

Elektrogravimetrija in kulometrija

Pri elektrogravimetriji/kulometriji na elektrodah potekajo reakcije. Merimo maso izločene kovine ali množino pretečenega naboja.

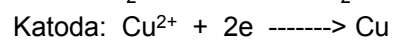
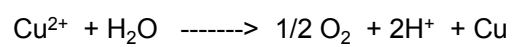
Meritve lahko izvedemo pri konstantnem toku ali konstantni napetosti členu, oziroma pri konstantnem potencialu delovne elektrode.

Elektrogravimetrija in kulometrija

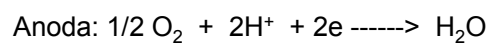
Pri potenciometriji merimo napetost členu in z uporabo Nernstove enačbe izračunamo koncentracijo.

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

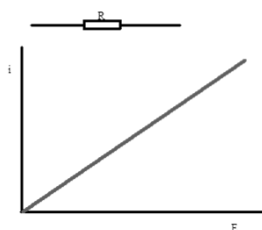


$$E^\circ = 0,34 \text{ V}$$

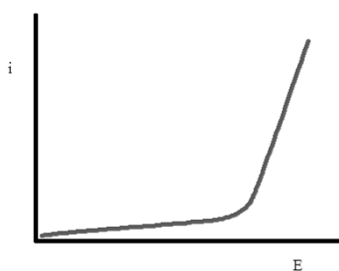


$$E^\circ = 1,23 \text{ V}$$

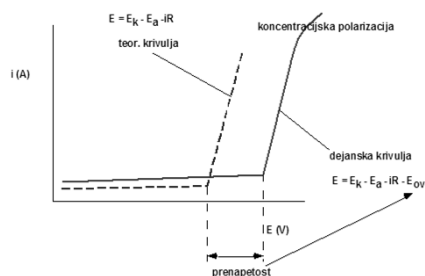
Ohmov zakon



Tokovno-napetostna krivulja (elektroliza)



Elektroliza: tokovno-napetostna krivulja



- Napetost
- $E = E_{cl} + iR$ iR Padec napetosti

$$E_{cl} = E_{rav} + \text{prenapetost}$$

Prenapetost: dodatni potencial, ki ga moramo dodati, da steče reakcija

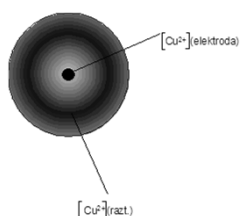
Polarizacija člana: Člen je polariziran, če je njegova napetost drugačna od tiste, ki jo definiramo z Nernstovo enačbo (Ravnotežna napetost)

Koncentracijska polarizacija

Povzročajo jo razlika med koncentracijo reaktanta ob elektrodi in v raztopini.

Koncentracijske polarizacije ne moremo izključiti. Lahko jo zmanjšamo (mešanje, segrevanje...)

Koncentracijska polarizacija



Koncentracijska polarizacija

Primer:

$$[\text{Cu}^{2+}]_{(\text{razt})} = 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{(\text{elektroda})} = 10^{-4} \text{ M}$$

$$E_{\text{razt}} = 0,337 + 0,059/2 \log(10^{-2}) = 0,278$$

$$E_{\text{el.}} = 0,337 + 0,059/2 \log(10^{-4}) = 0,219$$

$$\text{Konc. prenapetost: } E_{\text{el.}} - E_{\text{razt}} = -0,059$$

Vpliv gostote toka na reakcijo:

Majhna gostota toka:

počasnejša reakcija, plast izločene kovine je homogena

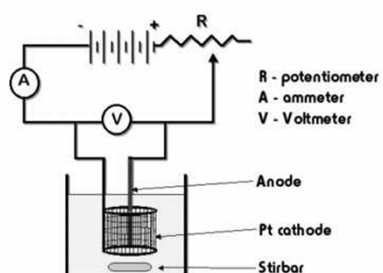
Pri manjši gostoti toka povečamo učinkovitost reakcije s povečanjem površine elektrode.

Aktivacijska prenapetost

Da steče tok, moramo navadno priključiti še dodatno napetost (aktivacijska prenapetost).

- Za izločanje kovin je značilna majhna prenapetost, pri ireverzibilnih reakcijah (n.pr. izločanje plinov) pa je lahko prenapetost tudi do 0,5 V

Eletroliza-aparatura



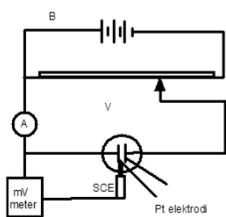
Elektroliza-izločanje bakra



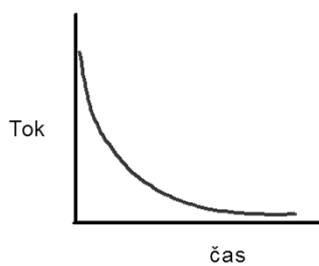
Elektroliza s kontroliranim potencialom

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- elektenino:As, 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

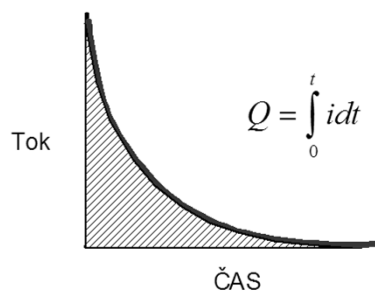
$i = \text{konst.}$

$$Q = I \cdot t$$

Elektrokemjsko generiramo reagent. Potrebna je določitev končne točke titracije.

Merimo čas!

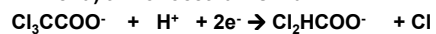
Direktna kulometrija



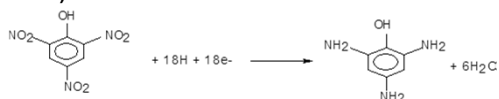
Kulometrija: primeri (i)

E = konst. (kulometrija)

Primer a) triklor očetna kislina



Primer b) trinitrofenol



Kulometrična titracija

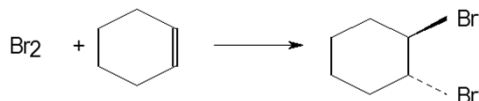
i = konst. , merimo čas

Q= i.t

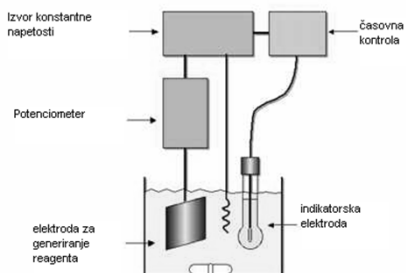
Nastanek reagenta:



Reakcija:

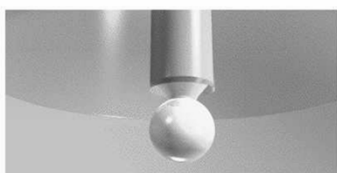


Indirektna kulometrija/ kulometrične titracije

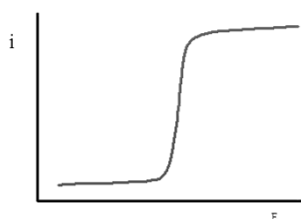


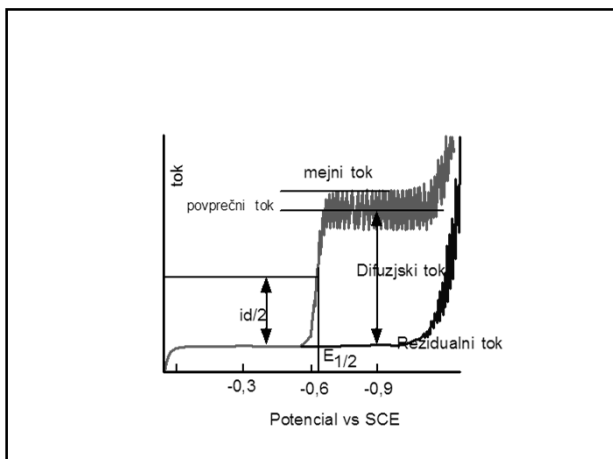
VOLTAMETRIJA

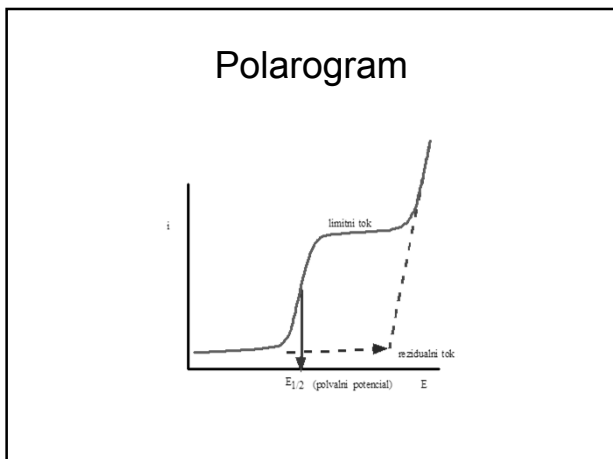
Živosrebrna kapalna elektroda

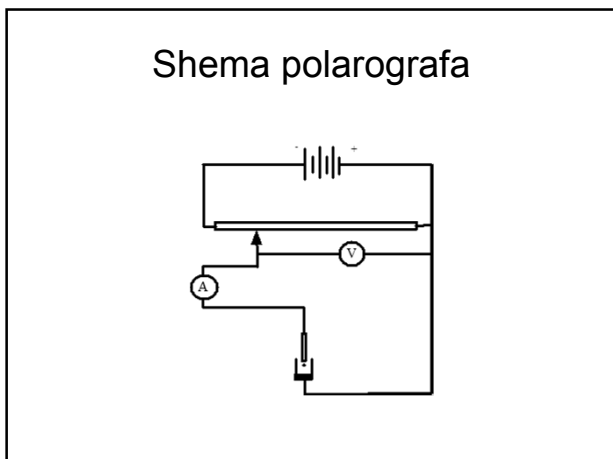


Tokovno-napetostna krivulja- Polarografija

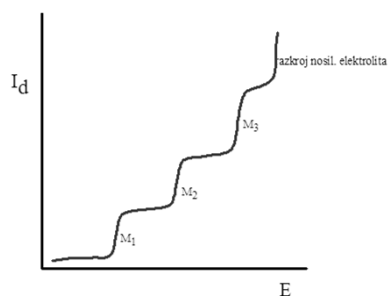




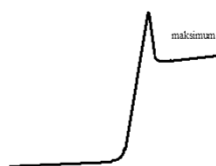




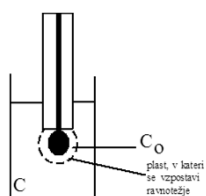
Polarogram (več depolarizatorjev v raztopini)



Polarogram- pojav maksimov



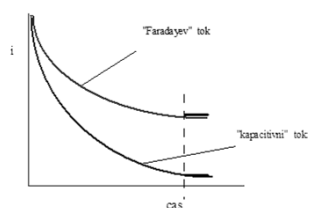
Polarografija-živosrebrna kapalna elektroda



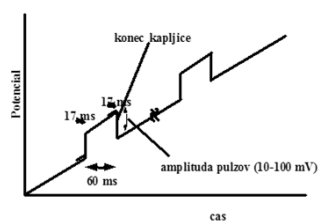
Polarografska celica



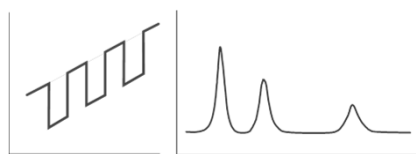
Tokovi pri polarografiji



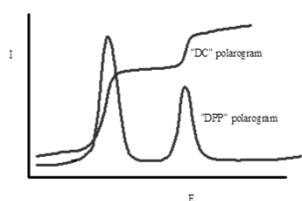
Pulzna polarografija-časovna sprememba napetosti na delovni elektrodi

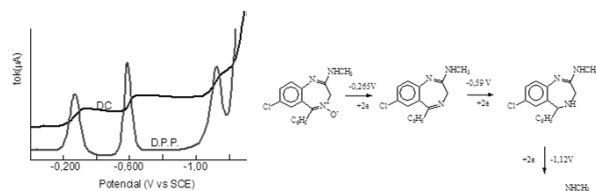


Pulzna polarografija

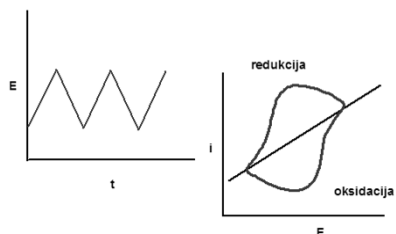


Pulzna polarografija

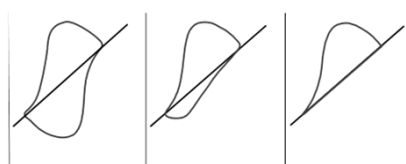




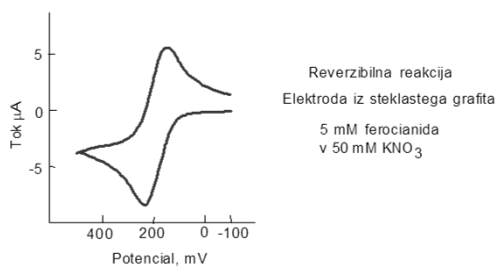
Ciklična voltometrija



Ciklična voltometrija



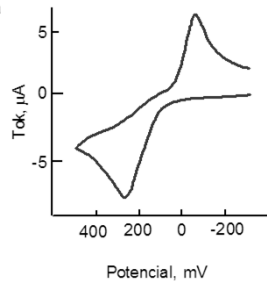
Ciklična voltometrija



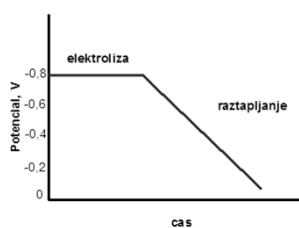
Ciklična voltometrija

Kvazireverzibilna reakcija

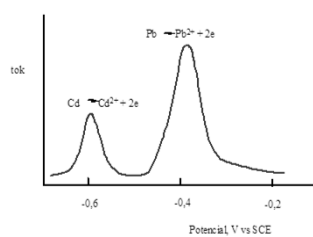
1 mM hidrokinon
v fosfatnem pufru, pH 7



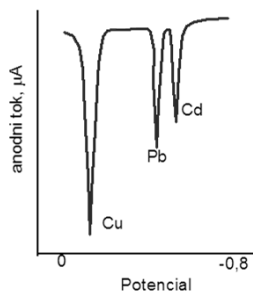
“Stripping” voltometrija



Anodna “stripping” voltometrija



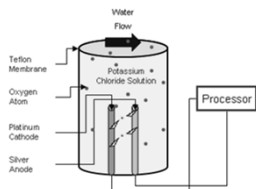
Voltamogram



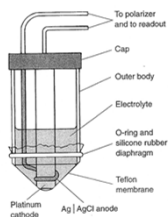


Voltametrični senzorji

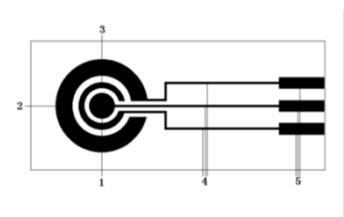
Določevanje kisika v raztopinah (Clarkova elektroda)

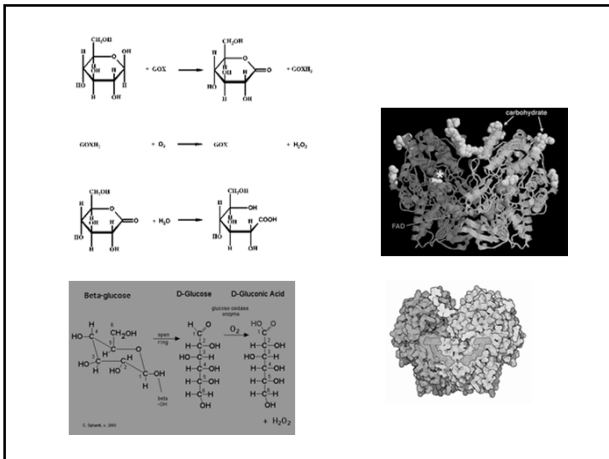


“Clark”-ova elektroda

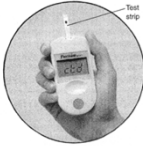


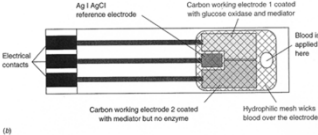
Amperometrični senzor

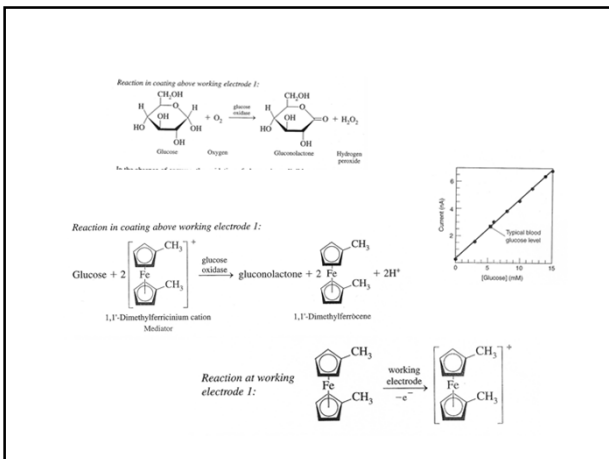




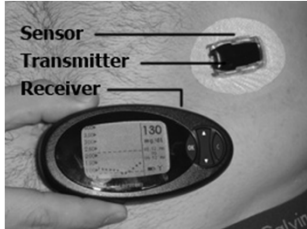
Merilnik glukoze

(a) 

(b) 



Brezžični senzorji



“Elektronski nos”

