POTENCIOMETRIJA

Elektrode

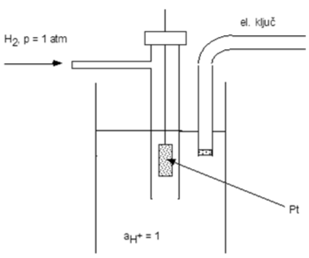
Referenčne elektrode
Indikatorske elektrode

Referenčne elektrode

Standardna vodikova elektroda
Shema:
Pt/H_2(1 atm), 1M (aktivnost) H^+//
E^o = 0,00000 V
Vsi standardni elektrodni potenciali so podani glede na standardno vodikovo elektrodo (SHE)- osnovna

Referenčne elektrode

Standardna vodikova elektroda



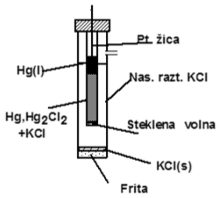
Kalomelova elektroda

Kalomelova elektroda
$Hg/Hg_2Cl_{2(nas)}$, KCl//

KCl vzdržuje stalno ionsko moč

Reakcija:
$Hg_2Cl_2(s) + 2e \longrightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-$

Shema kalomelove elektrode



Kalomelova elektroda

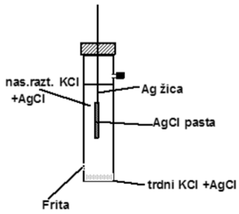
Kalomelova elektroda: Lahko uporabimo različno koncentracijo KCl!
0,1M: najmanj občutljiva na spremembe temperature
Nasičena kalomelova elektroda (SCE): enostavna za izdelavo in vzdrževanje
Potencial SCE:
E= 0,244 V

Potencial vs SCE

Če podajamo potencial proti nasičeni kalomelovi elektrodi, moramo upoštevati njen potencial (0,244 V).
Primeri:

	E^0_{SHE}	E^o_{SCE}
Ag^+ e^- =Ag	0,800	0,556
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,763	-1,007

Ag/AgCl referenčna elektroda



Indikatorske elektrode

Kovinske indikatorske elektrode
Membranske indikatorske elektrode
Inertne elektrode

Elektroda 1. reda

je kovinska elektroda (Ag, Cu, Hg, Cd, Pb), ki je v stiku z elektrolitom, katerega sestavni del so ioni te kovine

Primer: Ag/Ag^+

$Ag^+ + e \Longleftrightarrow Ag$ $E^o Ag^+/Ag = +0.799$ V

$$E = E^0_{Ag/Ag^+} - 0{,}059 \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

Elektroda 2. reda

kovinska elektroda, ki je v stiku z
anionom, ki tvori s kationom kovine težko topno sol.
Potencial elektrode je odvisen od
aktivnosti aniona.

$AgCl(s) + e <======> Ag(s) + Cl^-$

Elektroda 2. reda

$$E = E^o_{Ag/Ag+} + 0,059(\log Ksp - \log[Cl^-]) = 0,222V - 0,0059 \log[Cl^-]$$

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]}$$

$$E = E^o_{Ag^+/Ag} - 0,059 \log \frac{[Cl^-]}{K_{sp}}$$

Elektroda 3. reda

Hg elektrodo lahko uporabimo za določevanje EDTA (Y^{4}-) (elektroda 2.reda)

$HgY^{2-} + 2e <=====> Hg + Y^{4-}$

$$E = E^o_{HgY^{2-}/Hg} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[Y^{4-}]}{[HgY^{2-}]}$$

Elektroda 3. reda

HgY^{2-}je zelo stabilen, zato je njegova koncentracija praktično konstantna, potencial zavisi le od $[Y^{4-}]$.
Elektrodo pa lahko uporabimo tudi za določevanje koncentracije kationov, ki tvorijo z EDTA manj stabilne komplekse kot Hg.

Elektroda 3. reda

$Ca^{2+} + Y^{4-} \Longleftrightarrow CaY^{2-}$

$Hg^{2+} + Y^{4-} \Longleftrightarrow HgY^{2-}$

$$K_{CaY^{2-}} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y^{4-}]}$$

$$[Y^{4-}] = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]K_{CaY^{2-}}}$$

Elektroda 3. reda

$$E = E^{o}_{HgY^{2-}/Hg} - \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[CaY^{2-}]}{[HgY^{2-}][Ca^{2+}]K_{CaY^{2-}}}$$

Elektroda 3. reda

$$E = E^{o}_{HgY^{2-}/Hg} - \frac{0,059}{2}\log\frac{[CaY^{2-}]}{[HgY^{2-}][Ca^{2+}]K_{CaY^{2-}}}$$

Če je Ca^{2+} v presežku, sta $[CaY^{2-}]$ in $[HgY^{2-}]$ praktično konstantni, potencial zavisi le od $[Ca^{2+}]$ (elektroda 3.reda).

$$E_{Hg} = K' - \frac{0,059}{2}\log\frac{1}{[Ca^{2+}]}$$

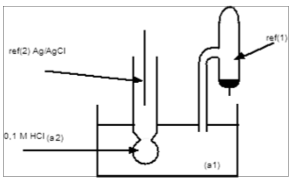
Inertne elektrode

Če sta oksidirana in reducirana oblika določane zvrsti topni, uporabljamo za oksidacijsko redukcijske reakcije kot indikatorsko elektrodo kvinsko žico iz inertne kovine (zlato, platina). Potencial, ki ga kaže elektroda, je odvisen od razmerja med reducirano in oksidirano obliko.

Membranske elektrode

Tekočinske membranske elektrode

Steklena elektroda za merjenje pH pH

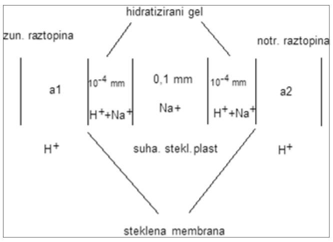


Steklena elektroda

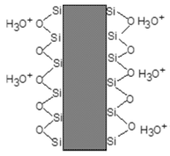
Steklena membrana:

22% Na_2O, 6% CaO, 72% SiO_2

Steklena elektroda-shema



Steklena elektroda



$H^+_{razt.} + Na^+_{gel-} <===> Na^+_{razt.} + H^+_{gel-}$

$E = E_1 - E_2 = 0,059 \log a_1/a_2$

a_2 = konst

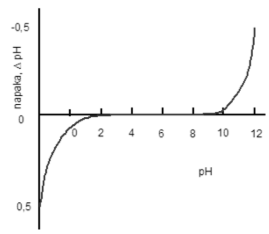
Enačba steklene elektrode:

$E = K + 0.059 \log a_1 = K - 0.059\ pH$

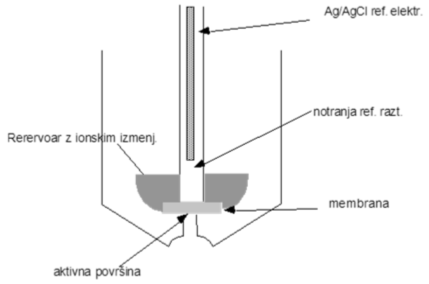
Steklena elektroda - napake

- Alkalna napaka:
- Elektroda ne reagira samo na H_3O^+ ione, temveč tudi na K^+ in Na^+, kar je kritično, ko je: $[K^+]>[H_3O^+]$ (značilno za zelo alkalne raztopine!)
- Kislinska napaka: V zelo kislih raztopinah elektroda ne daje pravilnega odnosa med pH in potencialom! Vzrok ni preučen (slika!)

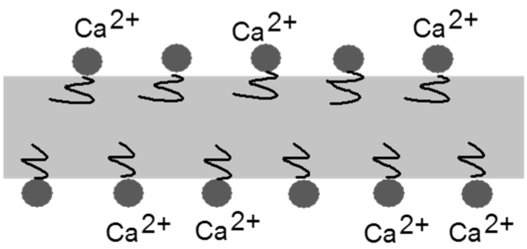
Steklena elektroda - napake



Tekočinska ionoselektivna elektroda



Tekočinska membrana

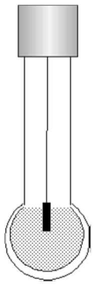


Encimske elektrode

Primer: stekleno elektrodo prevlečemo z gelom, ki je impregniran z encimom ureazo

Delovanje:
Urea prodira v gel, kjer jo ureaza spremeni v amonijev ion, ki vpliva na pH

Encimska elektroda



Ionoselektivne elektrode

Komercialne ionoselektivne elektrode za Cd^{2+}, Cu^{2+}, CN^-, F^-, Pb^{2+}, Ag^+, S^{2-}, Na^+, SCN^-.

Elektrode: NH_3, NH_4^+, SO_2, H_2SO_3, SO_3^{2-}, NO_2^-, NO_2, S^{2-}, H_2S, CN^-, HCN, F^-, HF itd.

Trdne ionoselektivne elektrode

Fluoridna ionoselektivna elektroda

Membrana je iz monokristala LaF_3, ki je zaradi večje prevodnosti dopiran z Eu(II) ali drugimi elementi iz skupine redkih zemelj.

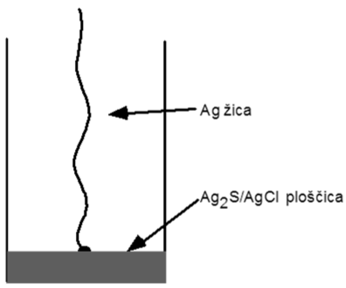
Elektroda ima 1000 krat večjo občutljivost za F^- kot za ostale anione.

$$E = K - 0{,}059.\log a_{F^-}$$

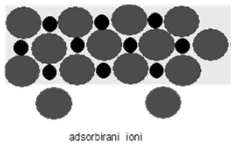
Trdne ionoselektivne elektrode

- Ostale trdne ionoselektivne elektrode temeljijo na adsorpciji primarnih ionov
- Npr. Cl^- elektroda

Trdne membrane



Primarna adsorpcija



Potenciometrija

Odvisnost potenciala od koncentracije zvrsti lahko uporabimo za določevanje koncentracij

Potenciometrične metode.

Najpreprostejši primer:

Kovinsko žico pomočimo v raztopino njenih ionov

$Ag^{+} + e = Ag$

$Cu^{2+} + 2e = Cu$

$Zn^{2+} + 2e = Zn$

Primer:

Srebrovo žico pomočimo v raztopino srebrovih ionov. Izmerjeni potencial je 0,692 V. Izračunajte koncentracijo Ag+ v raztopini!

$Ag^{+} + e^{-} = Ag$ $E^{o} = 0,800$ V

$E = E^{o} – 0,0592/1 \log 1/[Ag^{+}]$

$0,692 = 0,8000 + 0,0592 \log [Ag^{+}]$

$\log [Ag^{+}] = -1,08/0,0592$

$[Ag^{+}] = 1x10^{-2}M$

Direktna potenciometrija

$E = E_{ref} - E_{ind} + E_{j}$

$$E_{ind} = K + \frac{0,059}{n}\log a_1$$

$$pM = -\log a_1 = \frac{(E-(E_{ref}+E_j-K)}{0,059} = \frac{E-K'}{0,059}$$

K' moramo določiti eksperimentalno s standardnimi raztopinami.

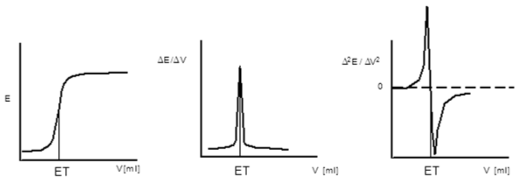
Potenciometrične titracije

Potenciometrične titracije

Merimo potencial po vsakem dodatku titrne raztopine. V začetku titracije so dodatki lahko veliki, v bližini ekvivalentne točke manjši I enaki, titriramo preko ekvivalentne točke.

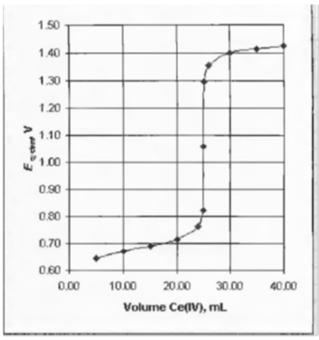
Končno točko titracije določimo grafično, računsko (prvi odvod, drugi odvod) ali s titracijo do določenega potenciala (avtomatski titratorji).

Potenciometrične titracije

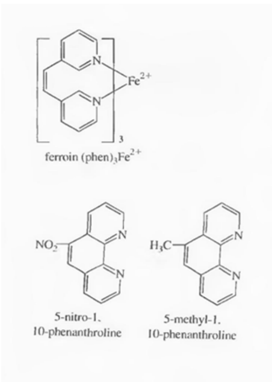


Oksidacijsko redukcijske titracije

- Primer (I):
- Fe^{2+} titriramo z raztopino Ce^{4+} (oksidant, titrirni reagent)
- Reakcija:
- $Fe^{2+} + Ce^{4+}$ ⇐=⇒ $Fe^{3+} + Ce^{3+}$
- Titracijska krivulja:
- $E^{o}_{Fe} = 0{,}771$ V $E^{o}_{Ce} = 1{,}44$ V



Redoks indikatorji



Oksidacijsko redukcijske titracije PRIMERI

- Uporaba reducentov:
- Fe(II)
- Na tiosulfat
- $2S_2O_3^{2-}$ ----→ $S_4O_6^{2-}$ $+2e^-$

(v povezavi z jodom!)

OCl^- + 2 I^- --→ Cl^- + I_2 + H_2O

I_2 + $S_2O_3^{2-}$ $2I^-$ + $S_4O_6^{2-}$

Oksidacijsko redukcijske titracije PRIMERI

- Uporaba oksidantov:
- $KMnO_4$
- Cr_2O_7
- Jod (določevanje močnih reducentov – As Sb, H_2S, askorbinska kislina, SO_2…)
- $KBrO_3$

- Primer (II)
- Titracija Fe^{2+} s MnO_4^-
- Reakcija:
- $5Fe^{2+} + 8H^+ + MnO_4^- \leftrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$
- Titracijska krivulja
- $E^0_{Mn} = 1{,}51\ V$ $E^o_{Fe} = 0{,}771\ V$

Oksidacijsko redukcijske titracije

- Pomožni reduceni: Zn(Hg) – Jones
- Pomožni oksidani: $NaBiO_3$(netopen)-
- Amonijev peroksidisulfat ($S_2O_8^{2-}$)

presežek odstranimo s segrevanjem

$2S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow 4SO_4^{2-} + O_2 + 4H^+$

- Vodikov peroksid (H_2O_2)

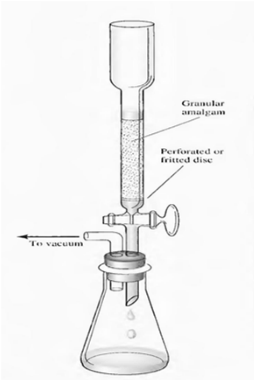


Figure 20-1 A Jones reductor.

Askorbinska kislina (titracija z jodom)