

MUNI
SCI

Potenciometrie

Jiří Urban

2. týden

- Potenciometrické metody – základní definice a pojmy.
- Indikační a referenční elektrody, iontově selektivní elektrody (ISE), skleněná elektroda.
- Měření pH. Potenciometrická indikace průběhu titrací a ekvivalenčního bodu.
- Acidobazické, redoxní, srážecí, komplexometrické titrace s potenciometrickou indikací.
- Potenciometrické vyhodnocení ekvivalenčního bodu (př. Granova linearizace titračních křivek).

Elektrody

– Elektrody prvního druhu

- tvořeny prvkem, který je ve styku s roztokem svých iontů.
Např. $\text{Ag}^+|\text{Ag}$ nebo $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$.

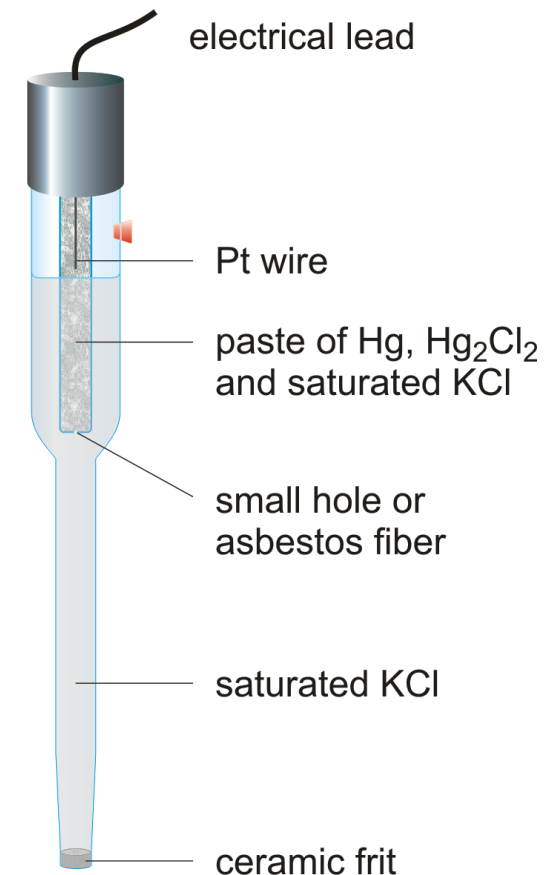
– Elektrody druhého druhu

- Dvě fáze, mezi kovem elektrody a roztokem je málo rozpustná sůl, tvořená kationem kovu a anionem v roztoku. SKE

– Redukčně-Oxidační elektrody

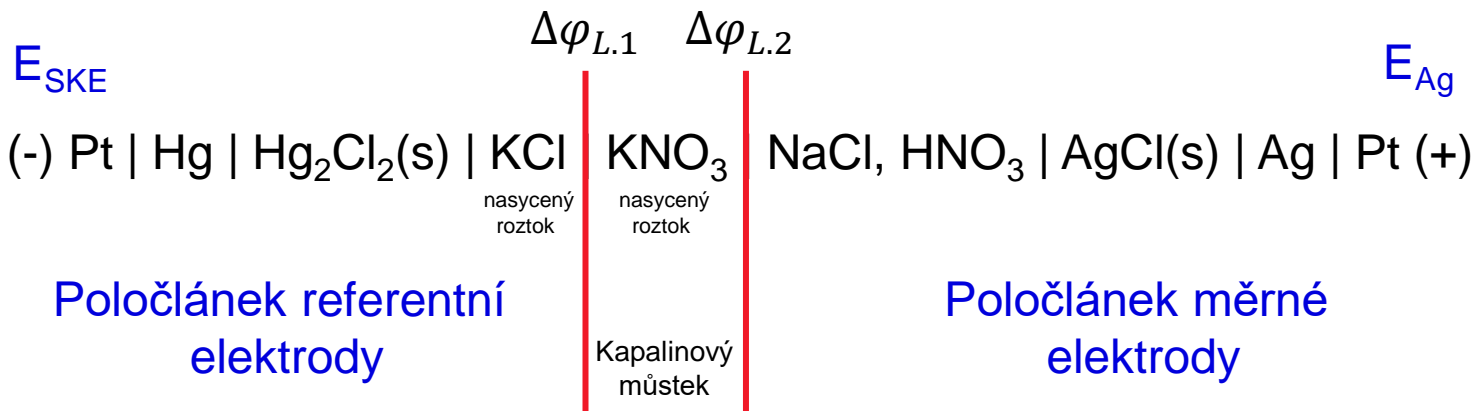
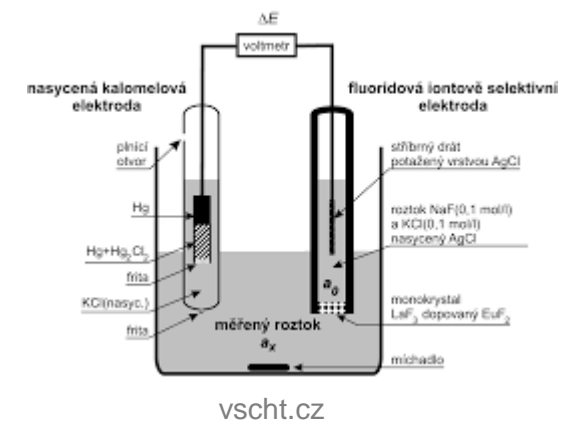
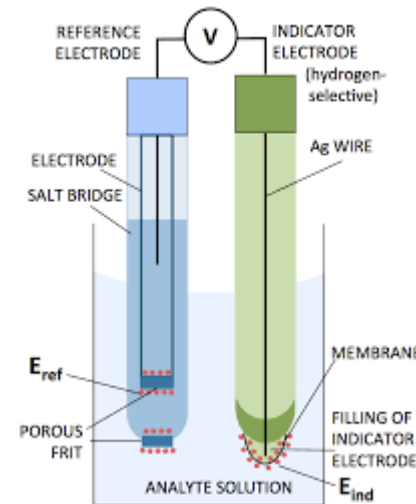
- oxidovaná i redukovaná forma elektrodově aktivních částic v roztoku. Materiál elektrody (většinou Pt) má pouze funkci zprostředkovatele přenosu elektronů a kontaktu.
Příkladem je $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}|\text{Pt}$.

Kalomelová elektroda



Elektrochemický článek

- Měrné elektrody
 - Stříbrná, vodíková, platinová
- Referentní elektrody
 - SKE – standardní kalomelová elektroda
 - $E = 0.241 \text{ V}$
- Elektrochemický článek



$$U_e = E^+ - E^-$$

Nernstova rovnice

- Popisuje závislost rovnovážného potenciálu elektrody na aktivitě reagujících složek reakce $M^{z+} + z e \leftrightarrow M$

Plynová konstanta

Teplota, K

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$

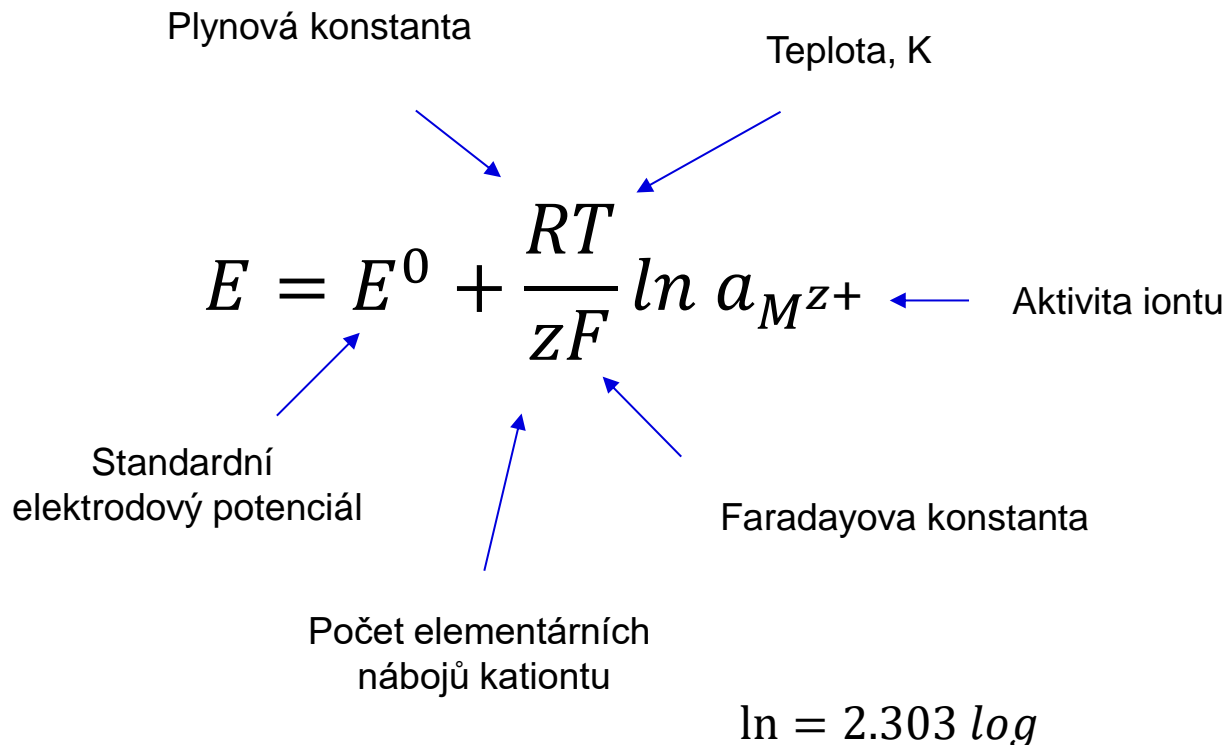
Aktivita iontu

Standardní elektrodový potenciál

Faradayova konstanta

Počet elementárních nábojů kationtu

$\ln = 2.303 \log$



Standardní elektrodový potenciál, E^0
Potenciál elektrody v soustavě,
kde všechny složky reakce mají
jednotkovou aktivitu

Tabelované hodnoty

Nernstova rovnice

- Popisuje závislost rovnovážného potenciálu elektrody na aktivitě reagujících složek reakce $M^{z+} + z e \leftrightarrow M$

Plynová konstanta.
 $R = 8.314472 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Teplota. K

Aktivita iontu

Standardní elektrodový potenciál

Počet elementárních nábojů kationtu

Faradayova konstanta
 $F = 96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\ln = 2.303 \log$

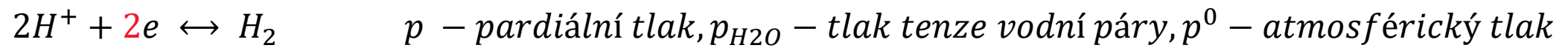
$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$

$$\begin{aligned} \frac{RT}{zF} \ln a &= \\ &= \frac{8.314 \cdot 298.15}{z \cdot 96\,485} \cdot 2.303 \log a = \\ &= \frac{0.0592}{z} \cdot \log a \end{aligned}$$

Měrné elektrody

– Stříbrná $E = 0.799 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} = 0.799 + 0.0592 \cdot \log a_{Ag^+}$

– Vodíková $E = -2.303 \frac{RT}{F} pH - 2.303 \frac{RT}{2F} \log \frac{p - p_{H_2O}}{p^0} = -0.0592 \cdot pH - \frac{0.0592}{2} \log \frac{p - p_{H_2O}}{p^0}$



– Chinhydronová $E = 0.699 - 0.0592 pH$

– Oxidačně-redukční $E = E_{Ox.Red}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = E_{Ox.Red}^0 + \frac{0.0592}{z} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$

Referentní elektrody

– Argentochloridová $E = 0.222 - 0.0592 \log a_{Cl^-}$

– Kalomelová $Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^-$ http://ach.upol.cz/ucebnice2/ref_eldy.htm

– 0.1 M KCl

$$E = 0.267 - 0.0592 \log a_{Cl^-} = 0.267 - 0.0592 \log (0.1 \cdot 0.769) = 0.333 \text{ V}$$

– 1.0 M KCl

$$E = 0.267 - 0.0592 \log a_{Cl^-} = 0.267 - 0.0592 \log (1 \cdot 0.604) = 0.280 \text{ V}$$

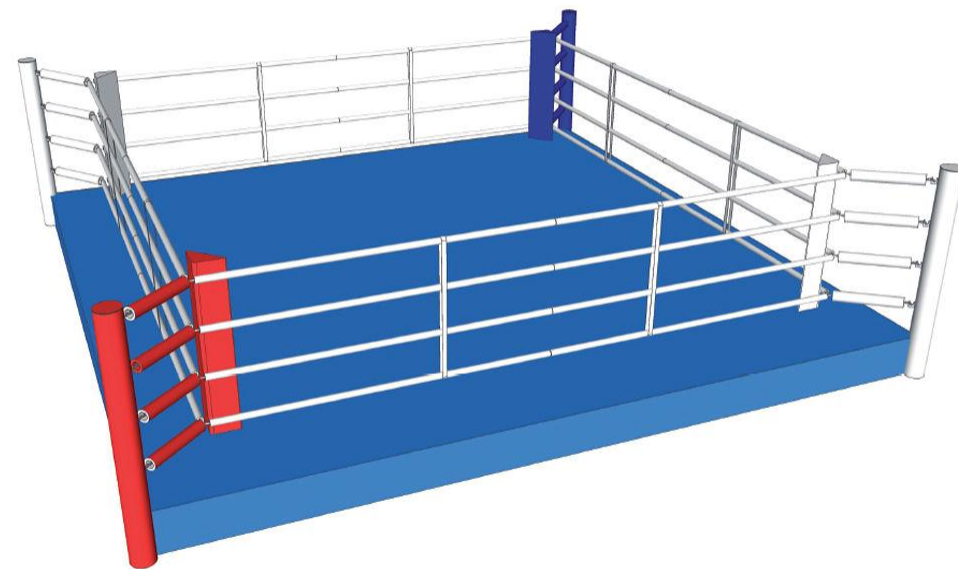
– Nasycený roztok KCl 0.241 V

Standardní elektrodové potenciály

Elektrodová reakce	E°, V	Elektrodová reakce	E°, V
$\text{Ag}^+ + \text{e} = \text{Ag}$	0.799	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{e} = 2 \text{Hg} + 2 \text{Cl}^-$	0.267
$\text{AgBr} + \text{e} = \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.071	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2 \text{e} = 2 \text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0.615
$\text{AgCl} + \text{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.222	$\text{I}_2 + 2 \text{e} = 2 \text{I}^-$	0.536
$\text{Br}_2 + 2 \text{e} = 2 \text{Br}^-$	1.065	$\text{IO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e} = \text{I}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	1.085
$\text{BrO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e} = \text{Br}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	1.420	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1.510
$\text{BrO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{e} = \text{Br}^- + 6 \text{OH}^-$	0.610	$\text{Na}^+ + \text{e} = \text{Na}$	-2.714
$\text{Cl}_2 + 2 \text{e} = 2 \text{Cl}^-$	1.358	$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e} = \text{H}_2\text{O}_2$	0.680
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e} = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	1.330	$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e} = 2 \text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Cu}^{2+} + \text{e} = \text{Cu}^+$	0.153	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e} = \text{Pb}$	-0.126
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e} = \text{Cu}$	0.337	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e} = \text{Sn}$	-0.136
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$	0.771	$\text{Sn}^{4+} + 2 \text{e} = \text{Sn}^{2+}$	0.150
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e} = \text{H}_2$	0.000	$\text{Ti}^{4+} + \text{e} = \text{Ti}^{3+}$	0.100
$2 \text{Hg}^{2+} + 2 \text{e} = \text{Hg}_2^{2+}$	0.920	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e} = \text{Zn}$	-0.763
$\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{e} = 2 \text{Hg}$	0.789		

MUNI
SCI

První kolo



M U N I
S C I

Vodíková elektroda

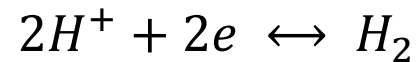
- Vypočtete potenciál vodíkové elektrody ponořené do roztoku s aktivitou vodíkových iontů $a_{H^+} = 0.1$ při 25 °C. Vodíková elektroda je sycena vodíkem za tlaku 101 325 Pa, tenze vodní páry $p_{H_2O} = 3 200$ Pa, $E^0 = 0$.

$$\frac{RT}{zF} \ln a = \frac{0.0592}{z} \cdot \log a$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2}}{a_{H^+}^2} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2}$$

$$E = -2.303 \frac{RT}{F} pH - 2.303 \frac{RT}{2F} \log \frac{p - p_{H_2O}}{p^0} = -0.0592 \cdot pH - \frac{0.0592}{2} \log \frac{p - p_{H_2O}}{p^0}$$

- Vypočtete potenciál vodíkové elektrody ponořené do roztoku s aktivitou vodíkových iontů $a_{H^+} = 0.1$ při 25 °C. Vodíková elektroda je sycena vodíkem za tlaku 101 325 Pa, tenze vodní páry $p_{H_2O} = 3\,200$ Pa, $E^0 = 0$.



$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2}}{a_{H^+}^2} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} = 0.0592 \log 0.1 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{101325 - 3200}{101325} = -0.0586 \text{ V}$$

- Potenciál vodíkové elektrody je -0.059 V.

- Určete napětí (U_e) a póly článku složeného ze dvou vodíkových elektrod, z nichž jedna je ponořena do roztoku o pH 3 a druhá do roztoku o pH 8. Obě elektrody jsou syceny vodíkem za parciálního tlaku 101 325 Pa při teplotě 25 °C.

- Určete napětí (U_e) a póly článku složeného ze dvou vodíkových elektrod, z nichž jedna je ponořena do roztoku o pH 3 a druhá do roztoku o pH 8. Obě elektrody jsou syceny vodíkem za parciálního tlaku 101 325 Pa při teplotě 25 °C.

$$E = -0.0592 \cdot pH - \frac{0.0592}{2} \log \frac{p - p_{H_2O}}{p^0} \quad \log \frac{101\,325 - 0}{101\,325} = \log 1 = 0$$

$$E_{pH3} = -0.0592 \cdot pH = -0.0592 \cdot 3 = -0.1776 \text{ V}$$

$$U_e = E^+ - E^- = -0.1776 - (-0.4736) = 0.296 \text{ V}$$

$$E_{pH8} = -0.0592 \cdot pH = -0.0592 \cdot 8 = -0.4736 \text{ V}$$

- Napětí článku je 0.296 V, kladná elektroda je v roztoku s pH = 3.

- Jaké musí být pH roztoku, v němž je ponořena vodíková elektroda sycená vodíkem za parciálního tlaku 100 525 Pa, při 25 °C, aby napětí článku, složeného z této elektrody a z 0.1 M kalomelové elektrody, bylo $U_e = 0.7$ V. Tenze vodní páry $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3\,173$ Pa, pro 0.1 M KCl je $\gamma_{\pm} = 0.769$; kalomelová elektroda je kladným pólem článku.

- Jaké musí být pH roztoku, v němž je ponořena vodíková elektroda sycená vodíkem za parciálního tlaku 100 525 Pa, při 25 °C, aby napětí článku, složeného z této elektrody a z 0.1 M kalomelové elektrody, bylo $U_e = 0.7$ V. Tenze vodní páry $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3\,173$ Pa, pro 0.1 M KCl je $\gamma_{\pm} = 0.769$; kalomelová elektroda je kladným pólem článku.

$$E_{KE} = 0.267 - 0.0592 \log a_{\text{Cl}^-} = 0.267 - 0.0592 \log (0.1 \cdot 0.769) = 0.333 \text{ V}$$

$$U_e = E_{KE} - E_{\text{H}_2} \Rightarrow E_{\text{H}_2} = E_{KE} - U_e = 0.333 - 0.700 = -0.367 \text{ V}$$

$$E_{\text{H}_2} = -0.0592 \cdot \text{pH} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{p - p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0} = -0.0592 \cdot \text{pH} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{100\,525 - 3\,173}{101\,325} =$$

$$= -0.0592 \cdot \text{pH} + 5.14 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \text{pH} = \frac{E_{\text{H}_2} - 5.14 \cdot 10^{-4}}{-0.0592} = \frac{-0.367 - 5.14 \cdot 10^{-4}}{-0.0592} = 6.21$$

- pH roztoku musí být 6.21.

- Jaké pH má vzorek, jestliže napětí článku složeného ze skleněné elektrody a nasycené kalomelové elektrody je při 25 °C $U_e = 0.112 \text{ V}$ a jestliže týž článek vykazuje při pH 7 nulové napětí? Nasycená kalomelová elektroda je kladným pólem článku. Směrnice kalibrační křivky vyhovuje Nernstově rovnici.

- Jaké pH má vzorek, jestliže napětí článku složeného ze skleněné elektrody a nasycené kalomelové elektrody je při 25 °C $U_e = 0.112$ V a jestliže týž článek vykazuje při pH 7 nulové napětí? Nasycená kalomelová elektroda je kladným pólem článku. Směrnice kalibrační křivky vyhovuje Nernstově rovnici.

$$U_e = E_{SKE} - E_{H_2} \quad \text{a} \quad E_{H_2} = -0.0592 \cdot pH$$

$$0.112 = 0.241 + a + 0.0592 \cdot pH$$

$$0.000 = 0.241 + a + 0.0592 \cdot 7$$

$$0.112 - 0.000 = 0.0592 \cdot (pH - 7)$$

$$0.112 = 0.0592 \cdot pH - 0.0592 \cdot 7$$

$$pH = \frac{0.112 + 0.0592 \cdot 7}{0.0592} = 8.89$$

- pH neznámého vzorku je 8.89

a – konstanta skleněné elektrody

M U N I
S C I

Titrace, bod ekvivalence

- Určete napětí (U_e) a póly článku složeného z indikační stříbrné elektrody a referentní nasycené kalomelové elektrody v bodě ekvivalence při titraci chloridu sodného dusičnanem stříbrným. je-li dáno $E_{SKE} = 0.241 \text{ V}$, $T = 25 \text{ °C}$. $K_s = 1.6 \times 10^{-10}$

- Určete napětí (U_e) a póly článku složeného z indikační stříbrné elektrody a referentní nasycené kalomelové elektrody v bodě ekvivalence při titraci chloridu sodného dusičnanem stříbrným. je-li dáno $E_{SKE} = 0.241 \text{ V}$, $T = 25 \text{ °C}$. $K_s = 1.6 \times 10^{-10}$

$$K_s = \frac{[Ag] \cdot [Cl]}{[AgCl]} = [Ag]^2 \Rightarrow [Ag] = \sqrt{K_s}$$

$$E = 0.799 + 0.0592 \cdot \log a_{Ag^+} = 0.799 + 0.0592 \log \sqrt{K_s} = 0.799 + 0.0592 \log \sqrt{1.6 \cdot 10^{-10}} = 0.5090 \text{ V}$$

$$U_e = E^+ - E^- = 0.5090 - 0.241 = 0.268 \text{ V}$$

- Napětí článku je 0.268 V, nasycená kalomelová elektroda je záporným pólem.

M U N I
S C I

Oxidace, redukce, disociace

- Napětí článku složeného z nasycené kalomelové elektrody a vodíkové elektrody sycené vodíkem za parciálního tlaku $100\,001\text{ Pa}$ a ponořené do roztoku slabé jednosytné kyseliny je $U_e = 0.483\text{ V}$. Nasycená kalomelová elektroda je kladným pólem článku a má potenciál $E_{\text{SKE}} = 0.241\text{ V}$.
- Vypočtete, z kolika procent byla kyselina zneutralizována, je-li $K_a = 3.2 \times 10^{-4}$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3\,200\text{ Pa}$.

- Napětí článku složeného z nasycené kalomelové elektrody a vodíkové elektrody sycené vodíkem za parciálního tlaku 100 001 Pa a ponořené do roztoku slabé jednosytné kyseliny je $U_e = 0.483$ V. Nasycená kalomelová elektroda je kladným pólem článku a má potenciál $E_{SKE} = 0.241$ V.
- Vypočtete, z kolika procent byla kyselina zneutralizována, je-li $K_a = 3.2 \times 10^{-4}$, $T = 25$ °C, $p_{H_2O} = 3\,200$ Pa.

$$U_e = E_{SKE} - E_{H_2} \Rightarrow E_{H_2} = E_{SKE} - U_e = 0.241 - 0.483 = -0.242 \text{ V}$$

$$E_{H_2} = -0.0592 \cdot pH - \frac{0.0592}{2} \log \frac{p - p_{H_2O}}{p^0} = -0.0592 \cdot pH - \frac{0.0592}{2} \log \frac{100\,001 - 3\,200}{101\,325} =$$

$$= -0.0592 \cdot pH + 5.87 \cdot 10^{-4} \Rightarrow pH = \frac{E_{H_2} - 5.87 \cdot 10^{-4}}{-0.0592} = \frac{-0.242 - 5.87 \cdot 10^{-4}}{-0.0592} = 4.10$$

$$pH = 4.1 \Rightarrow -\log[H^+] = 4.1 \Rightarrow [H^+] = 10^{-4.1} = 7.94 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$K = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{1 - [A^-]} \Rightarrow \frac{1 - [A^-]}{[A^-]} = \frac{[H^+]}{K} = \frac{7.94 \cdot 10^{-5}}{3.2 \cdot 10^{-4}} = 0.25 \Rightarrow [A^-] = 0.8$$

- Kyselina byla zneutralizována z 80 %.

M U N I
S C I

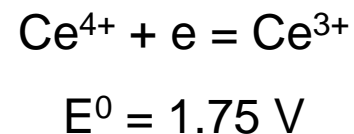
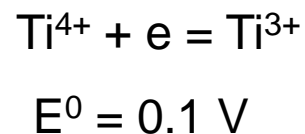
Potenciál v bodě ekvivalence

- Vypočítejte potenciál v bodě ekvivalence titrace síranu ceričitého chloridem titanitým při teplotě $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Vypočítejte potenciál v bodě ekvivalence titrace síranu ceričitého chloridem titanitým při teplotě $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$E_{ekv} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$

n_1 – počet vyměňovaných elektronů páru Red_1/Ox_1
 n_2 – počet vyměňovaných elektronů páru Red_2/Ox_2

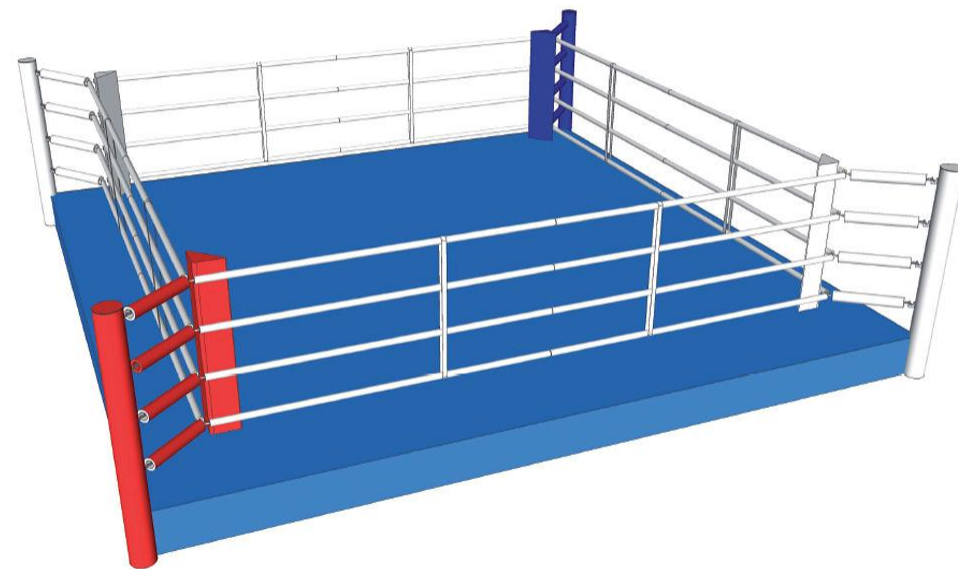


$$E_{ekv} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2} = \frac{1 \cdot 0.1 + 1 \cdot 1.75}{1 + 1} = 0.925 \text{ V}$$

- Potenciál v bodě ekvivalence je 0.925 V .

MUNI
SCI

Druhé kolo



M U N I
S C I

Vodíková elektroda

- Napětí článku, složeného z vodíkové elektrody sycené vodíkem za parciálního tlaku 101 325 Pa a ponořené do octanového tlumivého roztoku o neznámém pH a z 1 M kalomelové elektrody, je při 25 °C $U_e = 0.532$ V. Kalomelová elektroda je kladným pólem článku, pro 1M KCl je $\gamma_{\pm} = 0.604$. Určete pH roztoku.

- Napětí článku, složeného z vodíkové elektrody sycené vodíkem za parciálního tlaku 101 325 Pa a ponořené do octanového tlumivého roztoku o neznámém pH a z 1 M kalomelové elektrody, je při 25 °C $U_e = 0.532$ V. Kalomelová elektroda je kladným pólem článku, pro 1M KCl je $\gamma_{\pm} = 0.604$. Určete pH roztoku.

$$E_{NKE} = 0.267 - 0.0592 \log a_{Cl^-} = 0.267 - 0.0592 \log (1 \cdot 0.604) = 0.280 \text{ V}$$

$$U_e = E^+ - E^- = E_{NKE} - E_{H_2} \Rightarrow E_{H_2} = E_{NKE} - U_e = 0.280 - 0.532 = -0.252 \text{ V}$$

$$E_{H_2} = -0.0592 \cdot pH - \frac{0.0592}{2} \log \frac{p - p_{H_2O}}{p^0} = -0.0592 \cdot pH - \frac{0.0592}{2} \log \frac{101\,325 - 0}{101\,325} = -0.0592 \cdot pH$$

$$-0.252 = -0.0592 \text{ pH} \Rightarrow \text{pH} = \frac{0.252}{0.0592} = 4.26$$

- Neznámé pH roztoku je 4.26.

- Vodíková elektroda ponořená do roztoku ($T = 25\text{ °C}$) o neznámém pH a sycená vodíkem za parciálního tlaku $101\,325\text{ Pa}$ je spojena v článek s 0.1 M chloridostříbrnou elektrodou. Napětí článku $U_e = 0.510\text{ V}$. Vodíková elektroda je záporným pólem článku, pro 0.1 M KCl je $\gamma_{\pm} = 0.769$. Vypočtete pH roztoku.

- Vodíková elektroda ponořená do roztoku ($T = 25 \text{ °C}$) o neznámém pH a sycená vodíkem za parciálního tlaku $101\,325 \text{ Pa}$ je spojena v člunek s 0.1 M chloridostříbrnou elektrodou. Napětí člunku $U_e = 0.510 \text{ V}$. Vodíková elektroda je záporným pólem člunku, pro 0.1 M KCl je $\gamma_{\pm} = 0.769$. Vypočtete pH roztoku.

$$E_{AgCl} = 0.222 - 0.0592 \log a_{Cl^-} = 0.222 - 0.0592 \log (0.1 \cdot 0.769) = 0.288 \text{ V}$$

$$U_e = E_{AgCl} - E_{H_2} \Rightarrow E_{H_2} = E_{AgCl} - U_e = 0.288 - 0.510 = -0.222 \text{ V}$$

$$E_{H_2} = -0.0592 \cdot pH - \frac{0.0592}{2} \log \frac{p - p_{H_2O}}{p^0} = -0.0592 \cdot pH - \frac{0.0592}{2} \log \frac{100\,325 - 0}{101\,325} = -0.0592 \cdot pH$$

$$\Rightarrow pH = \frac{E_{H_2}}{-0.0592} = \frac{-0.222}{-0.0592} = 3.75$$

- pH roztoku je 3.75

- Chinhydronová elektroda, ponořená do roztoku o neznámém pH, je spojena v člunek s elektrodou vodíkovou, sycenou vodíkem za parciálního tlaku $100\,001\text{ Pa}$ a ponořena do roztoku o pH 0.9. Napětí tohoto člunku, kde chinhydronová elektroda je kladným pólem, je $U_e = 0.321\text{ V}$. Tenze vodní páry $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2\,333\text{ Pa}$, teplota $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$. Vypočtete neznámé pH.

- Chinhydronová elektroda, ponořená do roztoku o neznámém pH, je spojena v článek s elektrodou vodíkovou, sycenou vodíkem za parciálního tlaku 100 001 Pa a ponořena do roztoku o pH 0.9. Napětí tohoto článku, kde chinhydronová elektroda je kladným pólem, je $U_e = 0.321$ V. Tenze vodní páry $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2\,333$ Pa, teplota $T = 20$ °C. Vypočtete neznámé pH.

$$E_{\text{H}_2} = -2.303 \frac{RT}{F} \text{pH} - 2.303 \frac{RT}{2F} \log \frac{p - p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0} = -2.303 \frac{8.314 \cdot 293.15}{96\,485} 0.9 - 2.303 \frac{8.314 \cdot 293.15}{2 \cdot 96\,485} \log \frac{100\,001 - 2\,333}{101\,325}$$

$$= -0.0582 \cdot 0.9 - 0.0291 \cdot (-0.0160) = -0.0528 \text{ V}$$

$$U_e = E_{\text{Ch}} - E_{\text{H}_2} \Rightarrow E_{\text{Ch}} = U_e + E_{\text{H}_2} = 0.321 - 0.0528 = 0.2691 \text{ V}$$

$$E_{\text{Ch}} = 0.703 - 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH} = 0.703 - 2.303 \frac{8.314 \cdot 293.15}{96\,485} \text{pH} = 0.703 - 0.0582 \cdot \text{pH}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{0.2691 - 0.703}{-0.0582} = 7.46$$

– Neznámé pH je 7.46

M U N I
S C I

Titrace, bod ekvivalence

- K určení bodu ekvivalence při potenciometrické titraci bromidů dusičnanem stříbrným použijeme metody se vřazeným ekvivalenčním potenciálem. Jaké napětí (U_e) musíme odvětvit, jestliže titraci indikujeme (při 25 °C) článkem složeným ze stříbrné a 0.1 M kalomelové elektrody. Pro 0.1 M KCl je $\gamma_{\pm} = 0.769$.

- K určení bodu ekvivalence při potenciometrické titraci bromidů dusičnanem stříbrným použijeme metody se vřazeným ekvivalenčním potenciálem. Jaké napětí (U_e) musíme odvětvit, jestliže titraci indikujeme (při 25 °C) článkem složeným ze stříbrné a 0.1 M kalomelové elektrody. Pro 0.1 M KCl je $\gamma_{\pm} = 0.769$.
- Součin rozpustnosti $\text{AgBr} = 6.3 \times 10^{-13}$

$$E = 0.799 + 0.0592 \cdot \log a_{\text{Ag}^+} = 0.799 + 0.0592 \cdot \log \sqrt{K_{s.\text{AgBr}}} = 0.799 + 0.0592 \cdot \log \sqrt{6.3 \cdot 10^{-13}} = 0.438 \text{ V}$$

$$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 e = 2 \text{Hg} + 2 \text{Cl}^- \quad E = 0.267 - 0.0592 \log a_{\text{Cl}^-} = 0.267 - 0.0592 \log 0.1 \cdot 0.769 = 0.333 \text{ V}$$

$$U_e = E^+ - E^- = 0.438 - 0.333 = 0.105 \text{ V}$$

- Je potřeba odvětvit napětí 0.105 V

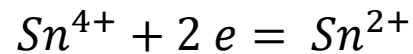
M U N I
S C I

Oxidace, redukce, disociace

- Určete napětí (U_e) a póly článku složeného z chloridostříbrné elektrody a platinové elektrody ponořené do roztoku, ve kterém bylo 70 % cínaté soli zoxidováno na sůl cíničitou; aktivita chloridových iontů v dané soustavě $a_{\text{Cl}^-} = 0.01$ a teplota $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

- Určete napětí (U_e) a póly článku složeného z chloridostříbrné elektrody a platinové elektrody ponořené do roztoku, ve kterém bylo 70 % cínaté soli zoxidováno na sůl cíničitou; aktivita chloridových iontů v dané soustavě $a_{Cl^-} = 0.01$ a teplota $T = 25\text{ °C}$.

$$E = 0.222 - 0.0592 \log a_{Cl^-} = 0.222 - 0.0592 \log 0.01 = 0.340\text{ V}$$



$$E = E_{Ox.Red}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = 0.150 + \frac{0.0592}{2} \log \frac{0.7}{0.3} = 0.161\text{ V}$$

$$U_e = E^+ - E^- = 0.340 - 0.161 = 0.179\text{ V}$$

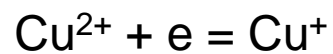
- Napětí článku je 0.179 V, chloridostříbrná elektroda je kladným pólem.

M U N I
S C I

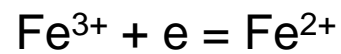
Potenciál v bodě ekvivalence

- Určete napětí U_e a polaritu elektrod v článku složeném z nasycené kalomelové elektrody a platinové elektrody v bodě ekvivalence titrace chloridu měďného chloridem železitým, je-li dáno $E_{SKE} = 0.241 \text{ V}$ a teplota $T = 25 \text{ °C}$.

- Určete napětí U_e a polaritu elektrod v článku složeném z nasycené kalomelové elektrody a platinové elektrody v bodě ekvivalence titrace chloridu měďného chloridem železitým, je-li dáno $E_{SKE} = 0.241 \text{ V}$ a teplota $T = 25 \text{ °C}$.



$$E^0 = 0.153 \text{ V}$$



$$E^0 = 0.771 \text{ V}$$

$$E_{Pt} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2} = \frac{1 \cdot 0.153 + 1 \cdot 0.771}{1 + 1} = 0.462 \text{ V}$$

$$U_e = E_{Pt} - E_{SKE} = 0.462 - 0.241 = 0.221 \text{ V}$$

$$E_{SKE} = 0.241 \text{ V}$$

- Napětí článku je 0.221 V , SKE je záporným pólem článku.