodové zapojení (B) elektrochem. článku pro voltametrickou analýzu. Příklad realizace voltametrické bádobky (C).

Polarografie, Voltametrie

■ děje na polarizovatelné elektrodě

- vnější napětí U_V vložené na elektrody (polariz. + nepolarizovatelnou) → na polarizovatelné el. se ustaví potenciál takový, že výsledné napětí galvanického článku složeného z polar. + nepolar. elektrody je namířeno proti U_V

- el. proud procházející roztokem:

$$I = \frac{U_V - U_p}{R}$$

U_p = polarizační napětí

- polarizovatelná elektroda má malou plochu → elektrodové děje způsobují změny jen v těsné blízkosti el. → zanedbatelné změny koncentrace v roztoku, způsobené elektrolýzou elektroaktivní látky → stanovení látky můžeme provádět opakovaně v tomtéž roztoku

Polarografie, Voltametrie

- standardní redox potenciál H_2 je 0 voltů
- na Hg povrchu red. H^+ je při $< -2 V \rightarrow$ **přepětí vodíku** \rightarrow možno stanovovat katodicky redukovatelné látky při $E > -2 V$
- na Pt a grafit. elektrodách je **přepětí kyslíku** \rightarrow možno stanovit anodicky oxidovatelné látky které se vylučují při nižších potenciálech než kyslík

Polarografie, Voltametrie

- **elektrodové procesy**
 - transport elektroaktivní látky k elektrodě
 - elektrodový děj = přenos náboje mezi roztokem a elektrodou a vylučování produktu na elektrodě
 - případný transport produktu od elektrody

- transport elektroaktivní látky k elektrodě
 - **difúze** – řízena koncentračním spádem v těsné blízkosti elektrody; koncentrační spád je vyvolán úbytkem elektroaktivní látky u povrchu elektrody
 - **migrace** – pohyb vyvolaný el. polem mezi elektr.
 - **konvekce** – tok částic vyvolaný mícháním

Polarografie, Voltametrie

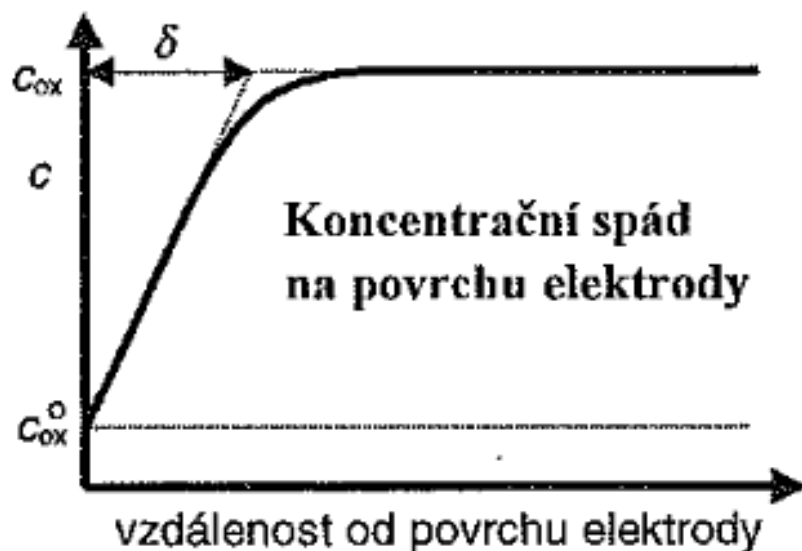
- **cíl elektroanalýzy:**
 - zjištění koncentrace elektroaktivní látky → sledování **difúze**, která na ní závisí
- **potlačení migrace** elektroaktivní látky přidavkem cca 100-násobku indiferentního elektrolytu → tzv. nosný elektrolyt – nese migrační proud

Polarografie, Voltametrie

- difúzní proud
 - dosáhne-li potenciál elektrody (polarizovatelné) hodnoty, kdy se začne vylučovat elektroaktivní látka, snižuje se koncentrace této látky na povrchu elektrody
 - přísun elektroaktivní látky se děje difúzí → procházející proud = **DIFUZNÍ PROUD**
 - zvyšování napětí → zvyšování difúzního proudu
 - růst dif. proudu se zastaví, když každá částice, která difúzí dospěje k povrchu elektrody, se vyloučí → konc. elektroaktivní látky u povrchu elektrody → 0 = **LIMITNÍ DIFÚZNÍ PROUD**
 - velikost limit. dif. proudu je určena rychlostí difúze, ta zase koncentrací elektroaktivní látky

Polarografie, Voltametrie

- elektroda se polarizovala KONCENTRAČNÍ POLARIZACÍ



δ – tloušťka difúzní

Nernstovy vrstvy

koncentrační spád =

$$= \frac{c_{ox} - c_{ox}^0}{\delta}$$

dif. proud je úměrný spádu

- když

$$c_{ox}^0 \rightarrow 0 \Rightarrow \underline{i_{lim} = k \cdot c_{ox}}$$

Polarografie, Voltametrie

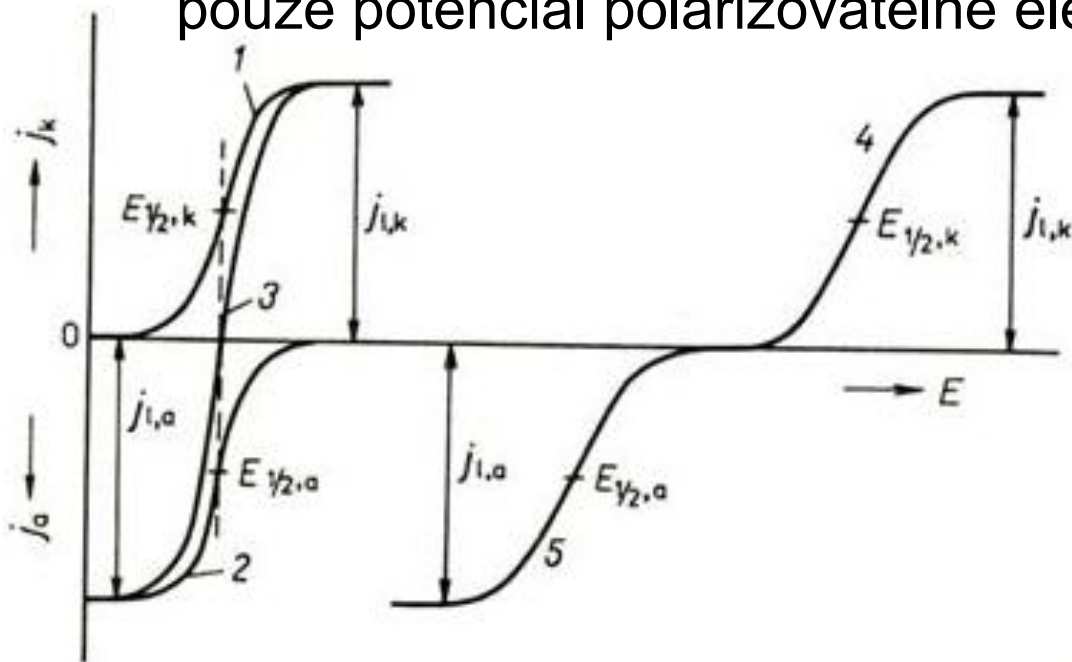
■ ILKOVIČOVA ROVNICE

- stálá difúze – odkapávající Hg elektroda → obnovování povrchu
- konvektivní difúze – elektrody se stálým povrchem + míchání roztoku nebo rotace/vibrace elektrod
→ zmenší se δ → roste spád → roste I_{lim}
- střední limitní difúzní proud
narůstání kapky → nárůst I_{lim}
odkápnutí → pokles I_{lim}

Polarografie, Voltametrie

■ POLARIZAČNÍ KŘIVKY I-E

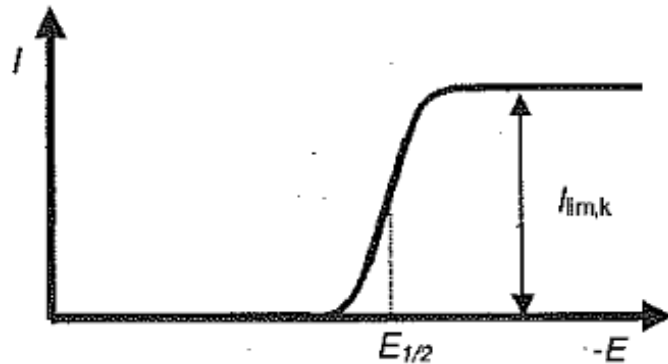
- voltametrické, polarografické křivky
- $U_V - U_P = I \cdot R \rightarrow 0$ (malý odpor i proud) \rightarrow
 $U_V = U_P \Rightarrow$ změnou vloženého napětí se ovlivňuje pouze potenciál polarizovatelné elektrody



Polarizační křivky pro elektrochemicky reverzibilní a ireverzibilní děje: 1 – katodická reverzibilní, 2 – anodická reverzibilní, 3 – anodicko-katodická reverzibilní, 4 – katodická ireverzibilní, 5 – anodická ireverzibilní

Polarografie, Voltametrie

- 1) v roztoku pouze oxidovaná forma elektroaktivní látky –
katodická polarizační křivka

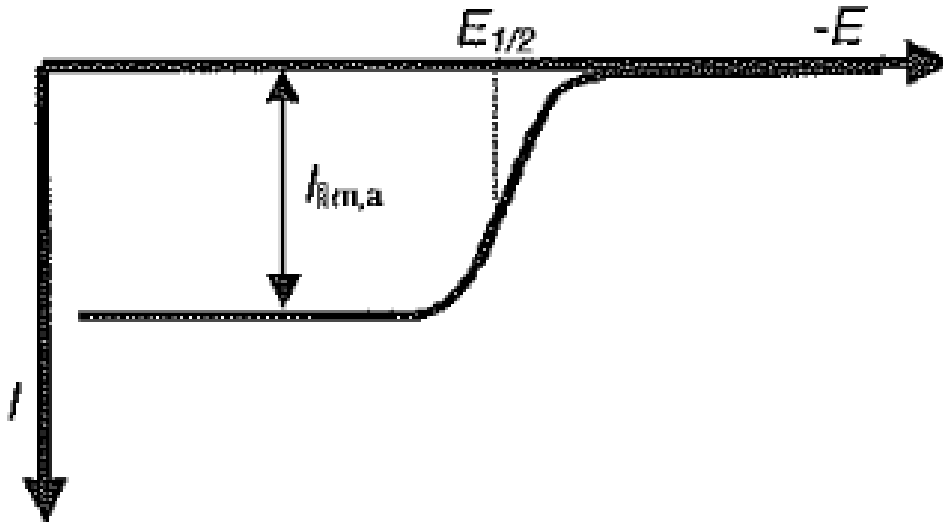


polarografická vlna
negativní potenciál dle konvekce
zleva doprava
 $E_{1/2}$ – půlvlnový potenciál

- rozkladný potenciál → elektrolýza → růst katodického proudu → depolarizace elektrody
- elektroaktivní látka = DEPOLARIZÁTOR
- růst proudu je omezen difúzí → limitní d. proud, elektroda se opět polarizuje
- poloha vlny \approx druh depolarizátoru a slož. roztoku
- půlvlnový potenciál $E_{1/2}$ v polovině výšky vlny

Polarografie, Voltmetrie

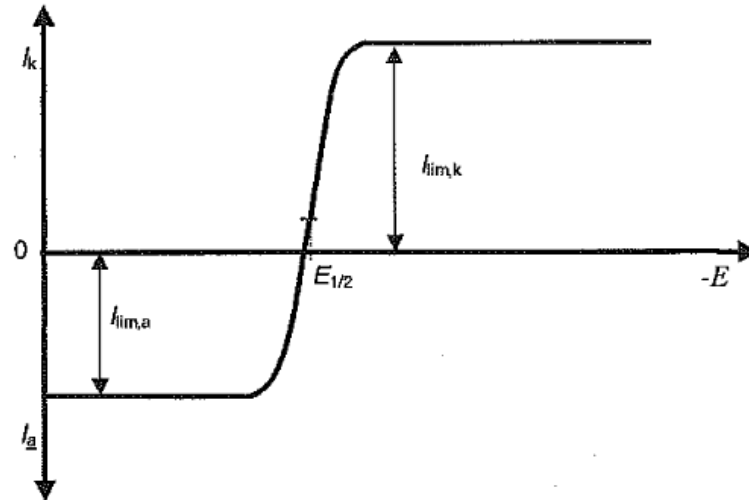
- 2) anodická polarizační křivka
 - depolarizátor je redukováná forma schopná anodické oxidace
 - pozitivní potenciál



Polarografie, Voltametrie

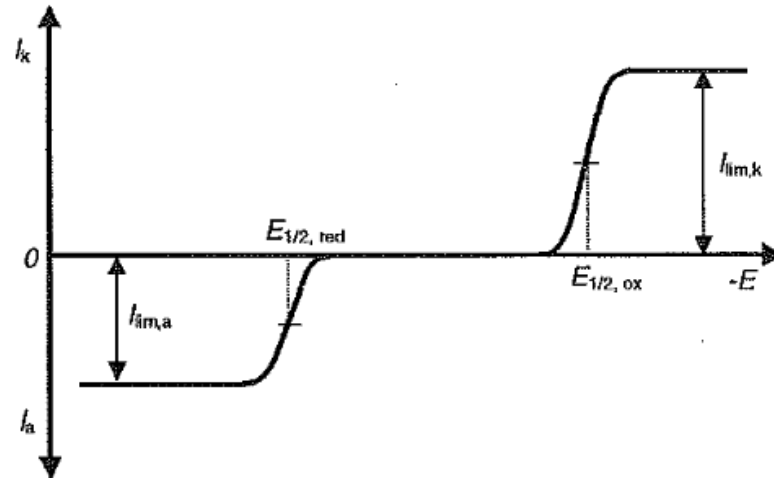
- 3) reverzibilní redoxní systém

- rychlý průběh



- 4) ireverzibilní redoxní systém

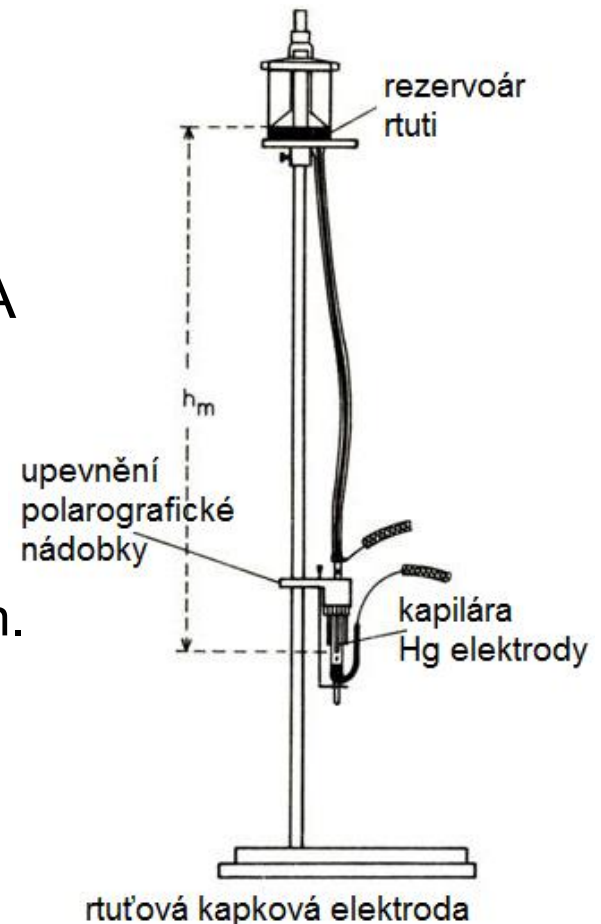
- pomalý průběh



Analytické metody

■ POLAROGRAFIE

- Hg kapková elektroda, 50 cm nad ní zásobník Hg, spojení hadičkou
- kapka za 2-5 s, jednotky až desítky μA
- nepolarizovatelná elektroda = Hg dno
- **kapacitní proud** – nabíjení Hg kapky před odkápnutím
 - max. kap. proud na začátku kapky, min. před odkápnutím – kap. proud nepříznivě ovlivňuje měření (kompenzuje se el. obvody)

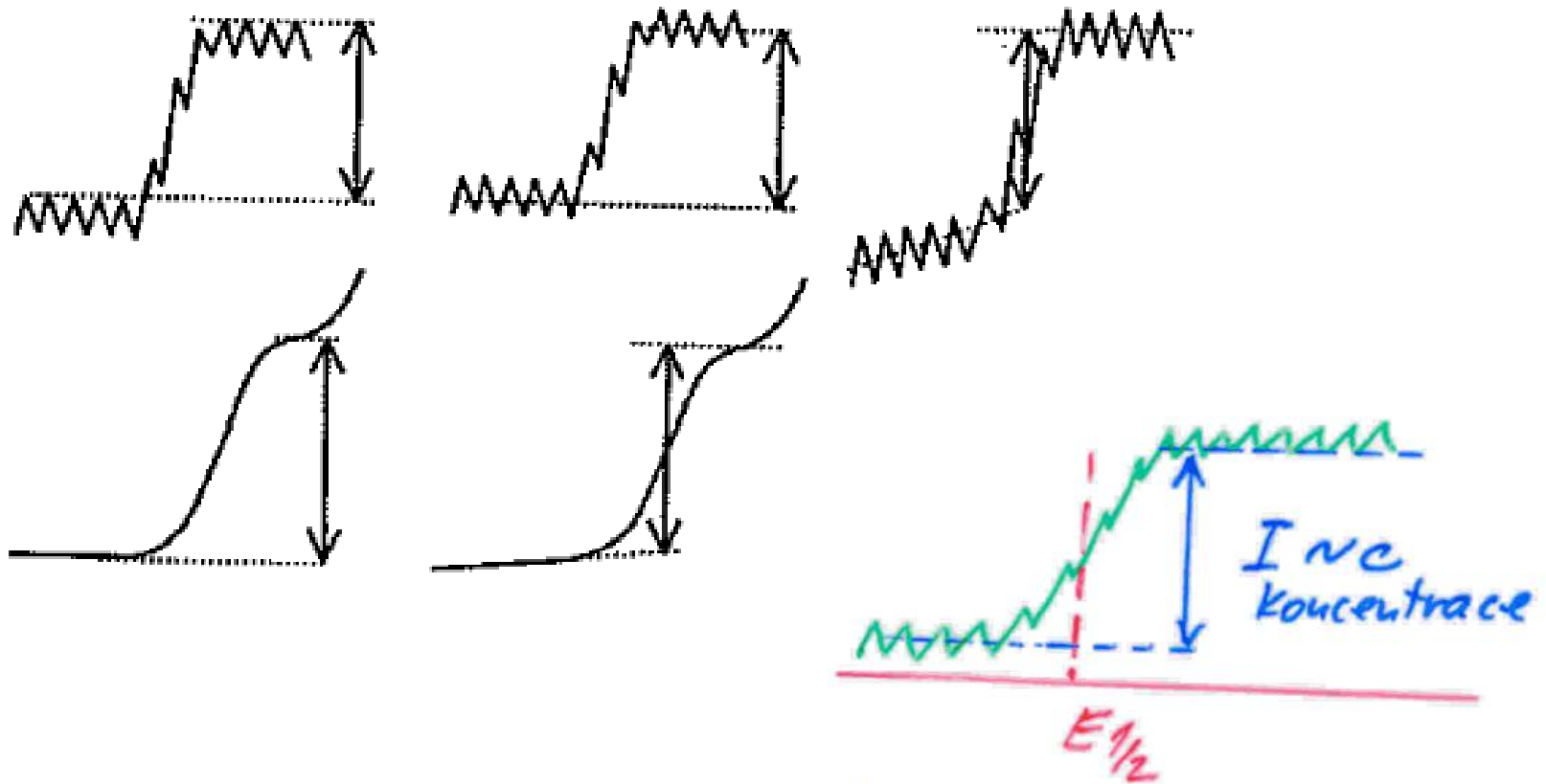


Analytické metody

- depolarizátor = analyt (látka, která se stanovuje)
 $c = 10^{-5}$ až 10^{-3} mol/dm³
- nosný elektrolyt 100x vyšší c , nesmí se vylučovat
- povrchově aktivní látka – brání víření elektrolytu kapkou (želatina)
- inertní plyn (Ar, N₂) – probublávání – odstranění O₂, nebo redukcí Na₂SO₃
kyslík – katodická redukce na H₂O₂ mezi 0-1 V → zkreslení polarografické vlny

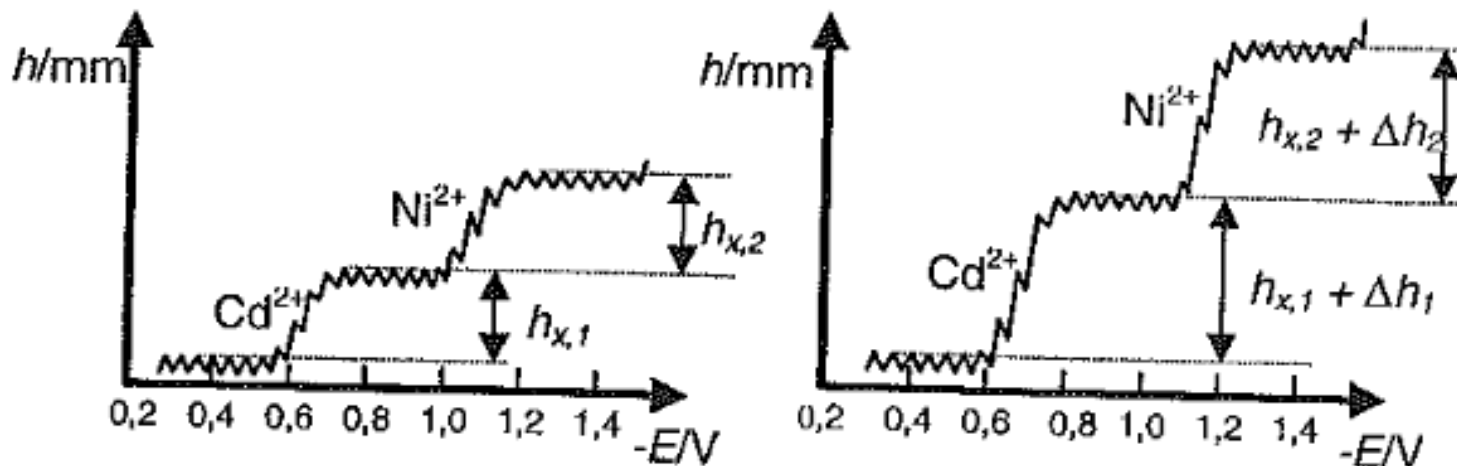
Analytické metody

- vyhodnocení výšky polarografické vlny



Analytické metody

- 1) metoda kalibrační křivky
- 2) metoda 1 standardního roztoku (trojčlenka) $\frac{C_x V_x}{h_x} = \frac{C_s V_s}{\Delta h}$
- 3) metoda přidavku standardu

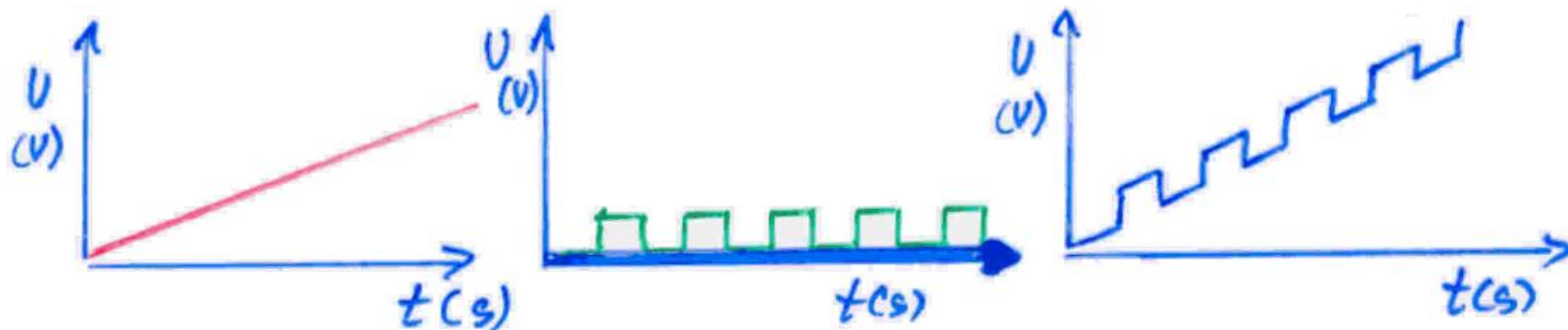


Metoda standardního přidavku při stanovení kadmennatého a nikelnatého iontu

Analytické metody

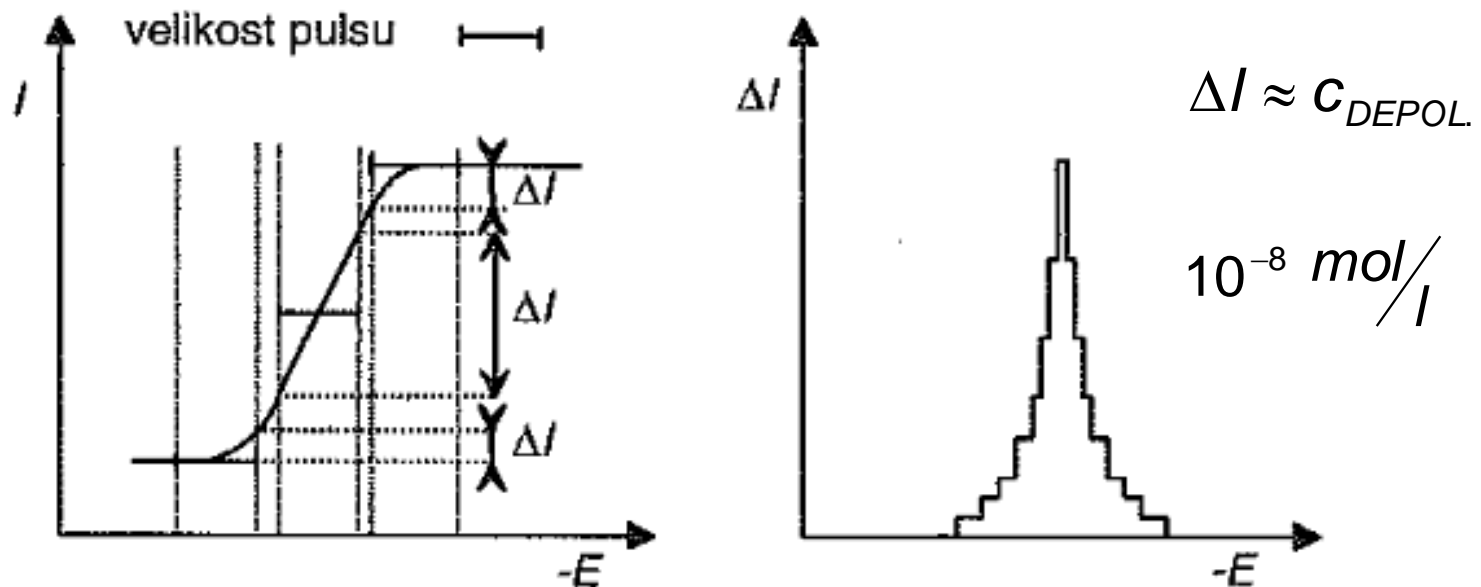
■ DIFERENČNÍ PULSNÍ POLAROGRAFIE

- citlivější než klasická polarografie
- mechanické odtrhávání Hg kapek
- napětí vkládané mezi elektrody = lineární $f(+)$ + pulsní



Analytické metody

- pulsy vkládány na konci doby kapky
- proud měřen před začátkem pulsu a jeho konc. → ΔI



Analytické metody

■ ROZPOUŠTĚCÍ VOLTAMETRIE

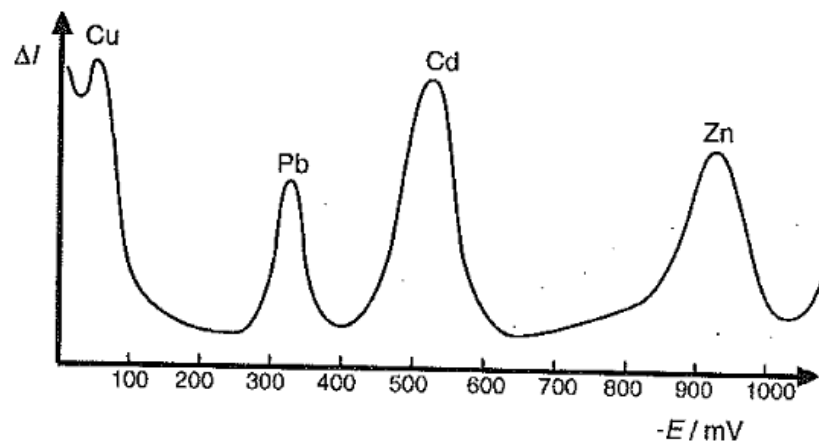
- stanovení depolarizátoru při jeho elektrolytickém rozpuštění:
3 kroky

1) elektrolytické zkoncentrování (nahromadění) analytu na elektrodě, míchání, konstantní potenciál odpovídající limitnímu difuz. proudu; kovektivní difuze, vysoký lim. dif. proud desítky sekund až minut

- stacionární Hg kapková elektroda
- grafitová elektroda (skelný grafit), pomocná elektroda = Pt, srovnávací kalomelová

Analytické metody

- 2) míchání se vypne, proud klesne na úroveň stacionárního limitního proudu difusního
- 3) elektrolytické rozpouštění nahromaděných produktů elektrolýzy – lineární změna potenciálu, měří se **polarografická vlna**; při kombinaci s diferenční pulsní polar. → soustava píků



Analytické metody

■ VOLTAMETRICKÁ TITRACE

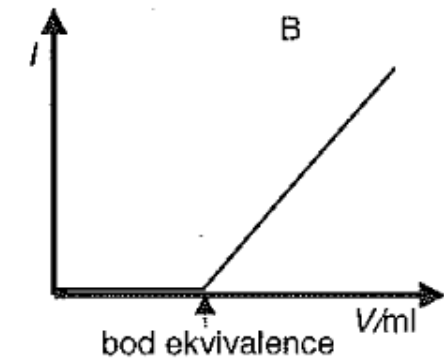
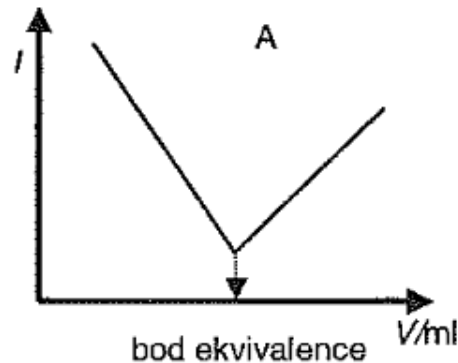
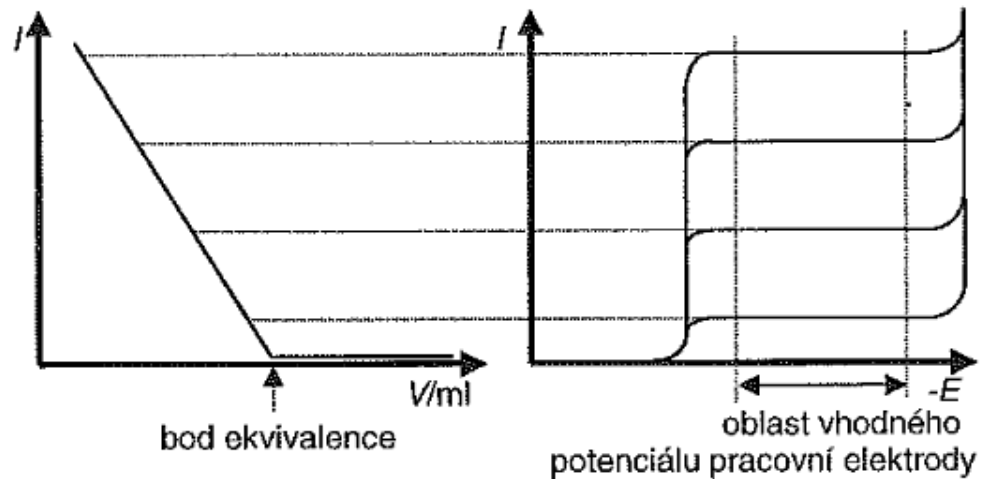
- v titrovaném roztoku 2 elektrody
- jedna nebo obě jsou polarizovatelné

1) AMPEROMETRICKÉ TITRACE

- 1 polarizovatelná elektroda (např. Hg – polarometrická titrace), také rotační nebo vibrační tuhé elektrody
- měrná elektroda – potenciál v oblasti limitního dif. proudu vylučované látky
- konstantní potenciál

Analytické metody

- amperometrická titrační křivka je závislost proudu na objemu titračního činidla



- A - titrovaná látka i titrační činidlo jsou elektroaktivní**
B - titrační činidlo je elektroaktivní

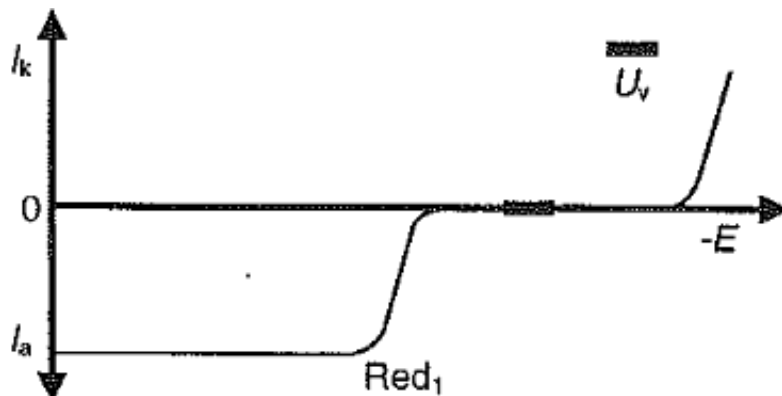
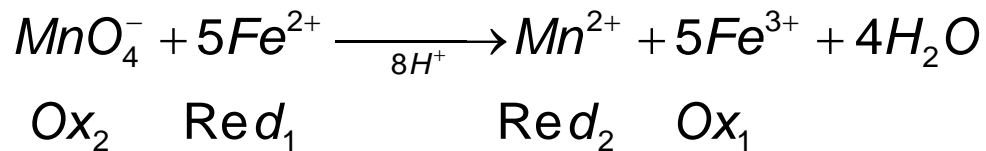
Analytické metody

2) BIAMPEROMETRICKÉ TITRACE

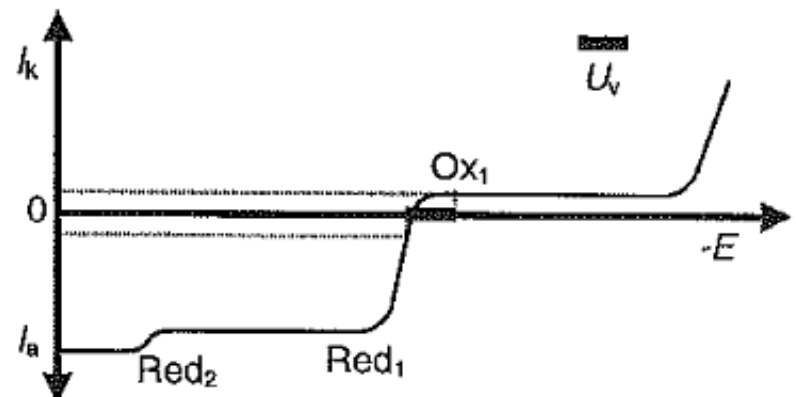
- 2 polarizovatelné elektrody – stejné, platinové
- mezi ně se vkládá konstantní napětí 0,1-1V; katoda, anoda, prochází mezi nimi proud
- kalibrační proud = anodický proud, stejně velké
- redoxní systém = **katodicky redukovatelná** +
anodicky oxidovatelná forma
- pokud jedna ze složek chybí (začátek titrace, bod ekvivalence)
→ je proud nulový
- velikost proudu určuje ta složka ze dvojice, které je v roztoku méně
- použití: redoxní titrace
komplexotvorné titrace
srážecí titrace

Analytické metody

- titrace Red_1 odměrným roztokem Ox_2
- titrovaný systém Red_1/Ox_1 je reversibilní
- titrační činidlo Ox_2/Red_2 je ireversibilní

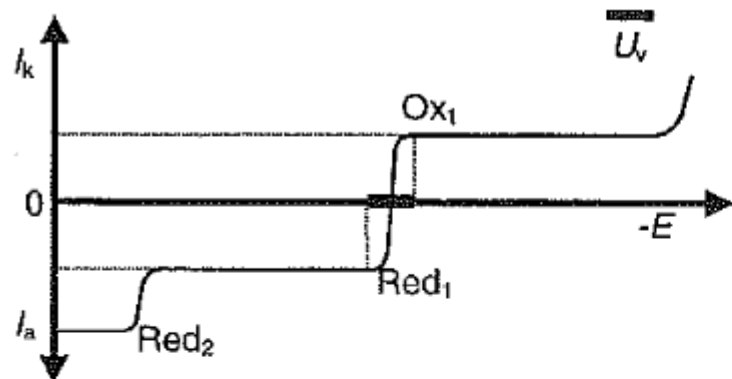


$I - E$ křivka – začátek titrace

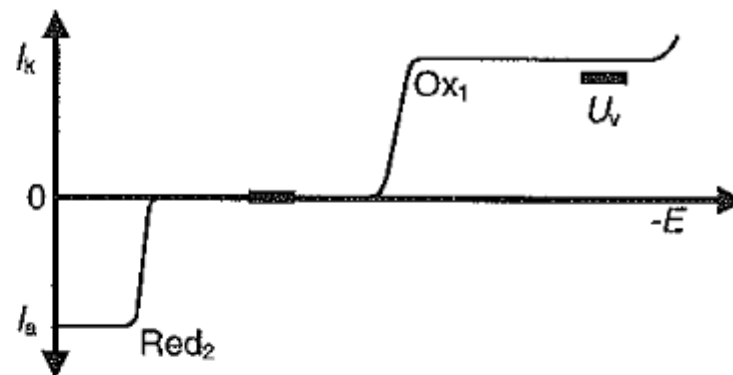


$I - E$ křivka – 25% ztitrováno

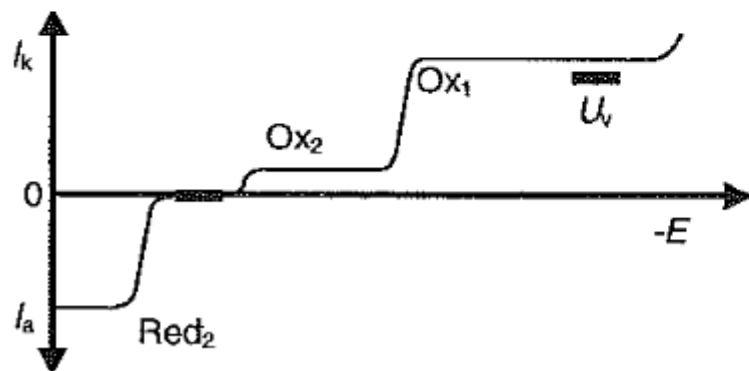
Analytické metody



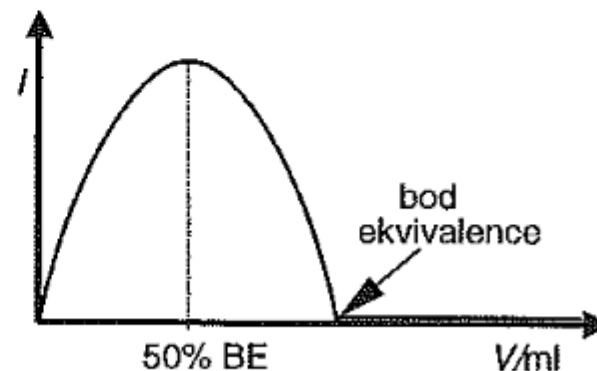
***I - E* křivka – 50% ztitrováno**



***I - E* křivka – ekvivalence**



***I - E* křivka – přetitrováno o 25%**

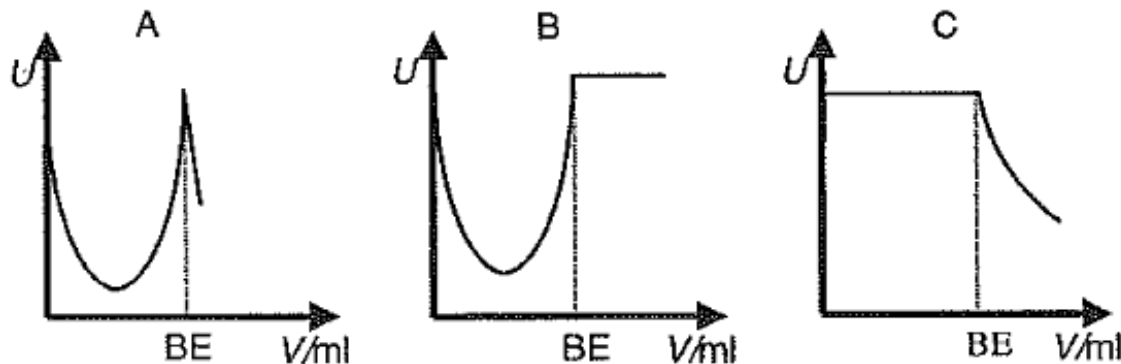


Biamperometrická titrační křivka – titrace reverzibilního systému ireverzibilním

Analytické metody

3) BIPOTENCIOMETRICKÉ TITRACE

- dvojice polarizovatelných elektrod
- udržuje se konstantní proud
- závislost vloženého napětí na objemu přidaného titračního činidla
- kde je u biamprometrie minimální proud musí být u bipotenciometrie vloženo největší napětí



**A - titrace reverzibilního systému reverzibilním,
B - reverzibilního ireverzibilním,
C - ireverzibilního reverzibilním**

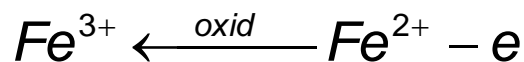
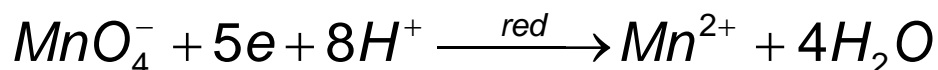
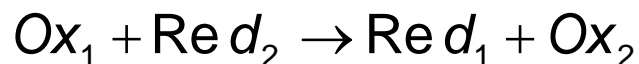
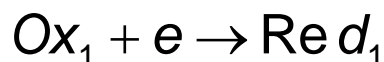
Elektrogravimetrie a Coulometrie

- úplná přeměna stanovované látky na jinou formu v rozdílném oxidačním stupni, průchodem proudem
- stanovení
 - vážení produktu elektrodové reakce (**ELEKTROGRAVIMETRIE**)
 - měření náboje potřebného pro úplný průběh příslušné reakce (**COULOMETRIE**)

Oxidačně-redukční titrace

■ oxidačně redukční titrace

- čím snáze se látka oxiduje (čím má menší afinitu k elektronům), tím silněji působí jako redukovadlo
- oxidační činidlo je tím silnější, čím snáze se redukuje



oxidačně-redukční pár (redoxní pár)

relativní: NO_2^- jako oxidovadlo s I^-

NO_2^- jako redukovadlo s MnO_4^-

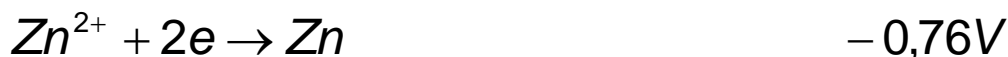
Oxidačně-redukční titrace

■ redukční potenciál

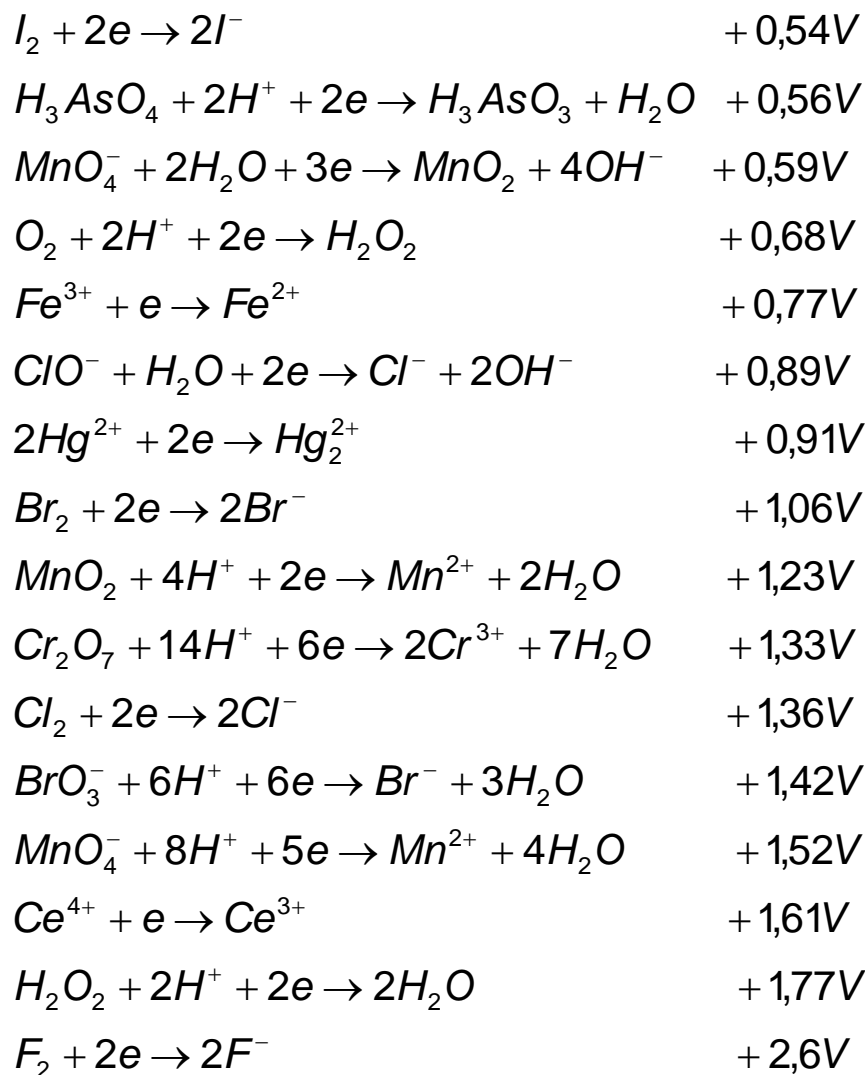
- je to potenciál elektrody z netečného kovu (Pt) ponořené do roztoku obsahujícího redoxní pár Ox/Red
- mezi elektrodou a roztokem – napětí – elektroda se nabije na určitý potenciál elektrony uvolněnými z látky o nižším oxidačním stupni → redukční (elektrodový) potenciál
- potenciál je tím zápornější, čím větší je tendence redukované formy látky Red odštěpovat elektrony tj. čím je látka silnějším redukovadlem

Oxidačně-redukční titrace

■ standardní redukční potenciály (25°C)



Oxidačně-redukční titrace



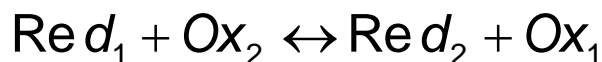
Oxidačně-redukční titrace

- titrační křivky Red_1 titrováno Ox_2
 - **1)** začátek titrace – jen Red_1 – potenciál nemá definovanou hodnotu

- **2)** do bodu ekvivalence $E = (E_0)_1 + 0,059 \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$

$$[\text{Ox}_1] = \frac{V \cdot c}{V_0 + V} \quad [\text{Red}_1] = \frac{V_0 \cdot c_0 - V \cdot c}{V_0 + V}$$

- **3)** v bodě ekvivalence $[\text{Ox}_1] = [\text{Red}_2]$ $\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2]}$
 $[\text{Red}_1] = [\text{Ox}_2]$



$$E_{\text{ekv}} = E_1 = (E_0)_1 + 0,059 \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

$$E_{\text{ekv}} = E_2 = (E_0)_2 + 0,059 \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

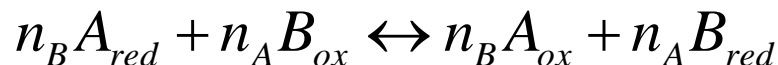
$$\underline{E_{\text{ekv}} = 0,5 \cdot ((E_0)_1 + (E_0)_2)}$$

Oxidačně-redukční titrace

- 4) za bodem ekvivalence

$$E = (E_0)_2 + 0,059 \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

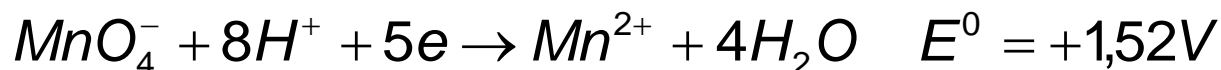
$$[Ox_2] = \frac{V \cdot c - V_0 \cdot c_0}{V_0 + V}, [Red_2] = V_0 \cdot \frac{c_0}{V_0 + V}$$



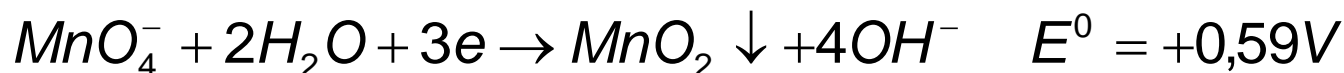
$$\underline{E_{ekv} = (n_A \cdot E_A^0 + n_B E_B^0) / (n_A + n_B)}$$

Oxidačně-redukční titrace

A) MANGANOMETRIE



1 mol e \cong 1/5 mol KMnO_4 kyselé prostředí



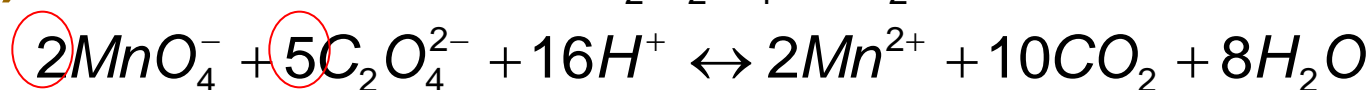
1 mol e \cong 1/3 mol KMnO_4

titrace bez indikátoru ($2 \times 10^{-6} \text{ M}$ roztok KMnO_4)

odměrný roztok KMnO_4 : 0,02M, rozklad : $\text{O}_2 + \text{MnO}_2$

Oxidačně-redukční titrace

■ 1) standardizace na $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$



$$1ml\ 0,02M\ KMnO_4 \cong 0,02\ mmol\ MnO_4^- \cong 0,05\ mmol\ C_2O_4^{2-} \approx \\ \approx 6,30\ mg\ H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$$

$$0,5 - 0,6\ g\ H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O \rightarrow 100ml$$

20ml + 10ml 4M H_2SO_4 , $KMnO_4$ titrace nejdříve

1 ml $KMnO_4$, zahřát na 60°C, odbarvení, titrace do bodu ekvivalence

Oxidačně-redukční titrace

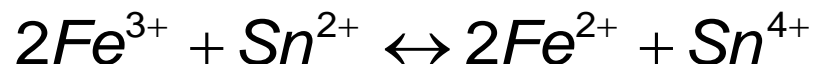
■ 2) stanovení Fe^{2+} a Fe^{3+} - soli

Fe^{2+} v prostředí $H_2SO_4 + H_3PO_4$

redukce Fe^{3+} na Fe^{2+} :

a) v Jonesově reduktoru: amalgam. Zn

b) chloridem cínatým

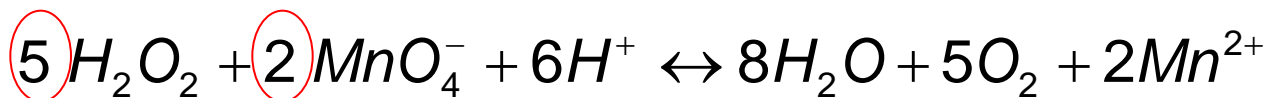


nadbytek Sn^{2+} se odstraní:



Oxidačně-redukční titrace

■ 3) stanovení peroxidu vodíku

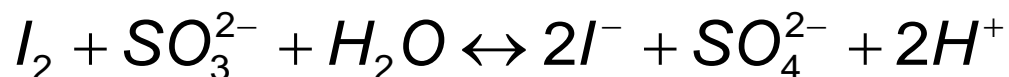


Oxidačně-redukční titrace

B) JODOMETRIE

- nižší E^0 než u ostatních oxidimetrických činidel → selektivní
- 2 skupiny metod:
 - a) přímé** – jód jako oxidační činidlo ve slabě kyselém nebo neutrálním prostředí

stanovení siřičitanu



- b) nepřímé** – stanovované oxidační činidlo reaguje v kyselém prostředí s nadbytkem jodidu a volný jód se titruje odměrným roztokem thiosíranu



Oxidačně-redukční titrace

- roztoky jodu i thiosíranu jsou nestálé
 $pH > 8 \Rightarrow I_2 + 2OH^- \leftrightarrow H_2O + I^- + IO^-$ *disprop.*
disproporcionace: $3IO^- \leftrightarrow 2I^- + IO_3^-$
- kyselé prostředí: $O_2 + 4H^+ + 4I^- \leftrightarrow 2I_2 + 2H_2O$
- sluneční světlo \rightarrow hnědé lahve
- **jód** – těkavý a málo rozpustný $\rightarrow I_2 + KI$
 \rightarrow trijodid $I_3^- + 2e^- \leftrightarrow 3I^-$ $E^0 = 0,545 V$ $0,25M H_2SO_4$
- **thiosíran**: v neutr. nebo slabě kys. prostředí oxidace na tetrathionan
 $2S_2O_3^{2-} \leftrightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$ $E^0 = 0,09 V$
 - příliš kyselé prost. $\rightarrow S_2O_3^{2-} \leftrightarrow SO_3^{2-} + S^0$
 - alkalické prostředí $\rightarrow S_2O_3^{2-} + 10 OH^- \leftrightarrow 2SO_4^{2-} + 5H_2O + 8e^-$

Oxidačně-redukční titrace

■ indikace ekvivalenčního bodu

- vodné roztoky jodu jsou zbarvené žlutě – málo výrazné
- I_2 v KI + škrobový maz → adsorpce I_3^- na škrob → modré zbarvení

□ činidla:

roztok jodu 0,05M \approx 6,5 g I_2 + 13,5 g KI v 18 H_2O

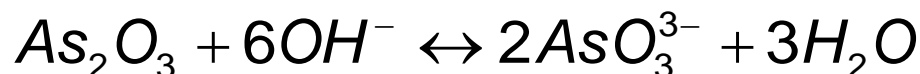
roztok škrobu 4g/l + 10 mg HgI_2 (desinfekce)

As_2O_3 – základní látka

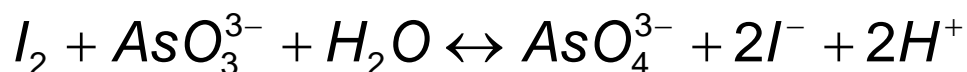
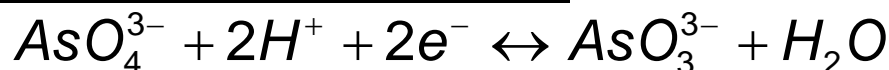
Oxidačně-redukční titrace

■ 1) standardizace odměrného roztoku jodu

As₂O₃ vysušit, 0,25 g As₂O₃ + 5 ml/ 2M NaOH →



zneutralizuje se na FFT 5 ml HCl, přidá se 1-2 g pevného NaHCO₃, 1 ml roztoku škrobu a titrace 0,05M roztokem I₂ do slabě modrého zbarvení



$$1\text{mol e} \cong \frac{1}{4}\text{mol As}_2\text{O}_3 \cong \frac{1}{2}\text{mol AsO}_3^{3-}$$

$$1\text{ml } 0,05\text{M roztok I} \cong 0,05\text{mmol I} \cong 0,025\text{mmol AsO}_3^{3-} \cong \\ \cong 0,0125\text{mmol As}_2\text{O}_3 \cong 2,47\text{mg As}_2\text{O}_3$$

Oxidačně-redukční titrace

- vliv pH na redukční potenciál arsenitan/arseničnan

$$E = 0,56 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{AsO}_4^{3-}] [\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{3-}]} = 0,56 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{AsO}_3^{3-}]} - \underline{0,059 \text{ pH}}$$

$$E^0 = 0,54 \text{ V } I_2 / 2I^-$$

- v silně kyselém prostředí je redukční potenciál $\text{As}^{\text{III}}/\text{As}^{\text{IV}}$ vyšší než redukční potenciál systému jód/jodid → probíhá oxidace jodidu arseničnanem
- v neutrálním roztoku má vyšší hodnotu red. pot. systém jód/jodid → oxiduje se As^{III} jódem; aby oxidace As^{III} jódem probíhala kvantitativně, je třeba neutralizovat H^+ přidávkem NaHCO_3

Oxidačně-redukční titrace

■ 2) standardizace odměrného roztoku thiosíranu

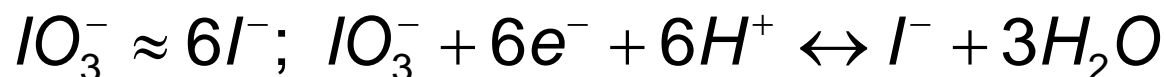
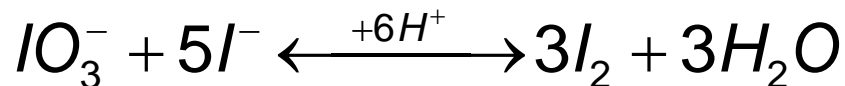
0,05M roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248,18 \text{ g/mol}$

$1 \text{ mol } e \approx 1 \text{ mol } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



- příprava: 12,5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0,1 g $\text{NaHCO}_3 \rightarrow$ 1l vody + 1ml CHCl_3 – baktericidní stabilizace
- standardizace na jodičnan: KIO_3 (214,01 g/mol)
0,2 g KIO_3 (1mmol) do 100 ml H_2O , 20 ml alikvot do titrační baňky \approx 0,05M KIO_3 , přidá se 1 g KI (nebo 10 ml 10%-ního roztoku KI) + 10 ml HCl (2M) a titrace 0,05M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, pak škrob, odbarvení modré

Oxidačně-redukční titrace



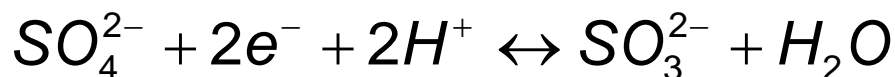
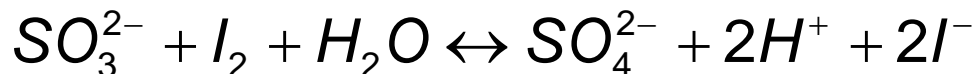
$$1 \text{ mol } e \cong \frac{1}{6} \text{ mol } KIO_3$$

$$1 \text{ ml } 0,05 \text{ M } I \cong 0,05 \text{ mmol } I \cong \frac{1}{6} (0,05) \text{ mmol } IO_3^- \cong \\ \cong 1,78 \text{ mg } KIO_3$$

Oxidačně-redukční titrace

■ 3) stanovení siřičitanů

- zpětná titrace: do roztoku jodu (odměrného) se přidá pevný vzorek obsahující siřičitan
- hnědý roztok (vyloučený jód) se titruje po přidání škrobového mazu thiosíranem



$$1\text{mol e} \cong \frac{1}{2}\text{mol SO}_3^{2-}$$

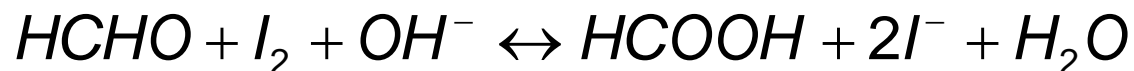
$$1\text{ml } 0,05\text{M I} \cong 0,05\text{mmol I} \cong 0,025\text{mmol SO}_3^{2-} \cong$$

$$\cong 0,025\text{mmol Na}_2\text{SO}_3 \cong 3,15\text{mg Na}_2\text{SO}_3 \cong 1,6\text{mg SO}_2$$

Oxidačně-redukční titrace

■ 4) stanovení formaldehydu

- retitrace



$$1\text{mol } e \cong \frac{1}{2}\text{mol HCHO}$$

$$1\text{ml } 0,05\text{M } \text{I} \cong 0,05\text{mmol } \text{I} \cong 0,025\text{mmol HCHO} \cong 0,75\text{mg}$$

- nezreagovaný jód se titruje thiosíranem

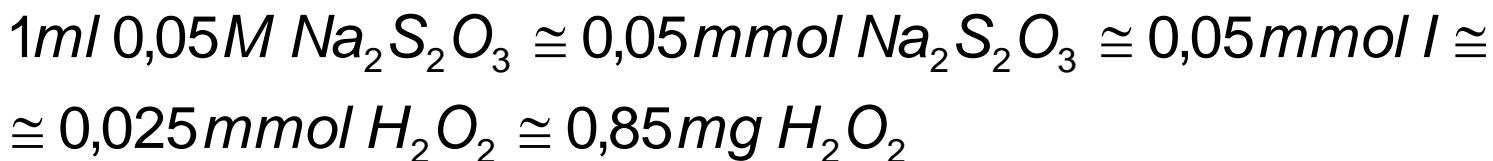
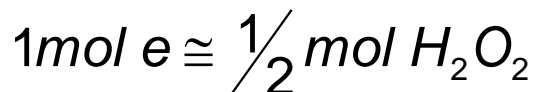
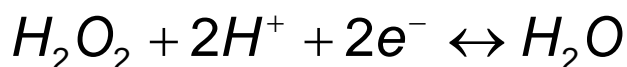
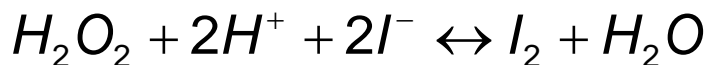
Oxidačně-redukční titrace

■ 5) stanovení peroxidu vodíku

- peroxid vodíku s jodidem, katalýza molybdenanem amonným

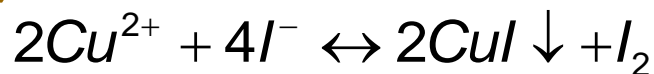


I_2 se titruje $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



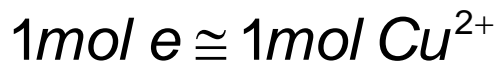
Oxidačně-redukční titrace

■ 6) stanovení mědi



a) způsobeno změnou hodnoty redukčního potenciálu tvorbou nerozpustného CuI → zvýšení aktivity Cu^{2+} a také zvýšení hodnoty redukčního potenciálu až nad hodnotu I_2/I^-

b) zvýšena koncentrace I^- (posun doprava) snižuje hodnotu redukčního potenciálu I_2/I^-



uvolněný jód se titruje thiosíranem