

Elektrogravimetrija in kulometrija

Pri elektrogravimetriji/kulometriji na elektrodah potekajo reakcije.

Merimo maso izločene kovine ali množino pretečenega naboja.

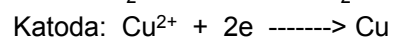
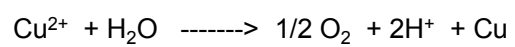
Meritve lahko izvedemo pri konstantnem toku ali konstantni napetosti členu, oziroma pri konstantnem potencialu delovne elektrode.

Elektrogravimetrija in kulometrija

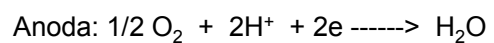
Pri potenciometriji merimo napetost členu in z uporabo Nernstove enačbe izračunamo koncentracijo.

Pri elektrogravimetriji (kulometriji) priključimo na elektrokemijski člen napetost in pustimo, da reakcija steče. Pri tem na elektrodah potekajo reakcije. Merimo maso izločene kovine ali množino pretečenega naboja

Elektroliza: izločanje bakra

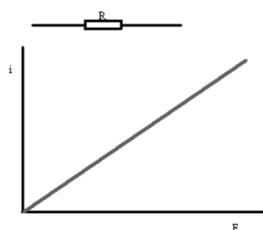


$$E^\circ = 0,34 \text{ V}$$

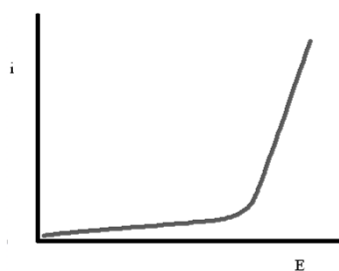


$$E^\circ = 1,23 \text{ V}$$

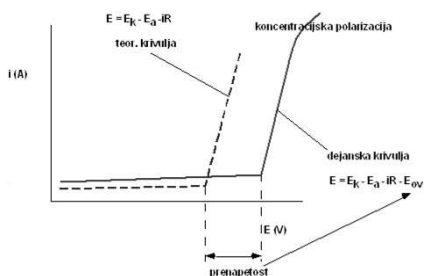
Ohmov zakon



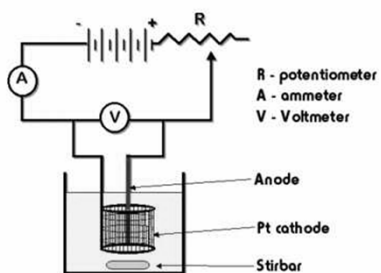
Tokovno-napetostna krivulja (elektroliza)



Elektroliza: tokovno-napetostna krivulja



Elektroliza-aparatura



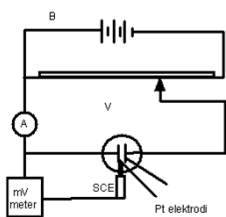
Elektroliza-izločanje bakra



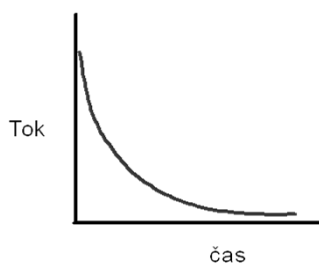
Elektroliza s kontroliranim potencialom

Pri elektolizi s kontroliranim potencialom z referenčno elektrodo kontroliramo potencial "delovne" elektrode

Elektroliza: kontrolirani potencial - shema



Elektroliza: Kontrolirani potencial: Odvisnost toka od časa



Elektroliza s kontroliranim potencialom; ločevanje ionov

- Ali lahko ločimo Pb^{2+} od Cu^{2+} z izločanjem na elektrodi iz njunih 0,1 M raztopin?

$$E^\circ_{\text{Cu}} = 0,337 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Pb}} = -0,126 \text{ V}$$

Kulometrija:

- enota za naboj- elektrenino: A.s, Cb Coulomb -(kulon)
- 96500 As ustreza naboju 1 mola elektronov

- a) Direktna kulometrija

$E = \text{konst.}$

Merimo množino elektrenine, ki jo potrebujemo, da izvedemo specifično reakcijo

(kontroliran potencial)

$$Q = \int_0^t i dt$$

- b) Kulometrične titracije

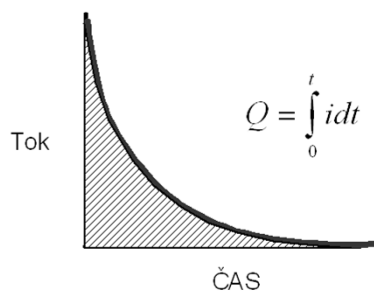
$i = \text{konst.}$

$$Q = I \cdot t$$

Elektrokemijsko generiramo reagent. Potrebna je določitev končne točke titracije.

Merimo čas!

Direktna kulometrija



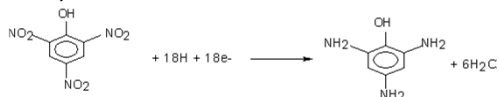
Kulometrija: primeri (i)

E = konst. (kulometrija)

Primer a)



Primer b)



Kulometrična titracija

i = konst. , merimo čas

Q= i.t

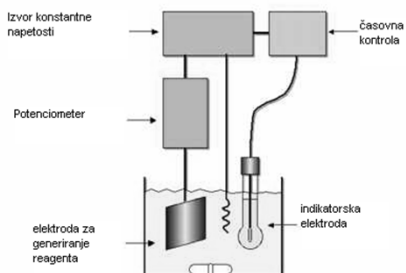
Nastanek reagenta:

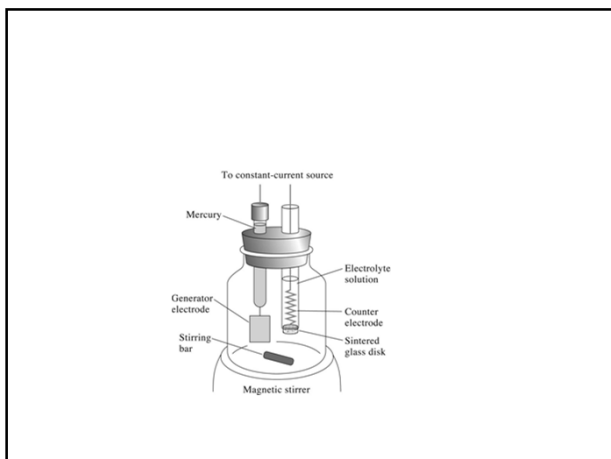


Reakcija:



Indirektna kulometrija/ kulometrične titracije





VOLTAMETRIJA

VOLTAMETRIJA

A.) Priloga voltmetrije z ostalimi elektroanaliznimi metodami

Voltmetrija: elektrokemijske metode, pri katerih dobimo informacijo o analitu z merjenjem toka (i) v odvisnosti od potenciala (tokovno-napetostna krivulja)

Instrumentacija – Tri elektrode v raztopini z analitom

Delovna elektroda: mikroelektroda, katere potencial se s časom spreminja

Referenčna elektroda : potencial je konstanten (Ag/AgCl elektroda ali kalomelova elektroda)

Protielektroda: Hg ali Pt, ki zaključuje tokovni krog

Osnovni elektrolit: presežek nereaktivnega elektrolita, ki prevaja tok

S časom linearno povečujemo potencial

2.) *Primerjava elektrokemijskih metod:*

a) Potencimetrija: merimo napetost člana, pri čemer tok ne teče

Voltametrij: merimo tok v odvisnosti od potenciala

b) Kulometrija: pri reakciji zreagira ves analit (reakcijo izvedemo pri konstantnem toku ali potencialu)

voltametrij – pri meritvi zreagira le manjši delež analita

3.) Voltametrij 1922 (Jaroslav Heyrovsky) (polarografija)

B.) Teorija voltametrije

1.) Na delovni elektrodi uravnavamo potencial, ki vzpostavi razmerje med oksidirano in reducirano obliko analita (Nernstova enačba!)

$$E_{\text{electrode}} = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{(a_R)^m (a_S)^p \dots}{(a_O)^n (a_C)^q \dots}$$

- Reakcija poteka na površini elektrode

$$\text{Fe}^{2+}(\text{s}) + e^{-}(\text{m}) \xrightarrow{-x_e} \text{Fe}^{3+}(\text{s})$$

Potencial na elektrodi

S tokom merimo delež analita, ki prispe do elektrodne površine

Možosti:

Raztopino mešamo – hidrodinamska voltametrij

Raztopina miruje – polarografija (živosrebrna kapalna elektroda)

Mehanizmi transporta analita k elektrodi:

- (i) *migracija* – (elektrostatski privlaki zaradi naboja ionov in elektrode)
- (ii) *konvekcija* – (mešanje)
- (iii) *difuzija* – (gibanje delcev zaradi koncentracijskega gradienta)

Voltametrija

- Selektivnost reakcije analita na delovni elektrodi določa potencial delovne elektrode
 - Elektroaktivne zvrsti v vzorcu potujejo k elektrodi, kjer poteče redoks reakcija polčlena.
 - Druga reakcija poteče na protielektrodi
 - Tok je odvisen od elektroaktivne zvrsti, ki sodeluje v reakciji

$$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Pb} \quad E^{\circ} = -0.13 \text{ V vs. NHE}$$

$$\text{K}^+ + e^- \longrightarrow \text{K} \quad E^{\circ} = -2.93 \text{ V vs. NHE}$$

$$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}$$

-1.0 V vs SCE

Koncentracijski gradient med okolico elektrode in raztopino

K⁺Pb²⁺ potujejo k elektrodi zaradi difuzije Pb²⁺

Plast K⁺ ob elektrodi preprečuje migracijo Pb²⁺ zaradi elektrostatskih interakcij

Na elektrodni površini: $M_{ox} + e^- \rightleftharpoons M_{red}$

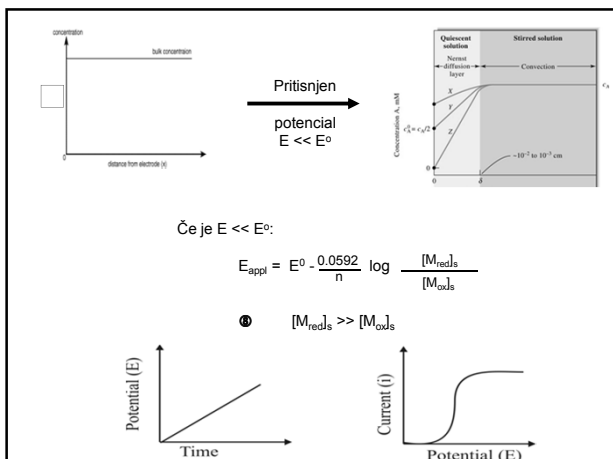
$E_{appi} = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[M_{red}]_s}{[M_{ox}]_s}$
Na elektrodni površini

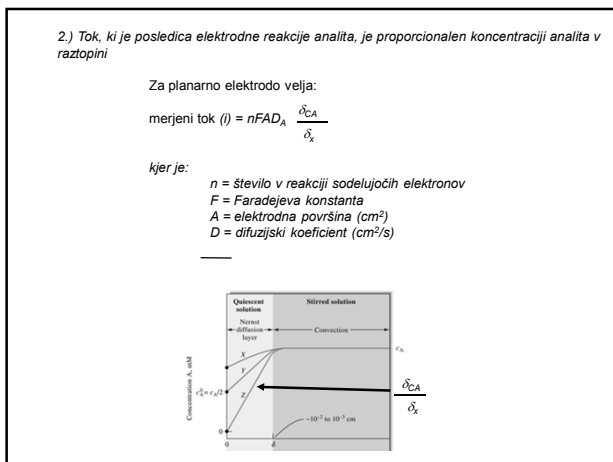
Pritisnjen potencial

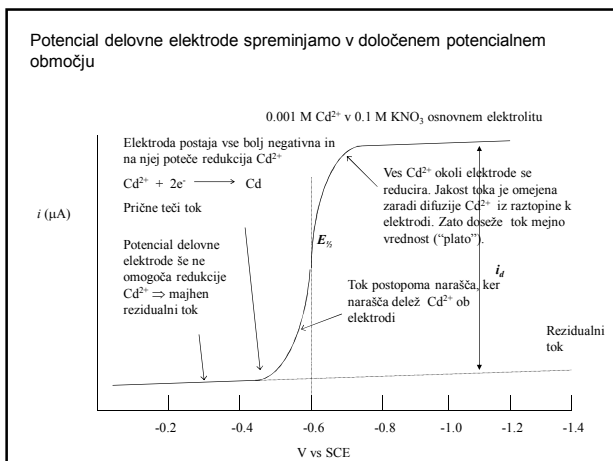
Če je $E_{appi} = E^{\circ}$:

$$0 = \frac{0.0592}{n} \log \frac{[M_{red}]_s}{[M_{ox}]_s}$$

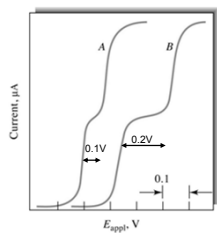
• $[M_{ox}]_s = [M_{red}]_s$



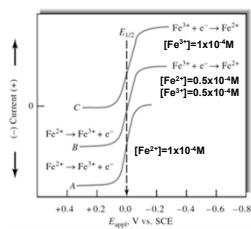




4.) Voltamogram mešanice

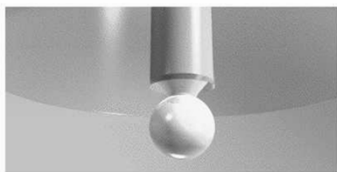


Dve ali več spojin lahko ločimo če je razlika njihovih polvalnih potencialov dovolj velika.

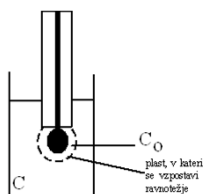


Prilžne koncentracije povzročajo pri enakem potencialu različen tok.

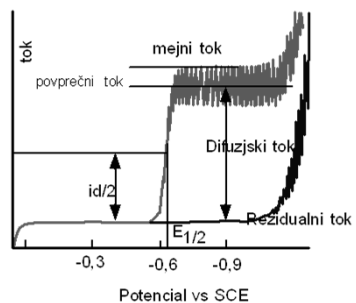
Živosrebrna kapalna elektroda



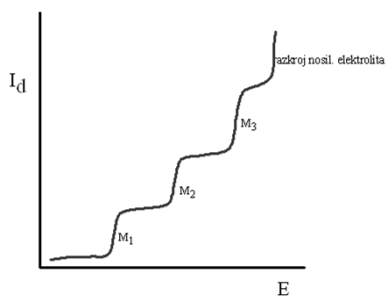
Polarografija-živosrebrna kapalna elektroda



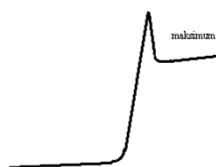
Živosrebrna elektroda



Polarogram (več depolarizatorjev v raztopini)



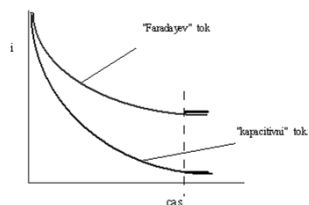
Polarogram- pojav maksimov



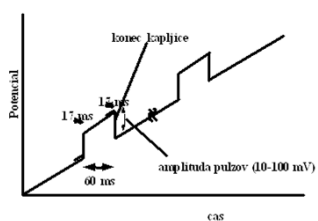
Polarografska celica



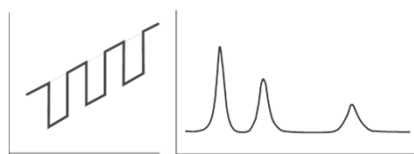
Tokovi pri polarografiji



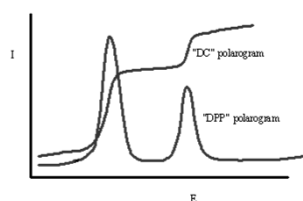
Pulzna polarografija-časovna sprememba napetosti na delovni elektrodi

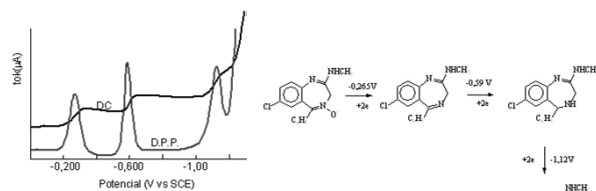


Pulzna polarografija

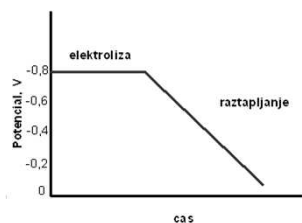


Pulzna polarografija

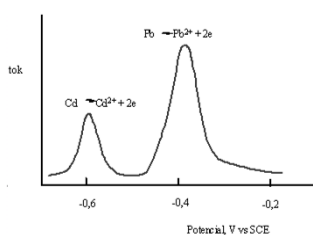




“Stripping” voltametrija



Anodna “stripping” voltametrija





Amperometrične titracije

A) ena indikatorska elektroda

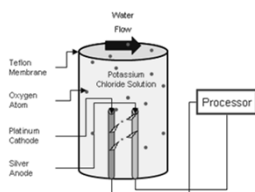
Primer: titracija Pb^{2+} s SO_4^{2-}

B) dve indikatorski elektrodi (biamperometrična titracija)

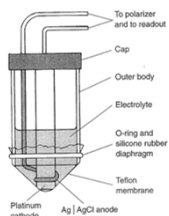
Primer: določevanje vode s KFR

Voltametrični senzorji

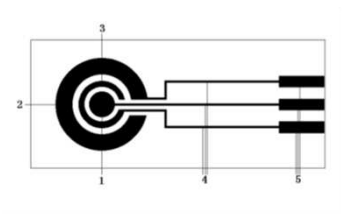
Določevanje kisika v raztopinah (Clarkova elektroda)

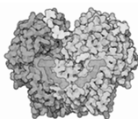
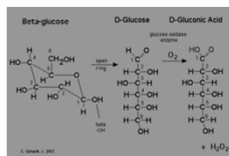
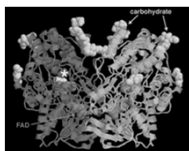
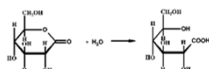
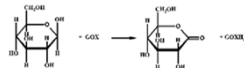


“Clark”-ova elektroda



Amperometrični senzor





“Elektronski nos”

