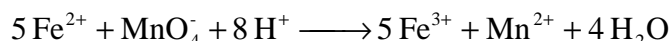


Návodý na laboratorní cvičení z analytické chemie

Název úlohy:	Určení formálních potenciálů redox systémů z průběhu potenciometrické titrační křivky
Úkol:	Z titrace železnaté soli manganistanem draselným při různých kyselostech roztoku, určete formální potenciály obou redox systémů.

Teoretický princip

Oxidace iontů Fe^{2+} ionty MnO_4^- v kyselém prostředí probíhá podle rovnice:



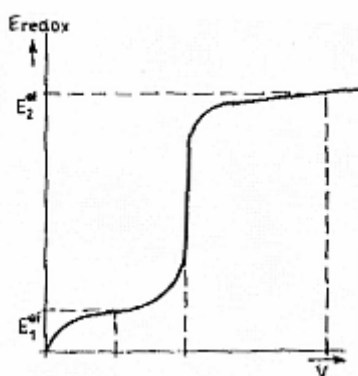
Před ekvivalencí je v roztoku přítomen redoxní systém $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ a potenciál platinové redox elektrody je dán rovnicí

$$E_1 = E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (1)$$

Bod na titrační křivce odpovídající polovině ekvivalence udává potenciál při poměru koncentrací $c(\text{Fe}^{2+}) : c(\text{Fe}^{3+}) = 1$ a je dán jednak standardním potenciálem E^0 systému $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ a jednak členem s aktivními koeficienty iontů $\gamma(\text{Fe}^{3+})$, $\gamma(\text{Fe}^{2+})$. Součet těchto dvou členů v rovnici (1) je tzv. formální potenciál daného systému E_1^{of} . Po ekvivalenci je v roztoku přítomen prakticky jen redox systém $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$. Potenciál platinové elektrody je pak dán rovnicí:

$$E_1 = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{\gamma_{\text{MnO}_4^-}}{\gamma_{\text{Mn}^{2+}}} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{c_{\text{MnO}_4^-}}{c_{\text{Mn}^{2+}}} - \frac{8RT}{5F} \cdot 2,303 \text{pH} \quad (2)$$

Poměr $c(\text{MnO}_4^-) : c(\text{Mn}^{2+})$ dosáhne hodnoty 1, když bude přidáno právě dvojnásobné množství manganistanu než je ekvivalentní. Pak bude třetí člen v rovnici (2) roven nule a



součet ostatních tří členů je formální potenciál systému $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ E_2^{of} . Je vidět, že tento formální potenciál závisí na pH. Kyselost roztoku se bude měnit přidávkem kyseliny sírové. Aby se nezměnily také aktivní koeficienty, provádí se všechna měření při stejném nadbytku indiferentního elektrolytu (K_2SO_4). Na obrázku je znázorněn průběh titrační křivky. Vynáší se potenciál platinové elektrody proti objemu odměrného roztoku KMnO_4 . Článek je sestaven z měrné platinové redox elektrody a z referenční elektrody kalomelové. Pro jeho napětí platí :

$$U = E_{\text{redox}} - E_{\text{kal}} \quad (3)$$

neboť v uvedeném případě je redox elektroda kladným pólem článku. Ze vztahu (3) snadno vypočteme E_{redox} . Potenciály kalomelové elektrody pro různé koncentrace KCl v závislosti na teplotě nalezneme v tabulkách (nasycená kalomelová elektroda má při 25 °C potenciál 0,242 V).

Postup práce

Připravte čerstvý 0,1 mol/l roztok síranu železnatoamonného (Mohrovy soli) rozpuštěním navážky v převařené vychladlé destilované. Odpipetujte vždy čtyři ml tohoto roztoku do kádinky se 100 ml 0,5 mol/l K_2SO_4 a přidejte pro jednotlivá měření 5 ml H_2SO_4 0,1 mol/l; 1 mol/l a koncentrované. Změřte pH všech roztoků. Kádinku umístíme na elektromagnetickou míchačku, do roztoku ponoříme elektrody, připojíme je k milivoltmetru a nastavíme ukazatel na stupnici na nulu. Z byřety o objemu 10 ml přidáváme 0,02 mol/l $KMnO_4$. Zpočátku můžeme přidávat po 0,5ml, v okolí ekvivalence po 0,2 až ,1 ml. Po každém přidavku zaznamenáváme elektromotorické napětí článku. Titrujeme nejméně po dvojnásobku ekvivalence. Naměřené hodnoty zapisujeme do tabulky, sestrojíme tři titrační křivky a určíme z nich příslušné formální potenciály. Sestrojíte i derivační křivky, které udávají závislost změny potenciálu ΔE se změnou ΔV na celkovém objemu V titračního činidla ($\Delta E/\Delta V$ na V).

$\frac{V}{ml}$	$\frac{U}{mV}$	$\frac{E_{redox}}{mV}$	$\frac{\Delta E}{mV}$	$\frac{\Delta V}{ml}$	$\frac{\Delta E / \Delta V}{mV / ml}$
----------------	----------------	------------------------	-----------------------	-----------------------	---------------------------------------