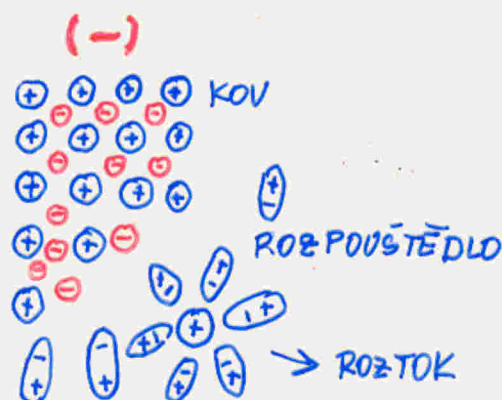
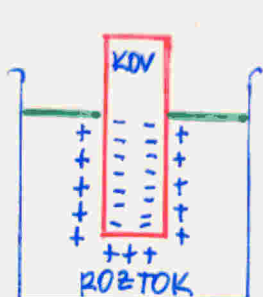


ELEKTRODOVÉ POTENCIÁLY



NERNSTOVA ROVNICE

redukuje se

oxiduje se



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

oxidační
činitel

redukční
činitel

oxidačně-redukční pár

(redoxní pár) - analogie: Brønstedova teorie
acido bazických reakcí

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

$$E^0 = \frac{RT}{mF} \cdot \ln K \quad \text{standardní redukční
potenciál (redoxní)}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{mF} \ln \frac{a(A_{red})}{a(A_{ox})} = E^0 + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a(A_{ox})}{a(A_{red})} = \dots$$

$$= E^0 + \frac{RT}{mF} \ln \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]} + \frac{RT}{mF} \ln \frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{red}}$$

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

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

Nernstova rovnice: - potenciál kovové elektrody ponořené do roztoku téhož kovu

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

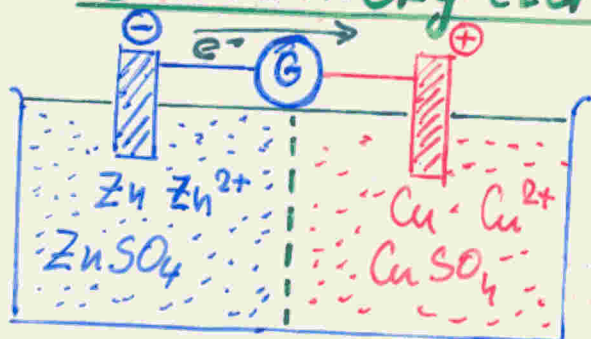
A_{red} - tuhá fáze - kovová elektroda, $a(A_{red}) = 1$
 $a(A_{red})$ - zahrnuje do standardního red. potenciálu



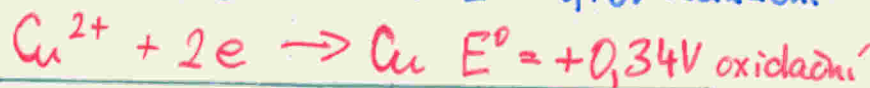
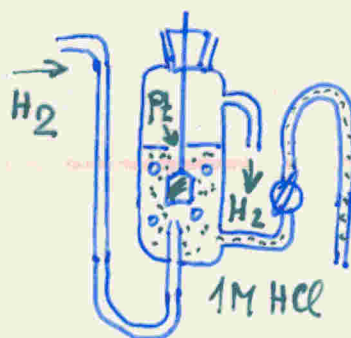
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log [M^{n+}] = E^0 + \frac{0,059}{n} \log C_M$$

Galvanický článek

Elektrochemická řada napětí

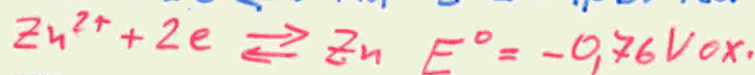


Standard - vodíková elektroda



$$E = EMS = E_{Cu} - E_{Zn} = +0,34 - (-0,76)V$$

$$EMS = 1,10V$$



$$EMS = E_{Zn} - E_{Cu} = -0,76 - (-1,03)$$

$$EMS = +0,27V$$

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

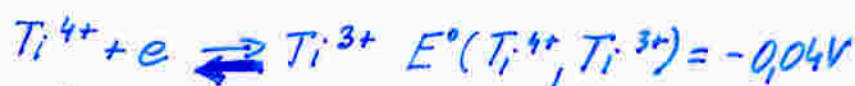
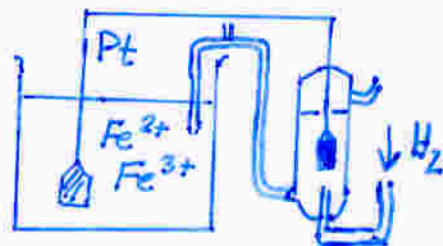
$$E_{Cu} = E^0_{Cu} + \frac{0,059}{2} \log C_{Cu}$$

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

	$E^0(V)$
Li ⁺ /Li	-3,05
K ⁺ /K	-2,93
Ba ²⁺ /Ba	-2,90
Sr ²⁺ /Sr	-2,89
Ca, Na, Mg, Al, Mn	
Zn, Cr ³⁺ , Fe ²⁺ , Cd	
Tl ⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Sn ²⁺	
Pb ²⁺ , H ₂ , Cu ²⁺ , Ag ⁺	
Hg ²⁺ , Pd ²⁺ , Au ³⁺ (+1,5)	

PETERSOVA ROVNICE

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



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

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

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

$$0,81 - 0,059 = -0,04 = 2 \log \frac{[Ti^{4+}]}{[Ti^{3+}]} = 2 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

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

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

Jestliže před reakcí $[Ti^{3+}] = [Fe^{2+}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, pak po reakci: $[Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = [Ti^{4+}] + [Ti^{3+}] = 1$

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

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

POTENCIOMETRIE

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

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

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

Elektroda 2. druhu - kovová elektroda povlečená málo rozpustnou solí MX , ponořená do roztoku dobře rozpustné soli se společným aniontem X^{-}

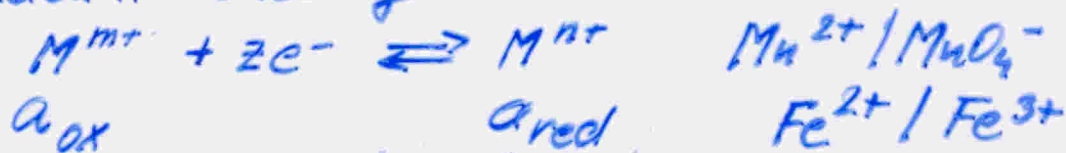
$$K_s = a_{M^{+}} \cdot a_{X^{-}}$$

$$E = E^{\circ} + 0,059 \log \frac{K_s}{a_{X^{-}}}$$

$Ag | AgCl | Cl^{-}$

Redoxní elektroda - inertní kovová elektroda (Pt)

v roztoku redoxní soustavy



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

Membránové elektrody - membrána odděluje

vnitřní roztok v elektrodě od vnějšího - měřené ho

Membránové potenciály - vně i uvnitř, přenos náboje membránou

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

Kalibrace elektrod, ISE - iontové selektivní elektrody

INDIKAČNÍ ELEKTRODY

Vodíková elektroda - Pt/Pt čerů, $H_2 \rightarrow 2H/H^+$

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

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

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

Skleněná elektroda - iontově selektivní elektroda

H^+ , membrána - sklo (iontoměnič)

$$E = E_g^0 + 0,059 \log a_{H^+} \quad - \text{vnitřní roztok (pu tr, HCl, konst pH)}$$

- referenční vnitřní elektroda Ag/AgCl

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

E_g^0 - zahrnuje vlastnosti membrány

X vodíkové elektrody se pH neurčuje výpočtem

Kalibrační roztoky: standardní tlumivé \odot

vyšoký vnitřní odpor $10^7 - 10^8 \Omega$

kombinovaná elektroda = skleněná + referenční

Platinová elektroda - indiferentní, lesklá Pt

Iontově selektivní membránové elektrody

Membrány - tuhé (elektroaktivní materiál v inertním org. nosiči)

- kapalné - porézní destička napojená měřlo
polární rozpouštědlem (org.), v něm rozpouštěn
kapalným iontoměnič: katex: DEHPA

anex: TOA

vnitřní roztok $10^{-2} M$ analytu + referenční elektroda

POROVNÁVACÍ (REFERENTNÍ) ELEKTRODY

Kalomelová elektroda $\text{Cl}^- (1\text{M nebo nasyc.}) \text{KCl} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$

SKE - nasycená, $E^0 = +0,241\text{V}$ (25°C)

Argentchloridová elektroda $\text{Cl}^- (1\text{MKCl..}) | \text{AgCl} | \text{Ag}$

Merkurosulfátová elektroda $\text{SO}_4^{2-} | \text{Hg}_2\text{SO}_4 | \text{Hg}$

- Elektrody 2. druhu, nepolarizovatelné

PŘÍMÁ POTENCIOMETRIE

Zjišťování koncentrace analytu z potenciál.
rozdílů indikační a referentní elektrody

- Výpočetem; aktivitní koeficienty; Nernstova rovnice
- Kalibrace standardními roztoky, $E = f(c)$
1 koncentrační řád $\approx 0,060\text{V}$, $z=1$,

pH - skleněnou elektrodou, kalibrace na 2 pufrů

<u>ISE</u>	do $1 \times 10^{-6}\text{M}$, nízké koncentrace
analyt	aktivní fáze rozsah mol.l ⁻¹
Ag ⁺	Ag ₂ S 10 ⁰ - 10 ⁻⁷
Br ⁻	AgBr / Ag ₂ S 10 ⁰ - 5 × 10 ⁻⁶
Ca ²⁺	kapalný iontoměnič 10 ⁰ - 10 ⁻⁵
Cd ²⁺	CdS / Ag ₂ S 10 ⁻¹ - 10 ⁻⁷
Cl ⁻	AgCl 10 ⁰ - 5 × 10 ⁻⁵
CN ⁻	AgI / Ag ₂ S 10 ⁻² - 10 ⁻⁶
F ⁻	LaF ₃ 10 ⁰ - 10 ⁻⁶

ISE

analyt	aktivní fáze	rozsah ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
Ca^{2+}	$\text{CaS} / \text{Ag}_2\text{S}$	$10^0 - 10^{-8}$
H^+	sklo	$10^0 - 10^{-14}$
I^-	$\text{AgI} / \text{Ag}_2\text{S}$	$10^0 - 5 \times 10^{-8}$
K^+	sklo	$10^0 - 5 \times 10^{-6}$
Na^+	pemf mēnič ion.	$10^0 - 10^{-6}$
NO_3^-	kapalný mēnič ion.	$10^{-1} - 10^{-5}$
Pb^{2+}	$\text{PbS} / \text{Ag}_2\text{S}$	$10^{-1} - 10^{-7}$

enzymové elektrody

- membrána - polyakrylátový n. dextranový gel
 - imobilizovaný enzym
- Enzymatická přeměna substrátu - určované látky na jednoduché produkty - pronikají membránou do vnitřního roztoku k elektrodě
- kyselé n. bazické produkty, CO_2, NH_3

POLAROGRAFIE, VOLTAMETRIE

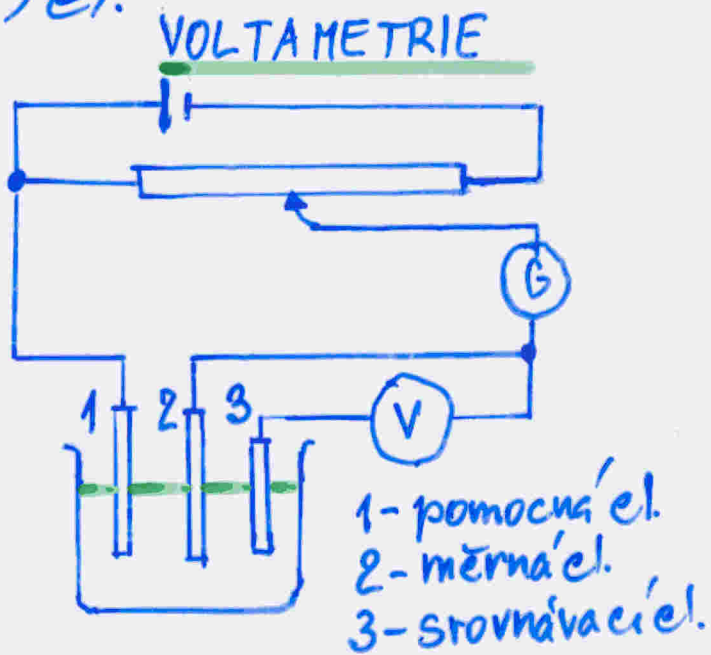
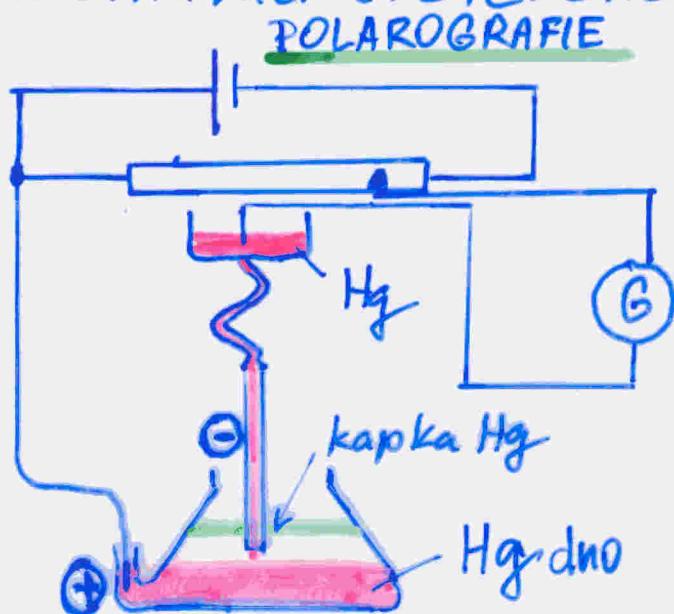
Princip: Dvojice elektrod (polarizovatelná + nepolarizovatelná - vkládáno měnící se napětí). Sledujeme závislost $I = f(V)$
=> druh a obsah sledované složky v O.
Elektroaktivní látka

Polarizace elektrod: případ principu akce a reakce - proti účinkům vnějšího vloženého napětí, t.j. průchodu proudu. Vzniká potenciál orientovaný proti vloženému V.

Polarizovatelná elektroda: malý aktivní povrch => i malé proudy vyvolávají na povrchu velké změny => polarizace.

Rtuťová kapka, Pt, grafitová elektroda

Nepolarizovatelná elektroda - konstantní potenciál => srovnávací (referenční) el.



Děje na polarizovatelné elektrodě

Vnější napětí U_v vložené na elektrody (polariz. + nepolarizovatelnou) \Rightarrow 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:

$$\underline{I = \frac{U_v - U_p}{R}}$$

$U_p =$ polarizační napětí

Polarizovatelná elektroda má malou plochu \Rightarrow elektrodové děje způsobují změny jen v těsné blízkosti el. \Rightarrow zanedbatelné změny konc. v roztoku, způsobené elektrolyzou elektroaktivní látky \Rightarrow stanovení látky můžeme provádět opakovaně v tomtéž roztoku

Standardní redox potenciál H_2 je 0 voltů

- na Hg povrchu red. H^+ je při $< -2V \Rightarrow$ přepětí vodíku \Rightarrow možno stanovit katodicky redukovatelné látky při $E > -2V$
- na Pt a grafit. elektrodách je přepětí kyslíku \Rightarrow možno stanovit anodicky oxidovatelné látky které se vylučují při nižších potenciálech než kyslík.

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

Cíl elektroanalýzy: zjištění konc. elektroaktivní látky \Rightarrow sledování difúze, která na ni závisí

Potlačení migrace elektroaktivní látky přidáním cca 100-násobku indiferentního elektrolytu \Rightarrow tzv. nosný elektrolyt - nese migrační proud

Difúzní proud

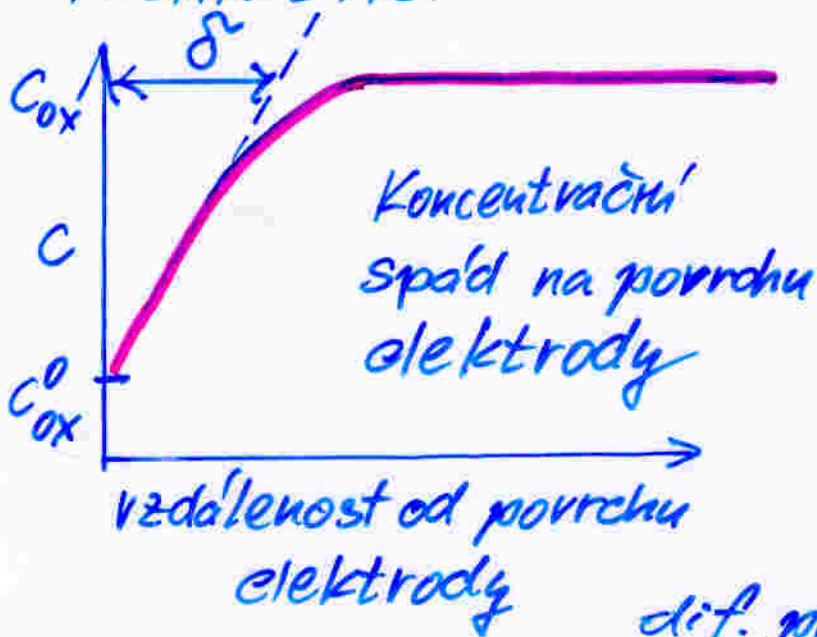
Dosáhne-li potenciál elektrody (polarizované) hodnoty, kdy se začne vylučovat elektroaktivní látka, snižuje se koncentrace této látky na povrchu elektrody. Přišun elektroaktivní látky se děje difúzí \Rightarrow procházející proud = DIFUSNÍ PROUD

Zvyšování napětí \Rightarrow zvyšování difúzního proudu.

Růst dif. proudu se zastaví, když každá částice, která difuzí dospěje k povrchu elektrody, se vyloučí. \Rightarrow konc. elektroaktivní látky u povrchu elektrody $\rightarrow 0 \Rightarrow$ LIMITNÍ DIFÚZNÍ PROUD

Velikost limit. dif. proudu je určena rychlostí difuze, ta zase koncentrací elektroakt. látky

Elektroda se polarizovala KONCENTRAČNÍ POLARIZACÍ



δ - tloušťka difúzní NERNSTOVY vrstvy

$$\text{koncentrační spád} = \frac{C_{ox} - C_{ox}^0}{\delta}$$

dif. proud je úměrný spádu

$$\text{když } C_{ox}^0 \rightarrow 0 \Rightarrow \underline{I_{lim} = k_a \cdot C_{ox}}$$

ILKOVIČOVA ROVNICE

- Stálá difuze - odka párající Hg elektroda \Rightarrow obnovování povrchu
- Konvektivní difuze - elektrody se stály'm povrchem + míchání roztoku nebo rotace/vibrace elektrod. \Rightarrow zmenšuje se δ \Rightarrow roste spád \Rightarrow roste I_{lim}

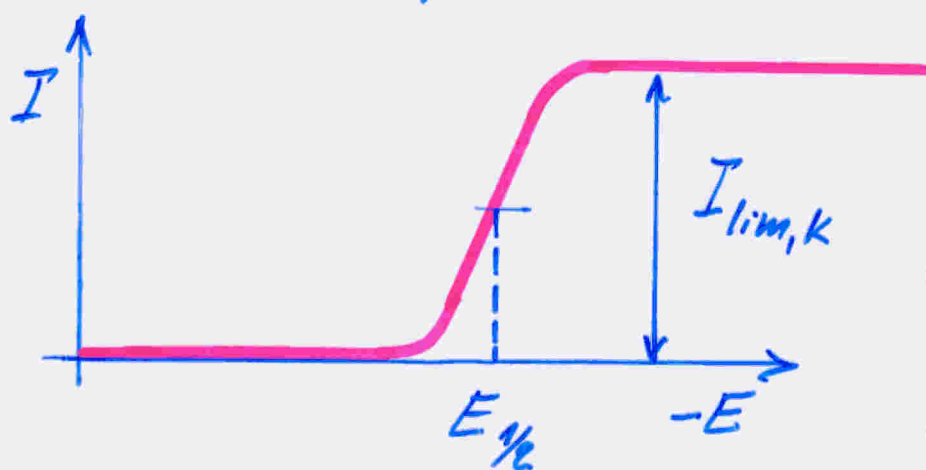
5
Střední limitní difúzní proud
narůstá kapky \Rightarrow narůstá I_{lim}
odkápují \Rightarrow pokles I_{lim}

POLARIZAČNÍ KŘIVKY I-E
(voltametrické, polarografické křivky)

$$U_v - U_p = I \cdot R \Rightarrow 0 \text{ (malý odpor i proud)} \Rightarrow$$

$U_v = U_p \Rightarrow$ změnou vloženého napětí se
ovlivňuje pouze potenciál polarizační elektrody

1) V roztoku pouze oxidovaná forma elektroakt. lát.
Katodická polarizační křivka



Polarografická
vlna

negativní potenciál
dle konvence
zleva doprava

$E_{1/2}$ - poluvlnový
potenciál

Rozkladný potenciál \Rightarrow elektrolyza \Rightarrow růst katodického
proudu \Rightarrow depolarizace elektrody

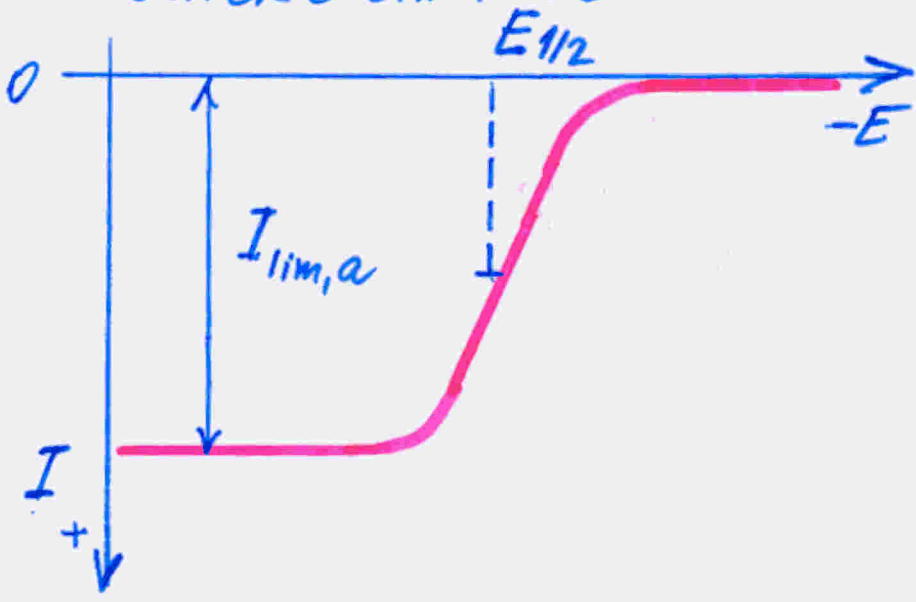
elektroaktivní látka = DEPOLARIZÁTOR

Růst proudu je omezen difúzí \rightarrow limitní d. proud
elektroda se opět polarizuje.

Poloha vlny \sim druh depolarizátoru a slož. roztoku
Poluvlnový potenciál $E_{1/2}$ v polovině výšky vlny

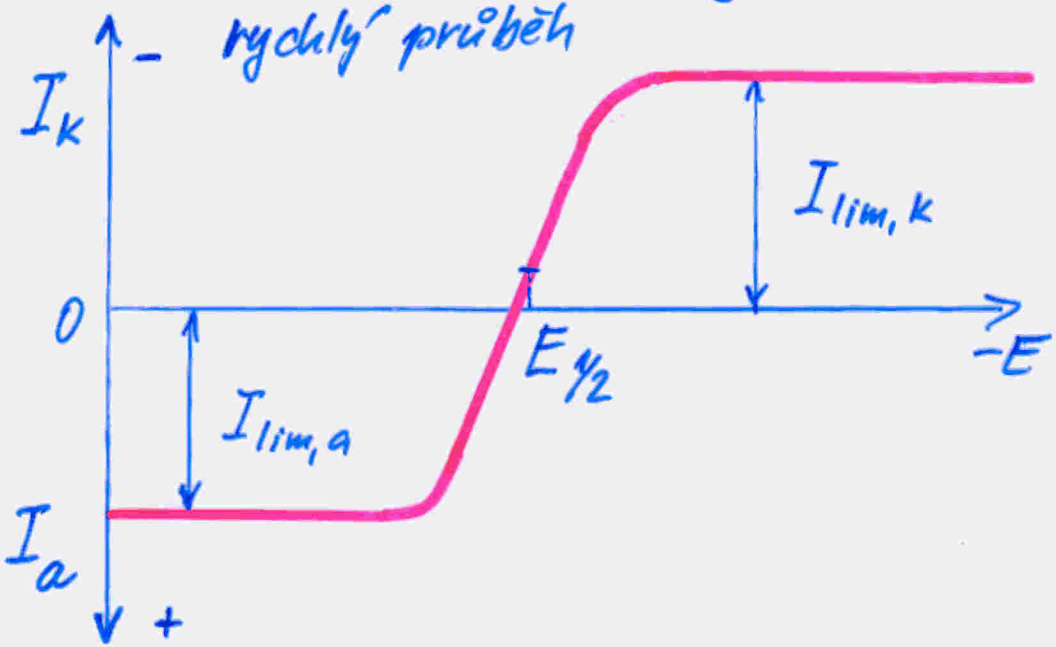
2) Anodická polarizační křivka

Depolarizátor je redukována forma schopná anodické oxidace. Pozitivní potenciál



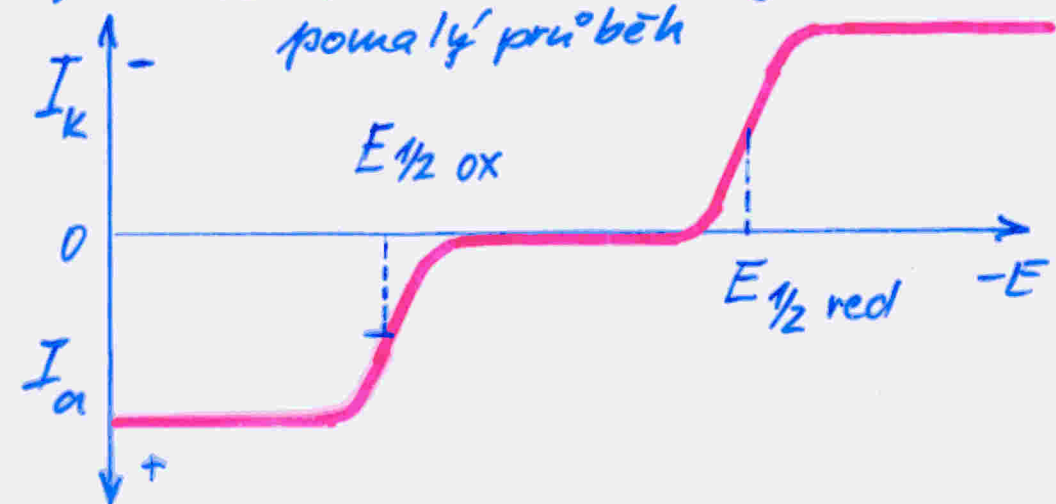
3) Reverzibilní redoxní systém

rychlý průběh



4) Irreverzibilní 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 minimální před odkápnutím - Kap. proud nepříznivě ovlivňuje měření (kompenzuje se el. obvody)

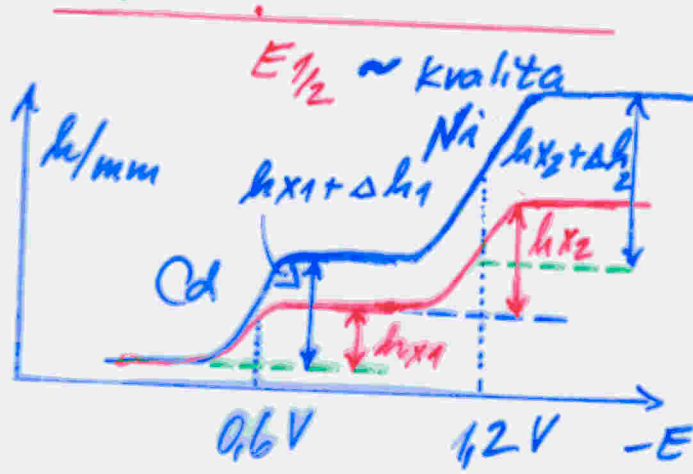
Depolarizátor = analyt (látka, která se stanovuje)

$C = 10^{-5}$ 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 redukci Na₂SO₃. Kyslík - katod. redukce na H₂O₂ mezi 0a - 1V \Rightarrow zkreslení polarograf. vlny



- 1) Metoda kalibrační křivky
- 2) Metoda 1 standard. vzorku (trojčlenka)
- 3) Metoda „standardního přídatku“



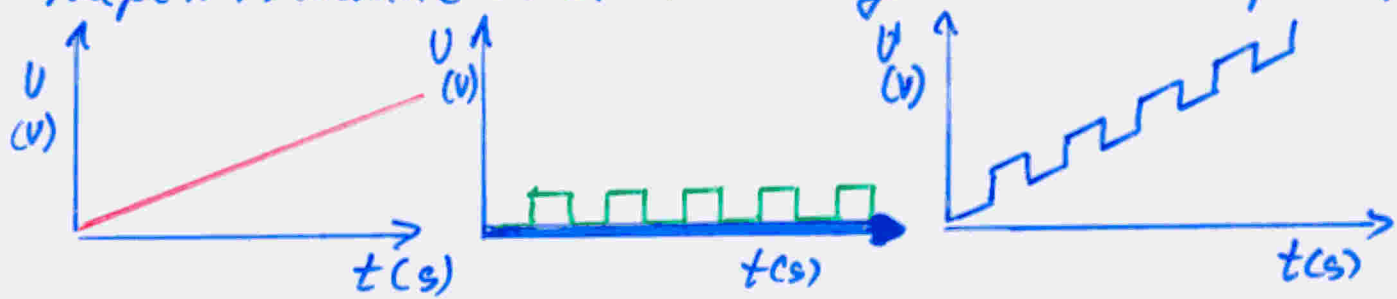
$$\frac{C_x V_x}{I_x} = \frac{C_s V_s}{\Delta I}$$

Stanovení 2 kationtů

DIFERENČNÍ PULSNÍ POLAROGRAFIE

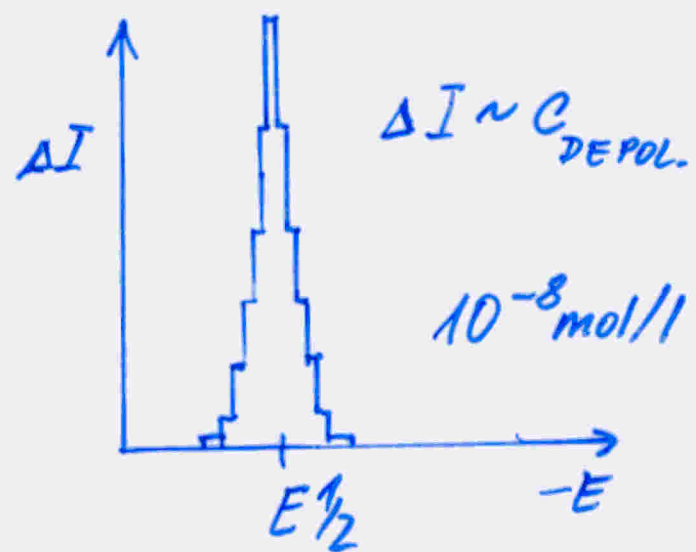
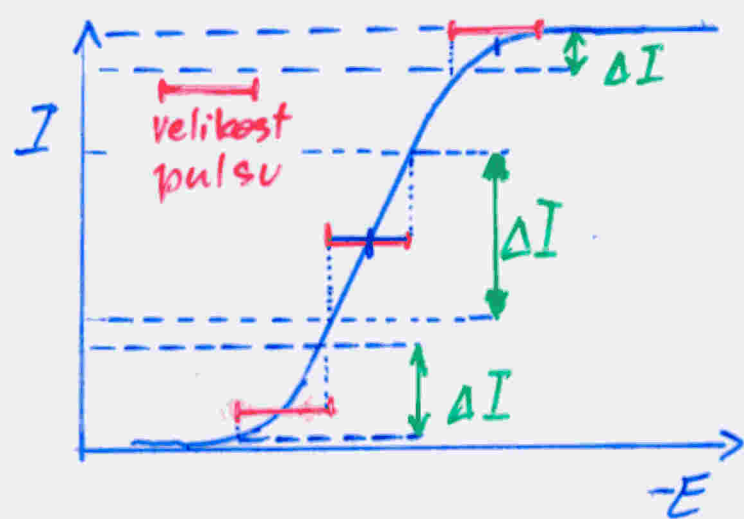
citlivější než klasická polarografie

- mechanické odtrhávání Hg kapek
- Napětí vkládané mezi elektrody = lineární $f(t)$ + pulsní



- Pulsy vkládány na konci doby kapky
- Proud měřen před začátkem pulsu a jeho koncem. \Rightarrow

ΔI



ROZPOUŠTĚCÍ VOLTAMETRIE

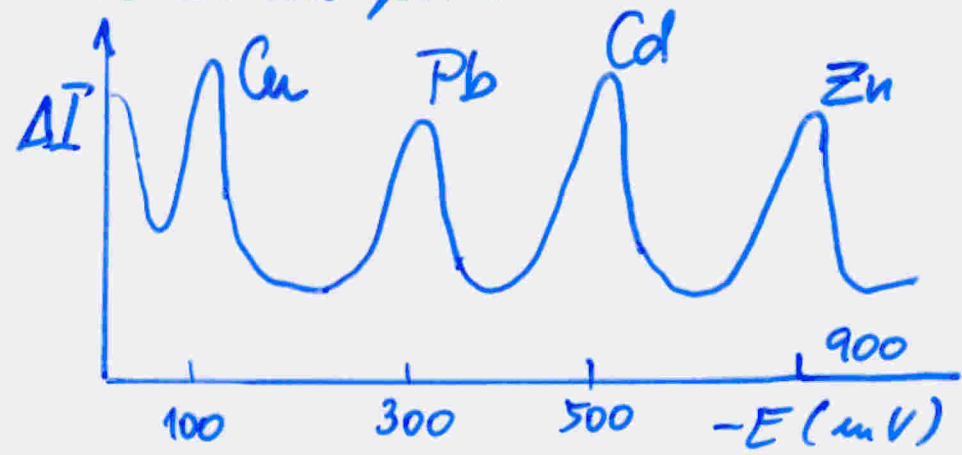
Stanovení depolarizátoru při jeho elektrolytickém rozpouštění: 3 kroky:

- 1) Elektrolytické zkoncentrování (nahromadění) analytu na elektrodě, udržování konstantní potenciál odpovídající limitnímu difus. proudu konvektivní difuze, vysoký lim. dif. proud desítky sekund až minut

- Stacionární Hg kapková elektroda
- Grafitová elektroda (skelný grafit)
- Pomocná elektroda = Pt, srovnávací kalomelové

2) Míchání se vypne, proud klesne na úroveň stacionárního limit. proudu difuzního

3) Elektrolytické rozpuštění nahromaděných produktů elektrolyzy - lineární změna potenciálu, měří se polarografická vlna
 Při kombinaci s diferenciální pulsní polar. => soustava píků



VOLTAMETRICKÉ TITRACE

V titrovaném roztoku 2 elektrody
 Jedna nebo obě jsou polarizovatelné

1) Amperometrické titrace

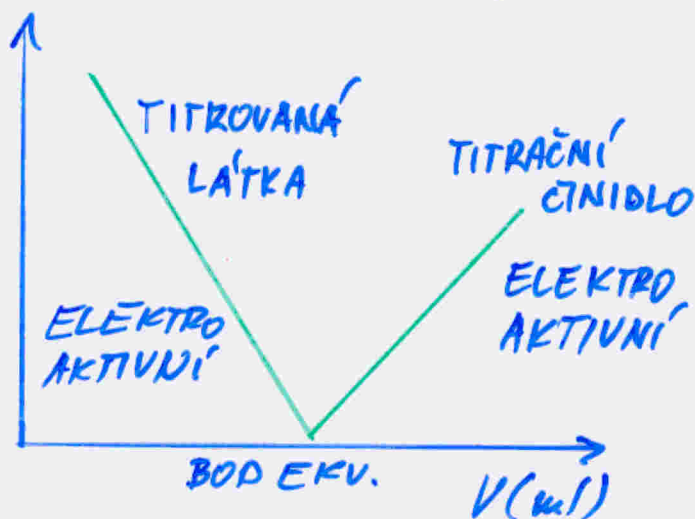
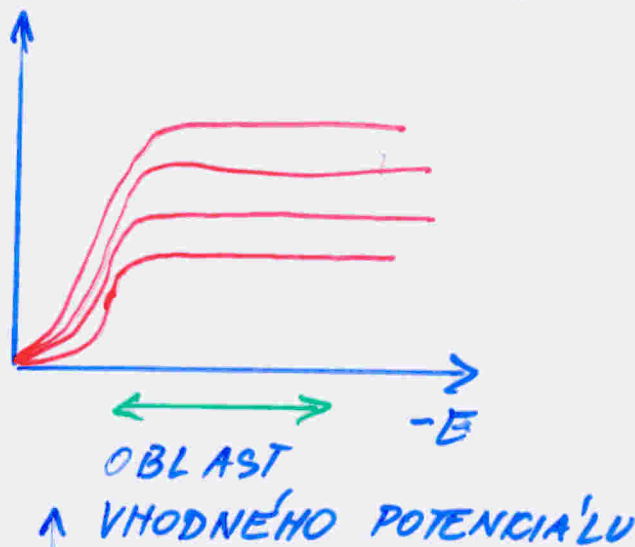
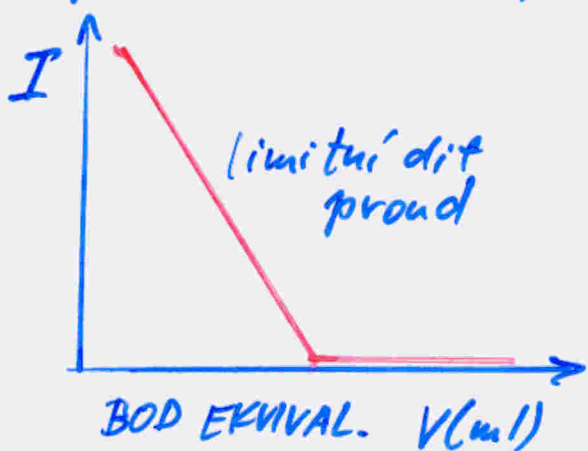
1 polarizovatelná elektroda (např. Hg - polarometrická titrace), také rotační nebo vibrační tuhé elektrody.

Měrná elektroda - potenciál v oblasti limitního dif. proudu.

vyloučené látky

KONSTANTNÍ POTENCIÁL

Amperometrická titrační křivka je závislost ¹⁰ proudu na objemu titračního činidla



2) Biamprometrické titrace

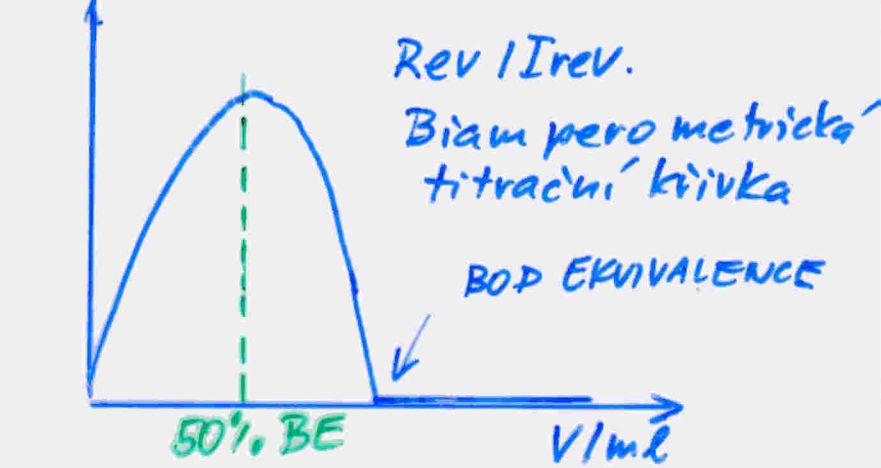
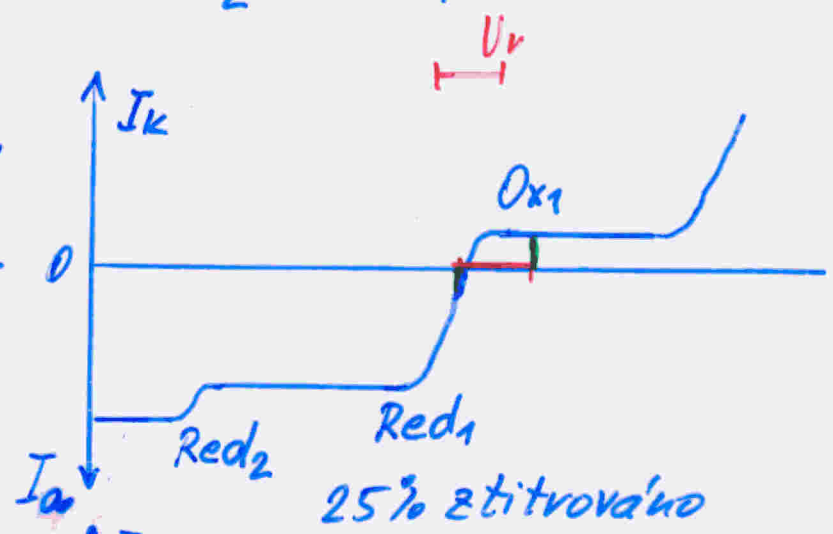
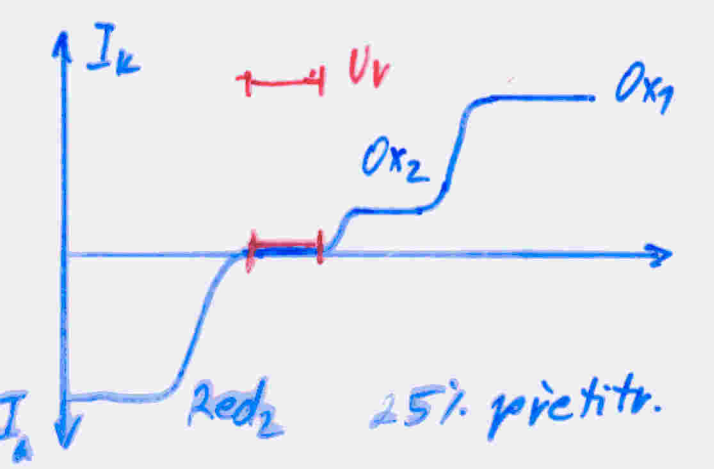
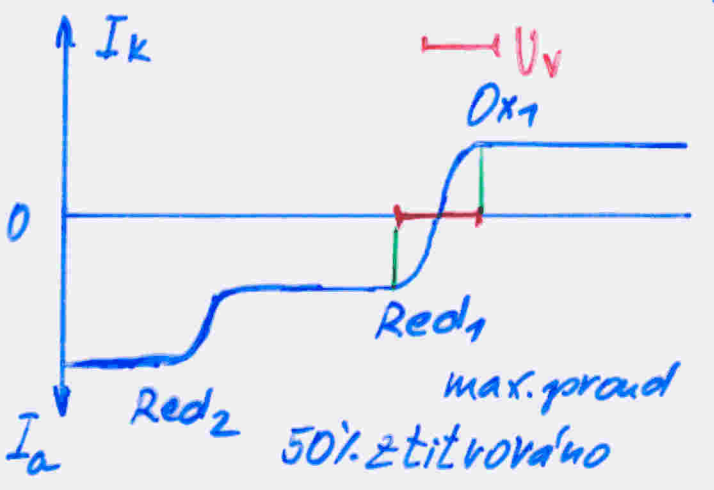
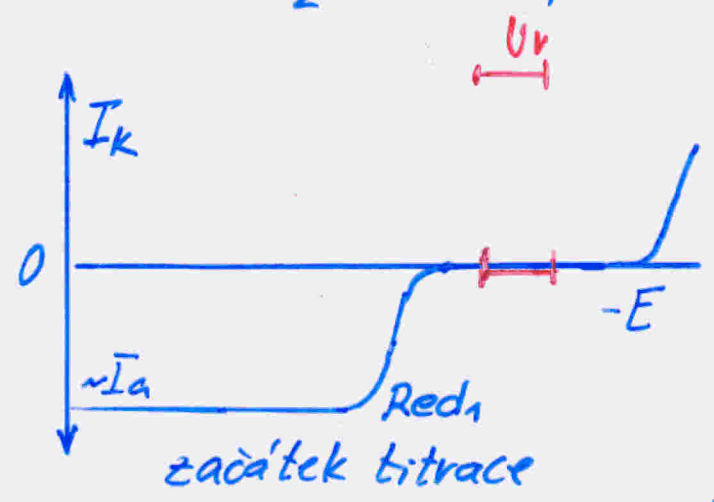
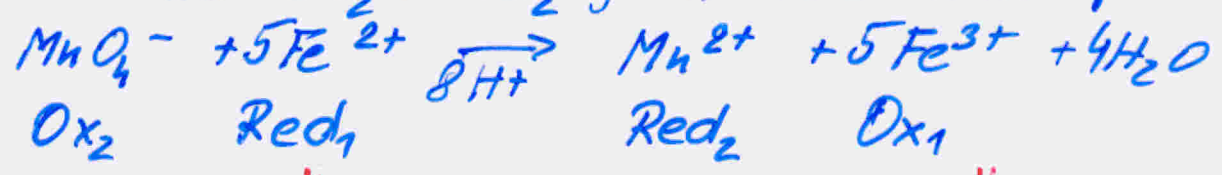
- 2 polarizovatelné elektrody - stejné, platinové.
- mezi ně se vkládá konstantní napětí 0,1-1V.
 katoda, anoda, prochází mezi nimi proud
 katodický proud = anodický proud, stejně velké
 Redoxní systém = katodicky redukovatelná + anodicky oxidovatelná forma

Pokud jedna ze složek ošybi (začátek titrace, bod ekvivalence) \Rightarrow je proud nulový.

Velikost proudu určuje ta složka ze dvojice, která je v roztoku méně.

- Použití:
- redoxní titrace
 - komplexotvorné titrace
 - sražecí titrace

Titrace Red₁ odměrným roztokem Ox₂.
 Titrovany systém Red₁ / Ox₁ je reversibilní
 Titrantní činidlo Ox₂ / Red₂ je ireversibilní. (příklad)



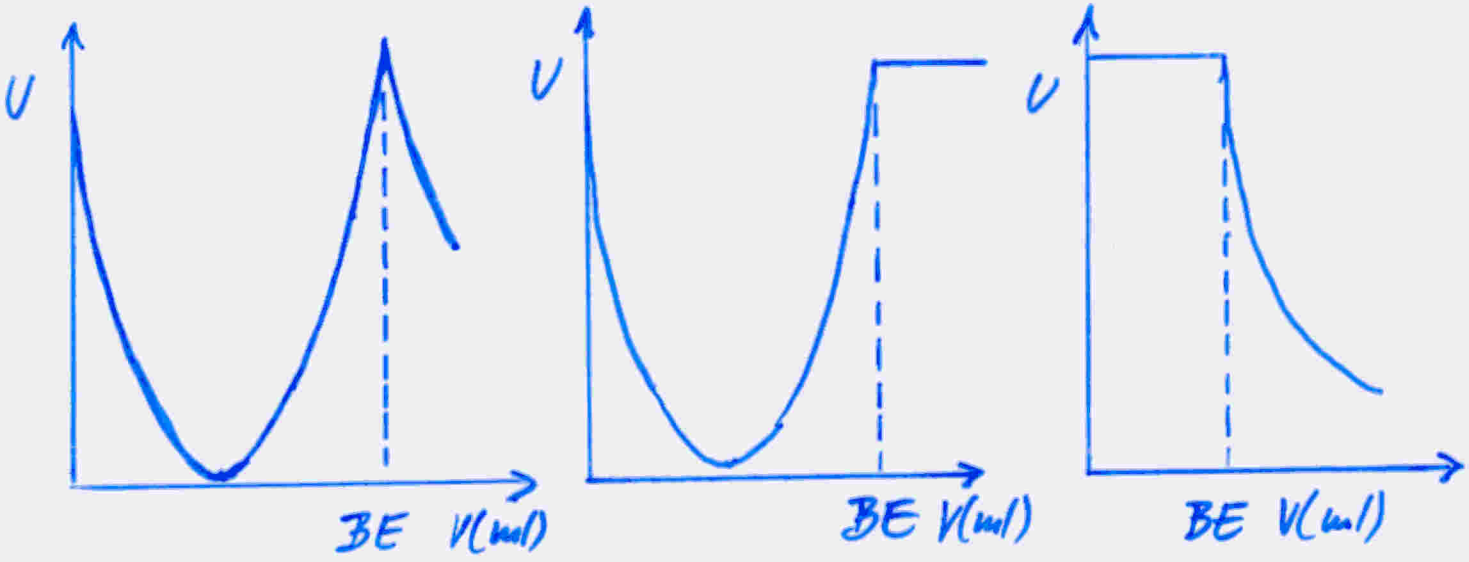
3) Biopotenciometrické titrace

Dvojice polarizovatelných elektrod

Udrží se konstantní proud

Závislost vloženého napětí na objemu přidávaného titračního činidla

Kde je u biampereometrie minimální proud, musí být u bipotenciometrie vloženo větší napětí



titrace reverzibilního systému reverzibilním

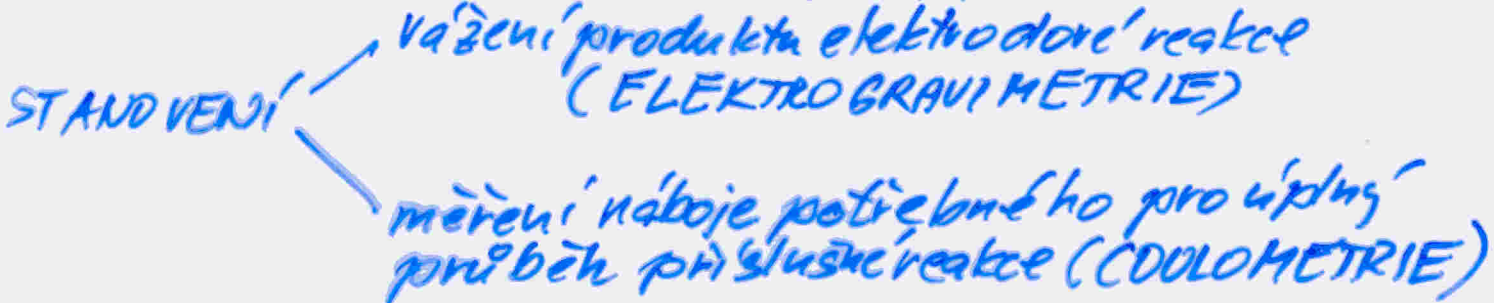
reverzibilního ireverzibilním

ireverzibilního reverzibilním

ELEKTROGRAVIMETRIE

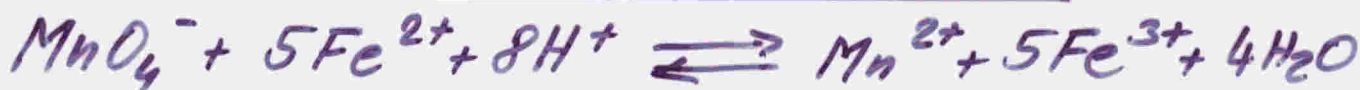
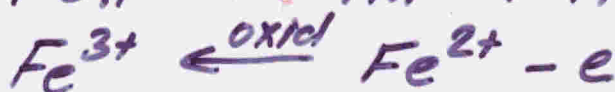
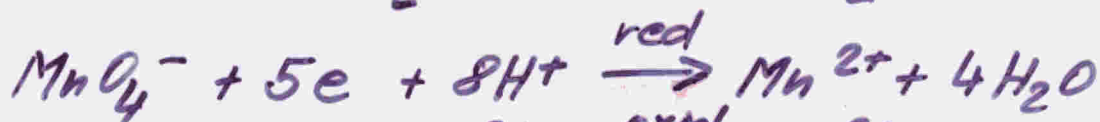
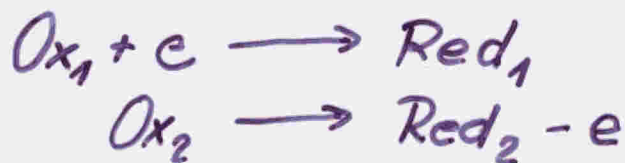
COULOMETRIE

úplná přeměna stanovované látky na jinou formu v rozdílném oxidačním stupni, průchodem proudem.



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^-

H^- jako redukovadlo s MnO_4^-

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 urč. potenciál elektrody uvolněnými z látky o nižším oxidačním stupni \Rightarrow redukční (elektrodový) potenciál

- Potenciál je tím zápornější, čím větší je tendence redukované formy látky Red odštěpovat elektrony, t.j. čím je látka silnějším redukovadlem.

STANDARDNÍ REDUKČNÍ POTENCIÁLY (25°C)

$\text{Li}^+ + e \rightarrow \text{Li}$	-3,01 V
$\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$	-2,71 V
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mg}$	-2,37 V
$2\text{CO}_2 + 2e \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-1,31 V
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	-0,76 V
$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Sn}$	-0,14 V
$2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$	0,00 V
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09 V
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	+0,15 V
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15 V
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,17 V
$\text{I}_2 + 2e \rightarrow 2\text{I}^-$	+0,54 V
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,56 V
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,59 V
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68 V
$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77 V
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,89 V
$2\text{Hg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0,91 V
$\text{Br}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,06 V
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33 V
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23 V
$\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36 V
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,42 V
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,52 V
$\text{Ce}^{4+} + e \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1,61 V
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77 V
$\text{F}_2 + 2e \rightarrow 2\text{F}^-$	+2,61 V

TITRAČNÍ KŘÍVKY

Red₁ titrováno Ox₂

- 1) Začátek titrace - jen Red₁ - potenciál nemá definovanou hodnotu
- 2) Do ekv. bodu $E = (E_{0,1}) + 0,059 \log \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$

$$[Ox_1] = \frac{V \cdot c}{V_0 + V} \quad [Red_1] = \frac{V_0 c_0 - Vc}{V_0 + V}$$

- 3) V bodě ekvivalence $[Ox_1] = [Red_2]$
 $[Red_1] = [Ox_2]$

$$\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = \frac{[Red_2]}{[Ox_2]}$$



$$E_{ekv} = E_1 = (E_{0,1}) + 0,059 \log \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$$

$$E_{ekv} = E_2 = (E_{0,2}) + 0,059 \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

$$E_{ekv} = 0,5 ((E_{0,1}) + (E_{0,2}))$$

- 4) Za bodem ekvivalence

$$E = (E_{0,2}) + 0,059 \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

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



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

OXIDAČNĚ - REDUKČNÍ TITRACEA) MANGANOMETRIE

1 mol e $\hat{=}$ 1/5 mol KMnO_4 kyselé prostředí



1 mol e $\hat{=}$ 1/3 mol KMnO_4

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

Odměrný \odot KMnO_4 : 0,02M ; rozklad : $\text{O}_2 + \text{MnO}_2$

Standardizace na $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



1 ml 0,02M $\text{KMnO}_4 \hat{=} 0,02 \text{ mmol } \text{MnO}_4^- \hat{=} 0,05 \text{ mmol } \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

$\sim 6,30 \text{ mg } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

0,5 - 0,6 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 100 \text{ ml}$

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

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

bodu ekvivalence

B) Stanovení Fe^{2+} a Fe^{3+} - soli

Fe^{2+} v prostředí $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$

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

a) v Jonesově reduktoru : amalgam. Zn

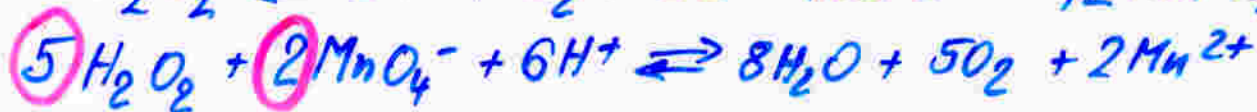
b) chloridem cínatým



naobytěk Sn^{2+} se odstraní:



3) Stanovení peroxidu vodíku



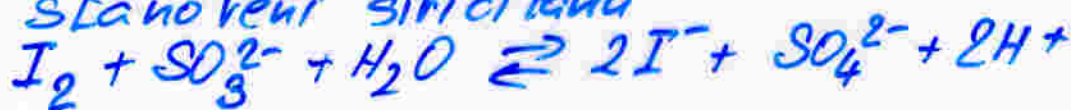
B) JODOMETRIE

Nižší E^0 než u ostatních oxidimetrických činidel \Rightarrow selektivní

2 skupiny metod:

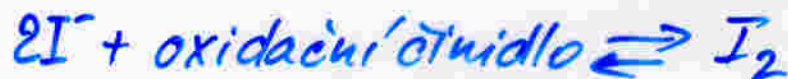
a) přímé - jód jako oxidační činidlo ve slabě kysel. nebo neutrálním prostředí

stanovení siričitanu



b) neřímé

Stanovované oxidační činidlo reaguje v kyselém prostředí s nadbytkem jodidu a volný jód se titruje odměrným roztokem thiosíranu.



Roztoky jodu i thiosíranu jsou nestálé



sluneční světlo \Rightarrow hnědé láhve



Thiosíran: v neutr. nebo slabě kys. prostředí
oxidace na tetrathionan



- příliš kyselé prostředí $\Rightarrow S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons SO_3^{2-} + S^0$
disproporcionace
- alkalické prostředí \Rightarrow
$$S_2O_3^{2-} + 10 OH^- \rightleftharpoons 2 SO_4^{2-} + 5 H_2O + 8e^-$$

Indikace ekvivalenčního bodu

- Vodné roztoky jodu jsou zbarvené žlutě - málo výrazně
- I_2 + KI + škrobový maz \Rightarrow adsorpce I_3^- na škrob
 \Rightarrow modré zbarvení

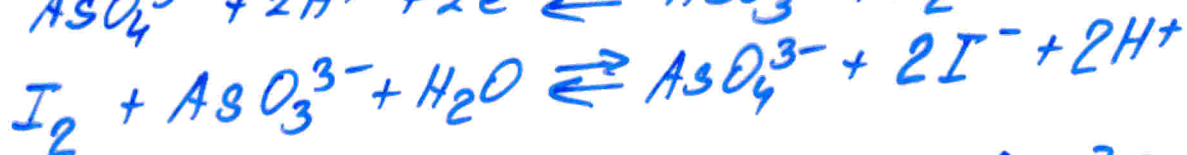
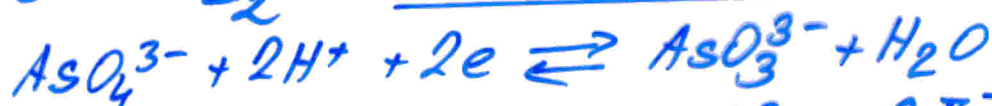
Činidla: roztok jodu 0,05M \approx 6,5g I_2 + 13,5g KI v 1l H_2O
o škrobu 4g/l + 10mg Hg I_2 (desinfekce)
 As_2O_3 - základní látka

1) Standardizace odměrného roztoku jodu.

As_2O_3 vysušit, 0,25g As_2O_3 + 5ml 2M NaOH \Rightarrow



zneutralizuje se na fft 5ml HCl, přidá se 1-2g
perného $NaHCO_3$, 1ml o škrobu a titrace 0,05M
o-cm I_2 do slabě modrého zbarvení



1 mol e \cong 1/4 mol As_2O_3 \cong 1/2 mol AsO_3^{3-}
1ml 0,05M oI \cong 0,05 mmol I \cong 0,025 mmol AsO_3^{3-}
 \cong 0,0125 mmol As_2O_3 \cong 2,47 mg As_2O_3

OxRed 4

Vliv pH na redukční potenciál arsenitan / arseničnan

$$E = 0,56 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[AsO_4^{3-}][H^+]^2}{[AsO_3^{3-}]} =$$

$$= 0,56 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[AsO_4^{3-}]}{[AsO_3^{3-}]} - 0,059 pH$$

$$E^0 = 0,54V I_2 / 2I^-$$

V silně kyselem prostředí je redukční potenciál As^{III}/As^V vyšší než redukční potenciál systému jód / jodid \Rightarrow probíhá oxidace jodidu arseničnanem.

V neutrálním roztoku má vyšší hodnotu red. pot. systému jód / jodid \Rightarrow oxiduje se As^{III} jodem. Aby oxidace As^{III} jodem probíhala kvantitativně, je třeba neutralizovat H^+ přidáním $NaHCO_3$

2) Standardizace odměrného roztoku thiosíranu
 0,05 M $\odot Na_2S_2O_3$, $M(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 248,18 g/mol$

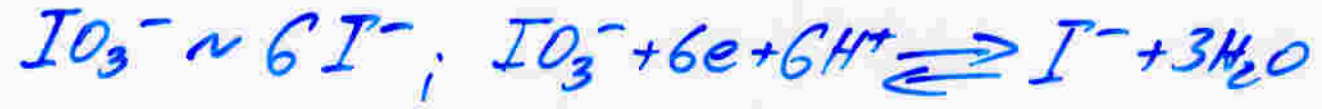
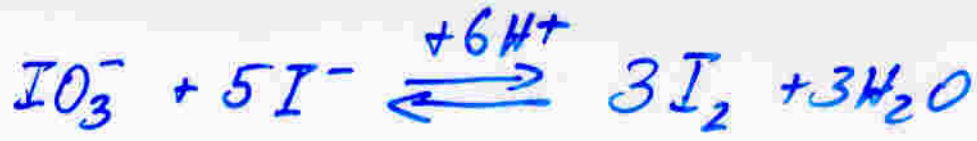
1 mol e \approx 1 mol $S_2O_3^{2-}$



Příprava: 12,5g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ + 0,1g $NaHCO_3 \Rightarrow$ Alkoholy + 1 ml $CHCl_3$ - baktericidní stabilizace

Standardizace na jodičnan: KIO_3 (214,01g/mol)

0,2g KIO_3 (1mmol) do 100ml H_2O , 20ml alikvot ob-
 titrační baňky \approx 0,05 M KIO_3 , přidá se 1g KI
 (nebo 10ml 10%-ního $\odot KI$) + 10ml HCl (2M)
 a titrace 0,05 M $Na_2S_2O_3$, pak škrob, odbarvení
 modře



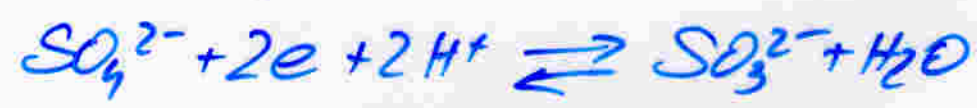
$$1 \text{ mole } e \cong \frac{1}{6} \text{ mol KIO}_3$$

$$1 \text{ ml } 0,05 \text{ M I} \cong 0,05 \text{ mmol I} \cong \frac{1}{6} (0,05) \text{ mmol IO}_3^- \cong 1,78 \text{ mg KIO}_3$$

3) Stanovení siričitanu

Zpětová titrace. Do roztoku jodu (odměrného) se přidá první vzorek obs. siričitan.

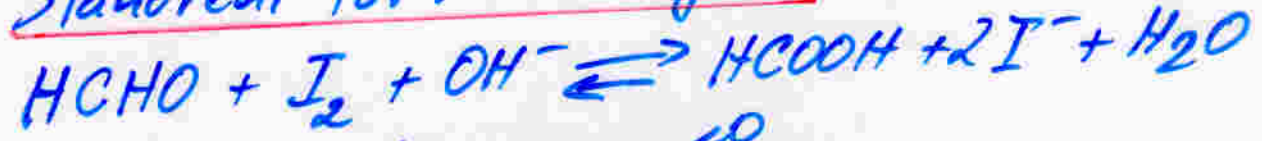
Hnědý roztok (vyloučený jód) se titruje po přidání škrobového mazu thiosíranem



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

$$1 \text{ ml } 0,05 \text{ M-I} \cong 0,05 \text{ mmol I} \cong 0,025 \text{ mmol SO}_3^{2-} \cong 0,025 \text{ mmol Na}_2\text{SO}_3 \cong 3,15 \text{ mg Na}_2\text{SO}_3 \cong 1,6 \text{ mg SO}_2$$

4) Stanovení formaldehydu (retitrace)



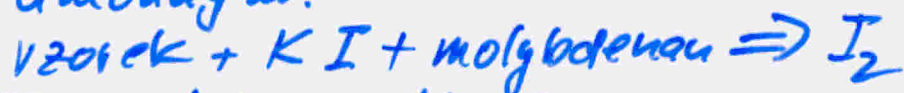
$$1 \text{ mole } e \cong \frac{1}{2} \text{ mol H-C(=O)-H}$$

$$1 \text{ ml } 0,05 \text{ M I} \cong 0,05 \text{ mmol I} \cong 0,025 \text{ mmol HCHO} \cong 0,15 \text{ mg}$$

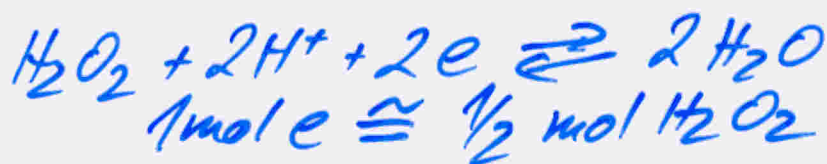
Nezreagovaný jód se titruje thiosíranem

5) Stanovení peroxidu vodíku

Peroxid vodíku s jodidem, katalýza molybdenanem amoniakem.



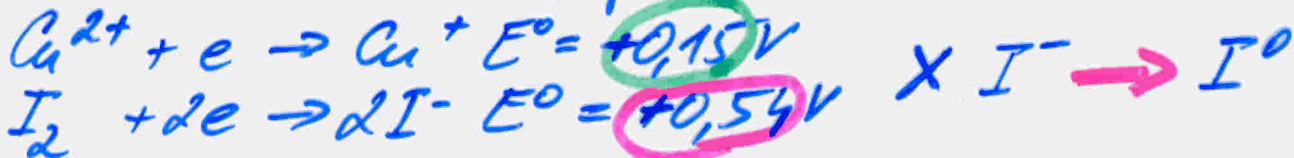
I_2 se titruje $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



$$1 \text{ mol e} \cong \frac{1}{2} \text{ mol H}_2\text{O}_2$$

$$1 \text{ ml } 0,05 \text{ M I} \cong 0,05 \text{ mmol I} \cong 0,025 \text{ mmol H}_2\text{O}_2 \cong 0,85 \text{ mg H}_2\text{O}_2$$

$$1 \text{ ml } 0,05 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cong 0,05 \text{ mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cong 0,05 \text{ mmol I} \\ \cong 0,025 \text{ mmol H}_2\text{O}_2 \cong 0,85 \text{ mg H}_2\text{O}_2$$

6) Stanovení mědi

1) Způsobeno změnou hodnoty redukčního potenciálu

tvorbou nerozpustného $\text{CuI} \Rightarrow$ zvýšení aktivity Cu^{2+} a také zvýšení hodnoty red. potenciálu až nad hodnotu I_2/I^-

2) zvýšená koncentrace I^- (posun doprava) snižuje hodnotu red. potenciálu I_2/I^-

$$1 \text{ mol e} \cong 1 \text{ mol Cu}^{2+}$$

Uvolněný jód se titruje thiosíranem