

8. Aktivita iontů

8.a. Ověření Nernstovy rovnice pro redoxní systém Ce^{+3}/Ce^{+4}



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 rovnice:

$$E_{Redox} = E_{Ce^{+3}/Ce^{+4}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ce^{+3}}}{a_{Ce^{+4}}} \cong E_{Ce^{+3}/Ce^{+4}}^0 - 0,059 \log \frac{[Ce^{+3}]}{[Ce^{+4}]} \quad (8.1.)$$

V případě, že sledujeme redoxní potenciál roztoku obsahující pouze oxidačně redukční systém tvořený kationty Ce^{+3} a Ce^{+4} 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 $[Ce^{+3}]$ a $[Ce^{+4}]$. Ostatní symboly v rovnici mají obvyklý význam.

Hodnota směrnice 0,059V závislosti (8.1.) je Nernstova směrnice redoxní elektrody (porovnej s odezvou ISE) pro $T = 298K$. Vlastní měření redoxního potenciálu se provádí kombinovanou redoxní elektrodou, která obsahuje redoxní elektrodu a referenční elektrodu v jednom celku. Platí vztah $E_{Redox} = EMN + E_{ref}$, kde E_{ref} je konstantní potenciál referenční elektrody a EMN je elektromotorické napětí, které poskytuje kombinovaná elektroda.



ÚKOL: Ověřte Nernstovu rovnici pro redoxní systém Ce^{+3}/Ce^{+4} . Z lineární části závislosti (8.1.) 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 oscilujícím systému Bělousov-Žabotinský).



POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: Pt-redox elektroda, potenciometr, 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 ($5 \cdot 10^{-2} M$ KCl nebo nasycený KCl. Základní roztoky: $0,006 M$ $Ce(SO_4)_2$ v $1,5 M$ H_2SO_4 ; $0,006 M$ $Ce_2(SO_4)_3$ 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 $0,006 M$ Ce^{3+} . K tomuto roztoku Ce^{3+} odpipetujeme co nejpřesněji postupně přídavek 0,5; 2; 2,5; 20 a 25 ml roztoku $0,006 M$ 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 $0,006 M$ Ce^{3+} a každý měřený roztok: množství přidaného roztoku $0,006 M$ Ce^{4+} , celkový objem, koncentrace $[Ce^{+3}]$ a $[Ce^{+4}]$, hodnota $\log([Ce^{+3}]/[Ce^{+4}])$ a experimentální EMN. **Graf 1:** Závislost $EMV = E_{Redox} - E_{ref}$ na hodnotě $\log([Ce^{+3}]/[Ce^{+4}])$. **Dále:** experimentální hodnota Nernstovy

odezvy, poměr koncentrace $[Ce^{+3}]/[Ce^{+4}]$ v neznámém vzorku, nebo při maximální a minimální hodnotě EMN v oscilačním systému Bělousov-Žabotinský.