

## 1.a. Ověření Nernstovy-Petersovy rovnice redoxní elektrody $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$



**OXIDAČNĚ REDUKČNÍ (REDOXNÍ) ELEKTRODA.** Hlavní součástí redoxní elektrody je platinový plíšek, na kterém se po jeho ponoření do roztoku s oxidačně redukčním systémem (například kationty  $\text{Ce}^{+4}$  a  $\text{Ce}^{+3}$ ) ustavuje redoxní potenciál, pro který platí Nernstova-Petersova rovnice:

$$E_{\text{Redox}} = E^0_{\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} = E_{\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}} - \frac{2.303 \cdot RT}{F} \cdot \log \frac{a_{\text{Ce}^{+3}}}{a_{\text{Ce}^{+4}}} \approx E_{\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}} - 0,059 \cdot \log \frac{[\text{Ce}^{+3}]}{[\text{Ce}^{+4}]} \quad (1.1.)$$

V případě, že sledujeme redoxní potenciál roztoku obsahující pouze oxidačně redukční systém tvořený kationty  $\text{Ce}^{+4}$  a  $\text{Ce}^{+3}$  je  $a_{\text{Ce}^{+4}}$  aktivita kationtů  $\text{Ce}^{+4}$  a  $a_{\text{Ce}^{+3}}$  aktivita kationtů  $\text{Ce}^{+3}$ , které pro nízké koncentrace lze ztotožnit s analytickou koncentrací  $[\text{Ce}^{+4}]$  a  $[\text{Ce}^{+3}]$ . Ostatní symboly v rovnici mají obvyklý význam.

Hodnota směrnice 0,059V závislosti (1.1.) je Nernstova směrnice redoxní elektrody (porovnej **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**). Vlastní měření redoxního potenciálu se obvykle provádí kombinovanou redoxní elektrodou, která obsahuje redoxní elektrodu a referenční elektrodu v jednom celku. Měříme tedy rozdíl potenciálů:

$$\Delta E = E_{\text{Redox}} - E_{\text{Ref}} \quad (1.2.)$$

kde  $E_{\text{Ref}}$  je konstantní potenciál referenční, obvykle argentchloridové elektrody.

**?** **ÚKOL:** Ověřte Nernstovu-Petersovu rovnici redoxního systému  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ . Z lineární části závislosti (1.1.) určete experimentální hodnotu Nernstovy odezvy použité redox elektrody a porovnejte ji s teoretickou hodnotou 59 mV. Stanovte poměr  $[\text{Ce}_{3+}]/[\text{Ce}_{4+}]$  v neznámém vzorku (např. v systému Bělousov-Žabotinský).



**POTŘEBY A CHEMIKÁLIE:** Pt-redox elektroda, potenciometr pro měření napětí, elektromagnetická rotační míchačka, 2 kádinky ( $100 \text{ cm}^3$ ), dělené pipety na 25, 10 a  $5 \text{ cm}^3$ . 10 odměrek ( $50 \text{ cm}^3$ ), uchovávací roztok pro redoxní elektrodu ( $5 \cdot 10^{-2} \text{ M KCl}$  nebo nasycený KCl. Základní roztoky:  $0,006 \text{ M Ce}(\text{SO}_4)_2$  v  $1,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ;  $0,006 \text{ M Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  v  $1,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .



**POSTUP:** Seznámíme se s obsluhou přístroje pro měření potenciálu redoxní elektrody.

**MĚŘENÍ KALIBRAČNÍ KŘIVKY REDOXNÍHO POTENCIÁLŮ.** Odpipetujeme do kádinky 50ml základního roztoku  $0,006 \text{ M Ce}^{3+}$ . K tomuto roztoku  $\text{Ce}^{3+}$  odpipetujeme co nejpřesněji postupně přídavek 0,5; 2; 2,5; 20 a 25 ml roztoku  $0,006 \text{ M Ce}^{4+}$ . Po každém z uvedených přídavků změříme redoxní potenciál.

**MĚŘENÍ NEZNÁMÉHO ROZTOKU.** Změříme napětí  $\Delta E$  kombinované redoxní elektrody v systému s neznámým poměrem  $[\text{Ce}_{3+}]/[\text{Ce}_{4+}]$ . Nebo můžeme sledovat tento poměr v oscilačním systému Bělousov-Žabotinský.



**PROTOKOL: TABULKA 1:** pro základní roztok  $0,006 \text{ M Ce}^{3+}$  a každý měřený roztok: množství přidaného roztoku  $0,006 \text{ M Ce}^{4+}$ , celkový objem, koncentrace  $[\text{Ce}^{+3}]$  a  $[\text{Ce}^{+4}]$ ,  $\log \frac{[\text{Ce}^{+3}]}{[\text{Ce}^{+4}]}$  a naměřený redoxní potenciál  $E_{\text{Redox}}$ . **Graf 1:** Závislost  $E_{\text{Redox}}$  –

$E_{Ref}$  na hodnotě  $\log \frac{[Ce^{+3}]}{[Ce^{+4}]}$ . **Dále:** experimentální hodnota Nernstovy odezvy, poměr koncentrace  $[Ce^{+3}]/[Ce^{+4}]$  v neznámém vzorku, či při maximální a minimální hodnotě redox potenciálu v oscilačním systému Bělousov-Žabotinský.