

8.

8.d. **Ověření Nernstovy-Petersovy rovnice redoxní elektrody Ce^{+4}/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 Ce^{+4} a Ce^{+3}) ustavuje redoxní potenciál, pro který platí Nernstova-Petersova rovnice:

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

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

Hodnota směrnice 0,059V závislosti (1.1.) je Nernstova směrnice redoxní elektrody. Vlastní měření redoxního potenciálu se provádí kombinovanou redoxní elektrodou, která obsahuje redoxní elektrodu a referenční elektrodu v jednom celku.



ÚKOL: Ověřte Nernstovu-Petersovu rovnici redoxního systému Ce^{+3}/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 $[Ce_{3+}]/[Ce_{4+}]$ v neznámém vzorku (např. v systému Bělousov-Žabotinský).



POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: Pt-redox elektroda, potenciometr pro měření napětí, elektromagnetická rotační míchačka, 2 kádinky (100 cm^3), dělené pipety na 25, 10 a 5 cm^3 . 10 odměrek (50 cm^3), uchovávací roztok pro redoxní elektrodu ($5 \cdot 10^{-2} \text{ M KCl}$ nebo nasycený KCl. Základní roztoky: 0,006M $Ce(SO_4)_2$ v 1,5 M H_2SO_4 ; 0,006M $Ce_2(SO_4)_3$ v 1,5 M H_2SO_4 .



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

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

MĚŘENÍ NEZNÁMÉHO ROZTOKU. Změříme E_{Redox} kombinované redoxní elektrody v systému s neznámým poměrem $[Ce_{3+}]/[Ce_{4+}]$. Nebo můžeme sledovat tento poměr v oscilačním systému Bělousov-Žabotinský.



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

koncentrace $[\text{Ce}^{+3}]/[\text{Ce}^{+4}]$ v neznámém vzorku, či při maximální a minimální hodnotě redox potenciálu v oscilačním systému Bělousov-Žabotinský.