

POTENCIOMETRIJA

Elektrode

Referenčne elektrode
Indikatorske elektrode

Referenčne elektrode

Standardna vodikova elektroda

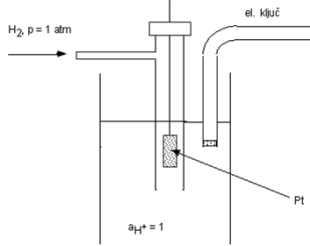
Shema:

Pt/H₂(1 atm), 1M (aktivnost) H⁺//

E° = 0,00000 V

Vsi standardni elektrodni potenciali so podani
glede na standardno vodikovo elektrodo
(SHE)- osnovna

Standardna vodikova elektroda



Kalomelova elektroda

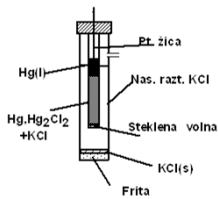
Kalomelova elektroda
 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{nas}), \text{KCl}/\text{}$

KCl vzdržuje stalno ionsko moč

Reakcija:



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:
 $E = 0,244 \text{ V}$

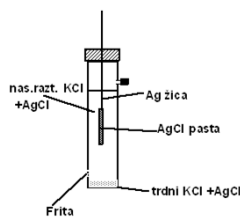
Potencial vs SCE

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

Primeri:

	E°_{SHE}	E°_{SCE}
$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0,800	0,556
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-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⁺

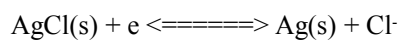


$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - 0,059 \log \left[\frac{1}{[\text{Ag}^+]} \right]$$

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.



Elektroda 2. reda

$$E = E_{Ag^+/Ag}^{\circ} + 0,059(\log K_{sp} - \log[Cl^-]) = 0,222V - 0,0059 \log[Cl^-]$$

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

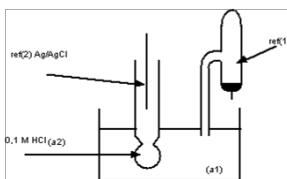
$$E = E_{Ag^+/Ag}^{\circ} - 0,059 \log \frac{[Cl^-]}{K_{sp}}$$

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

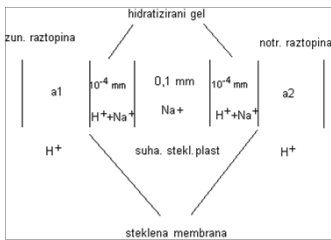


Steklena elektroda

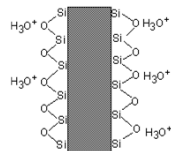
Steklena membrana:

22% Na₂O, 6% CaO, 72% SiO₂

Steklena elektroda-shema



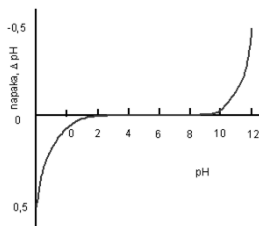
Steklena elektroda



Steklena elektroda - napake

- Alkalna napaka:
- Elektroda ne reagira samo na H_3O^+ ione, temveč tudi na K^+ in Na^+ , kar je kritično, ko je: $[\text{K}^+] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ (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



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 La ali drugimi elementi iz skupine redkih zemelj.

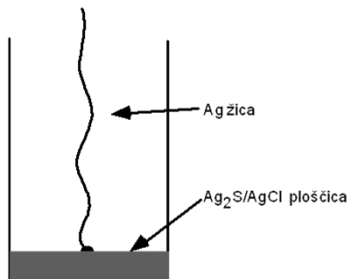
Elektroda ima 1000 krat večjo občutljivost za F^- kot za ostale anione.

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

Trdne ionoselektivne elektrode

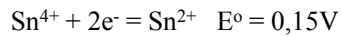
- Ostale trdne ionoselektivne elektrode temeljijo na adsorpciji primarnih ionov
- Npr. Cl^- elektroda

Trdne membrane



Izračun potenciala: primer (1):

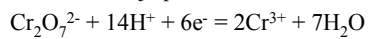
Izračunajte potencial Pt elektrode, ki jo pomočimo v 0,1M raztopino Sn^{4+} in 0,01M Sn^{2+}



$$E = 0,15\text{V} - 0,0592/2 \log 0,01/0,1 = 0,18\text{V}$$

Izračun potenciala: primer (2):

Izračunajte potencial Pt elektrode, ki jo pomočimo v 0,05M raztopino $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ in 1,5M Cr^{3+} , če je $\text{pH} = 0,0$



$$E^0 = 1,33\text{V}$$

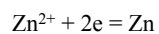
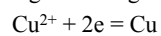
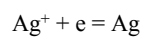
$$\begin{aligned} E &= E^0 - 0,0592/6 \log [\text{Cr}^{3+}]^2 / [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14} \\ &= 1,33\text{V} - 0,0592/6 \log (1,5)^2 / (0,05)(1)^{14} \\ &= 1,00\text{V} \end{aligned}$$

Potenciometrija

Odvisnost potenciala od koncentracije zvrsti lahko uporabimo za določevanje koncentracij Potenciometrične metode.

Najpreprostejši primer:

Kovinsko žico pomočimo v raztopino njenih ionov



Primer:

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



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

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

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

$$[\text{Ag}^+] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Direktna potenciometrija

$$E = E_{\text{ref}} - E_{\text{ind}} + E_j$$

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

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

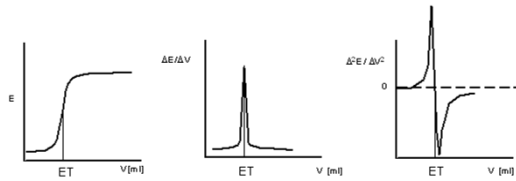
K' moramo določiti eksperimentalno s standardnimi raztopinami.

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



Elektrogravimetrija

Pri elektrogravimetriji na elektrodah potekajo reakcije.

Merimo maso izločene kovine ali množino pretečenega naboja.

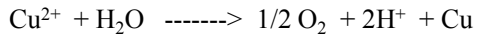
Meritve lahko izvedemo pri konstantnem toku ali konstantni napetosti členu, oziroma pri konstantnem potencialu delovne elektrode.

Elektrogravimetrija

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

Pri elektrogravimetriji priključimo na elektrokemijski člen napetost in pustimo, da reakcija steče. Pri tem na elektrodah potekajo reakcije. Merimo maso izločene kovine.

Elektroliza: izločanje bakra

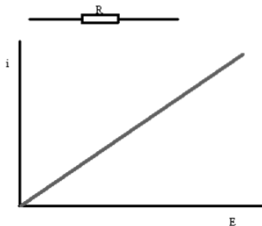


$E^\circ = 0,34 \text{ V}$

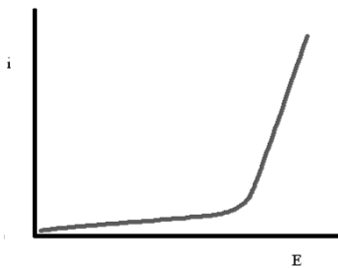


$E^\circ = 1,23 \text{ V}$

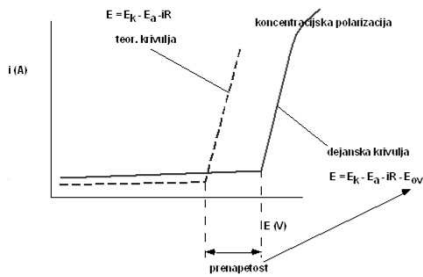
Ohmov zakon



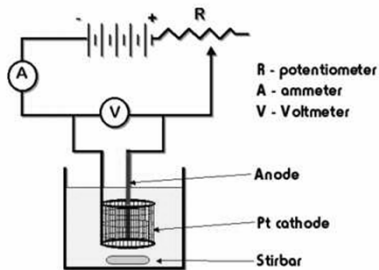
Tokovno-napetostna krivulja (elektroliza)



Elektroliza: tokovno-napetostna krivulja



Elektroliza-aparatura



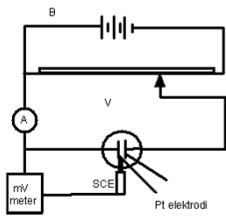
Elektroliza-izločanje bakra



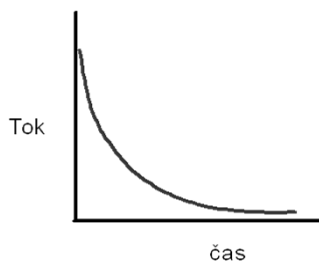
Elektroliza s kontroliranim potencialom

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?

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

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

VOLTAMETRIJA

VOLTAMETRIJA

A.) Primerjava voltametrije z ostalimi elektroanaliznimi metodami

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

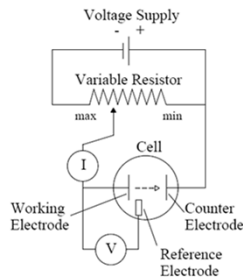
Instrumentacija – Tri elektrode v raztopini z analitom

Delovna elektroda: mikroelektroda, katere potencial se s časom spreminja

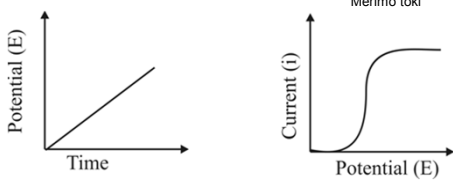
Referenčna elektroda electrode: potencial je konstanten (Ag/AgCl elektroda ali kalomelova elektroda)

Protielektroda: Hg ali Pt, ki zaključuje tokovni krog

Osnovni elektrolit: presežek nereaktivnega elektrolita, ki prevaja tok



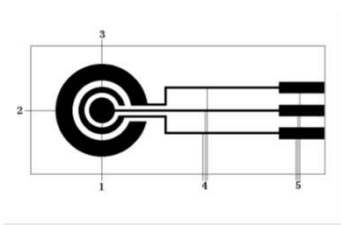
S časom linearno povečujemo potencial



Merimo tok!

2.) Primerjava elektrokemijskih metod:
 a) Potenciometrija: merimo napetost člana, pri čemer tok ne teče
 voltametrijā – merimo tok v odvisnosti od potenciala; pri meritvi reagira le manjši delež analita

Voltametrični senzor



Voltametrični senzorji- Clark-ova celica za merjenje kisika

