

Elektrochemické metody



- potenciometrické metody
- voltametrické metody
- vodivostní metody
- coulometrické metody

Potenciometrické metody

- měří elektrický potenciál elektrody v roztoku elektrolytu
- systémem neprochází proud
- Nernstova rovnice vztah mezi potenciálem a koncentrací příslušného iontu

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}$$



Voltametrické metody

- měří **elektrický proud** v systému v závislosti na **vloženém napětí**
 - polarizace elektrody nastává změnou koncentrace látky způsobené elektrolýzou
- polarografie – kapající rtuťová elektroda
(J. Heyrovský – 1959 Nobelova cena za chemii)



Vodivostní metody

- měří **vodivost** roztoku inertními elektrodami střídavým proudem
- koncentrace iontů se stanovuje z vodivosti

G - vodivost

I – proud

U – napětí

R - odpor

σ - konduktivita

S – obsah průřezu vodiče

l – délka vodiče

$$G = \frac{I}{U}$$

$$G = \sigma \cdot \frac{S}{l}$$

$$G = \frac{1}{R}$$

Coulometrické metody

- využívají kvantitativní elektrolýzu roztoků
- I. Faradayův zákon

$$m = A \cdot I \cdot t$$

$$m = A \cdot t$$

m – hmotnost vyloučené látky

A – elektrochem. ekvív. látky

I – proud

t - čas

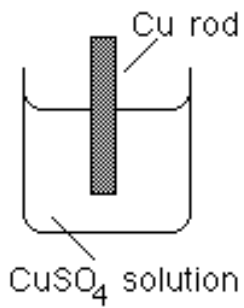
- II. Faradayův zákon

$$A = \frac{M_m}{F \cdot z}$$

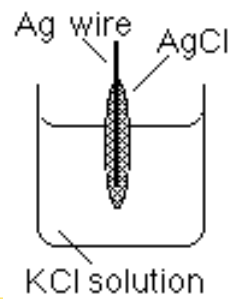
M_m – molární hmotnost

z – náboj

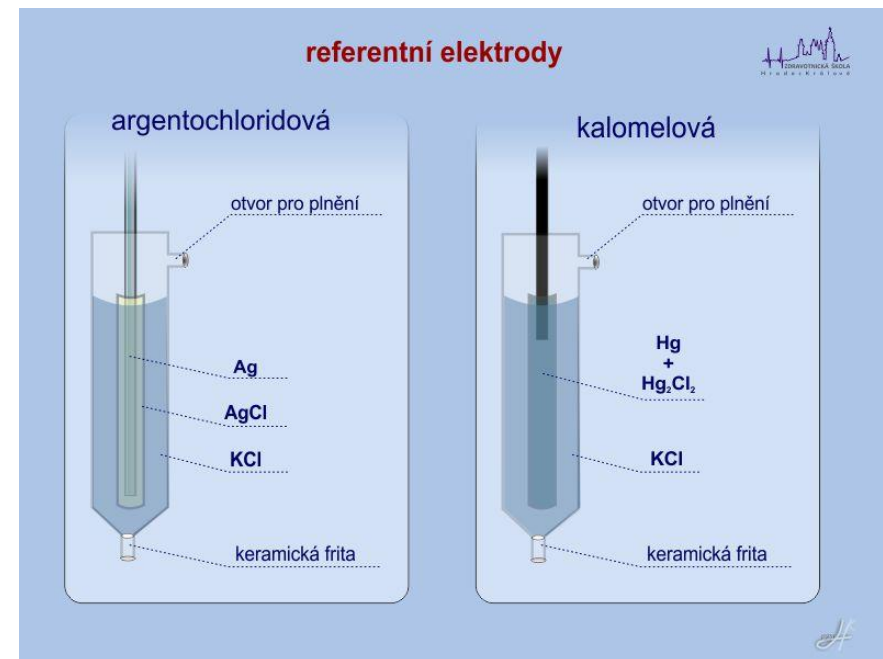
$F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$



Elektrody

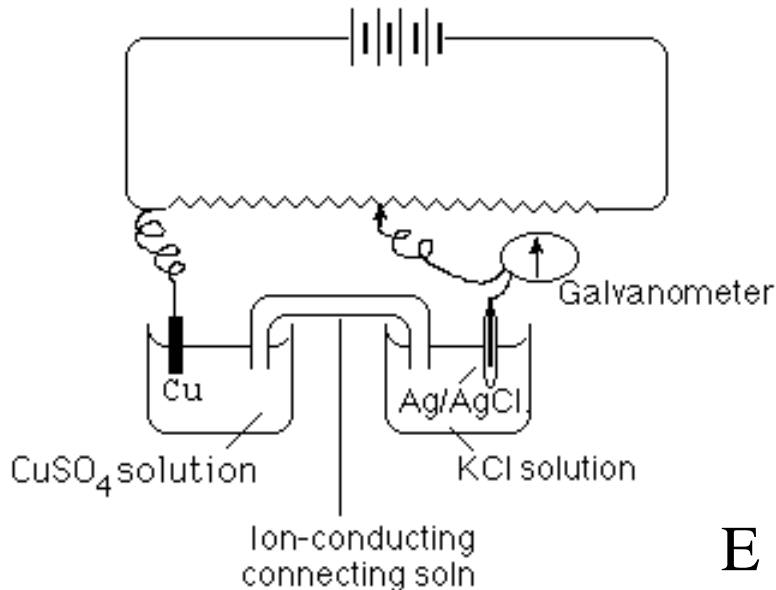


- **elektrodový potenciál** (rozdíl potenciálů v poločlánku)
- **poločlánek** (elektroda + roztok ellytu, kov ponořený do roztoku své soli)
- **elektrodová reakce**
- **elektrody I a II druhu**
- **ISE**



Potenciál

- rozdíl potenciálů dvou elektrod – galvanického článku
- elektromotorické napětí (V)



$$-\Delta G = z \cdot F \cdot E$$

počet
vyměňova-
ných el.

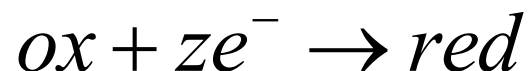
Faradayova
konstanta

$$F = 96\,485 \text{ C/mol}$$

$$E = E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - E(\text{Ag}/\text{AgCl})$$

Nernstova rovnice

$$-\Delta G = zFE = RT \ln K$$

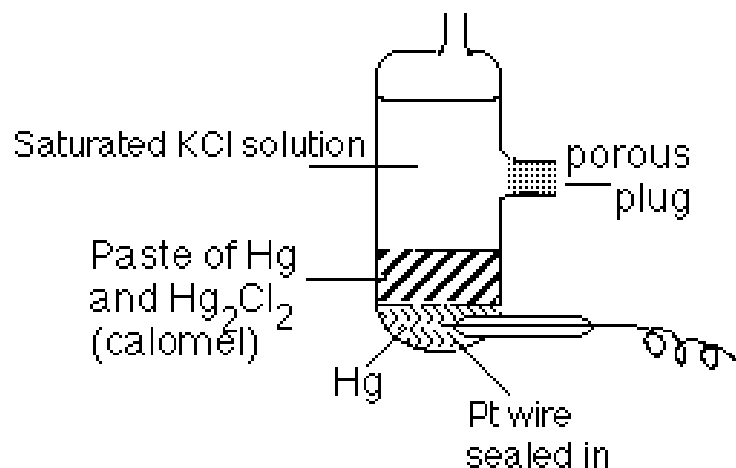
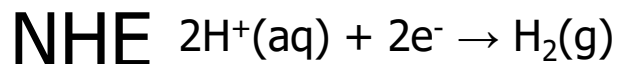
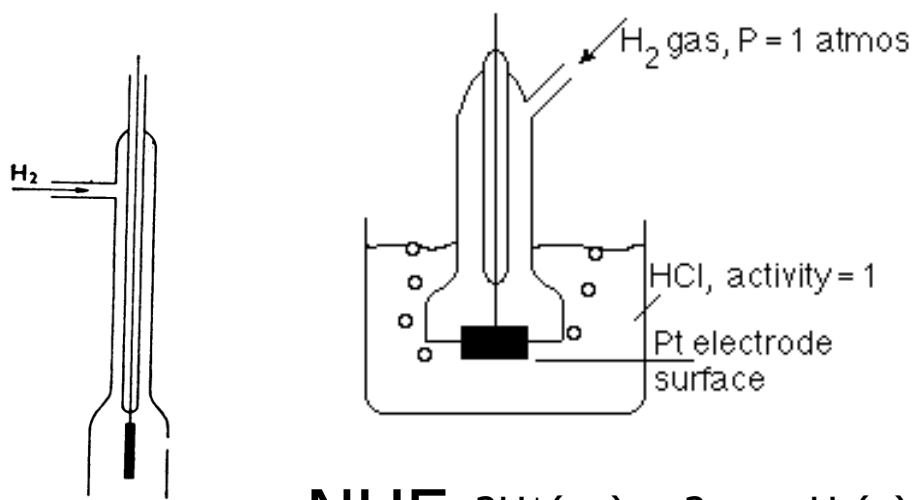


$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}$$

Guldberg-Waagův zákon pro redox. reakce

Standardní elektrody

- standardní vodíková elektroda (NHE)
 - potenciál je definičně roven nule 0.000 V
- nasycená kalomelová elektroda (SCE)
 - potenciál +0.246 V



SCE

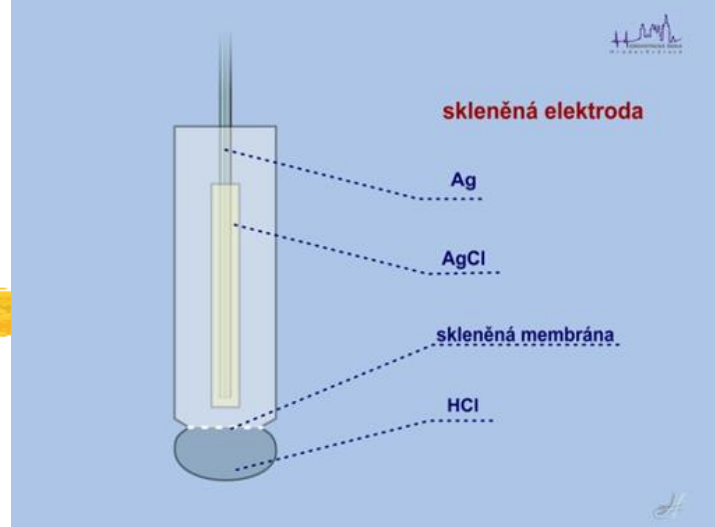
Využití potenciometrie



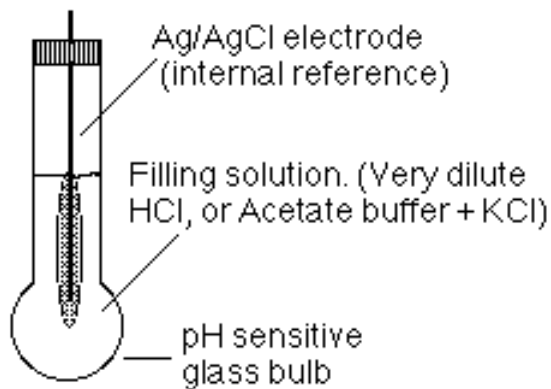
- určení koncentrace zkoumané látky
 - měření pH
- určení termodynamických dat článkové reakce
- určení aktivitních koeficientů
- určení disociačních konstant
- určení součinů rozpustnosti sraženin
- určení bodu ekvivalence při titracích



Měření pH



- skleněná indikační elektroda
 - jde o iontově-selektivní elektrodu
 - často argentchloridová referenční elektroda
- kalibruje se standardními pufrů



$$pH = -\log a_{H^+}$$

$$a = \gamma_c c / c_0$$

$$E = E_{ref} - \frac{2.303RT}{F} \log \frac{a_{H^+}(test)}{a_{H^+}(vnitrni)} = const. + \frac{2.303RT}{F} pH$$

Měření pH



digitální pH metr s elektrodami



laboratorní pH metr s elektrodami



kompaktní pH metr
s vestavěnou elektrodou

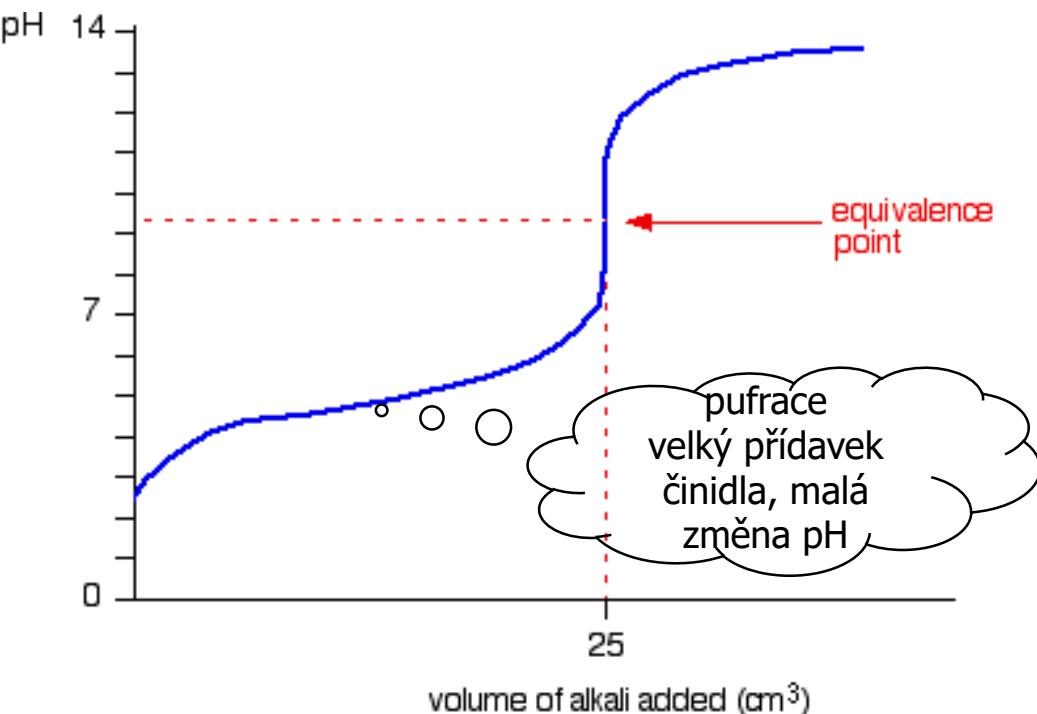
Kalibrační pufrы

- pufr je roztok, který pomáhá udržovat konstantní pH (v určité oblasti)
- acetátový pufr (kys. octová, octan sodný)
 - pufrací oblast 3.8 – 5.8 pH
 - $pK_a = 4.76$



Potenciometrická titrace

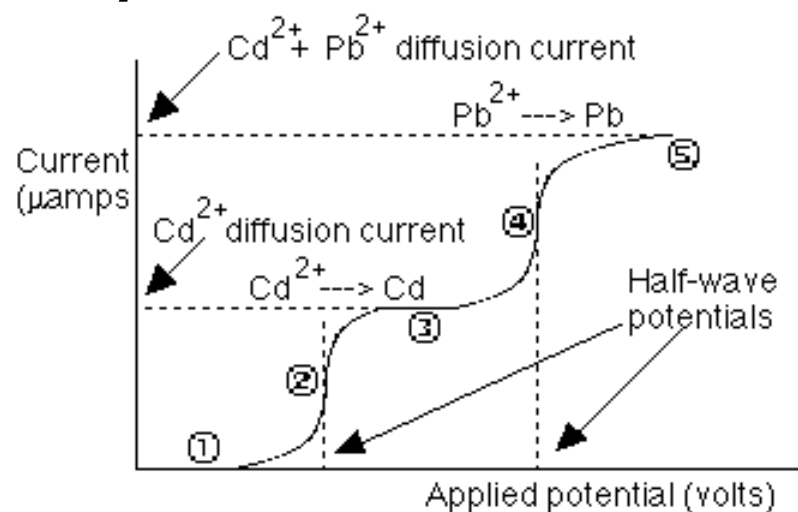
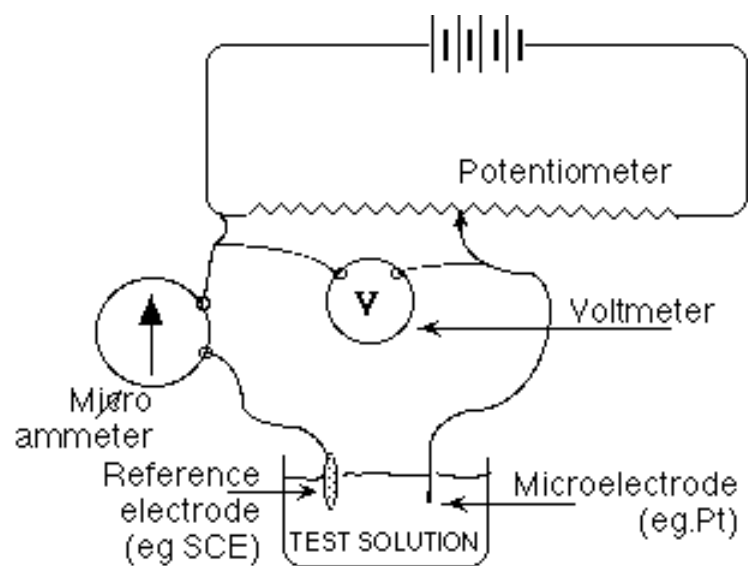
- měří se **potenciál** (pH) v závislosti na přídávku titračního činidla



automatický titrátor

Voltametrické metody

- měří elektrický proud v systému v závislosti na vloženém napětí



1. napětí nedostačuje na elektrolyzu – neprochází proud
2. dosaženo rozkladné napětí Cd²⁺, prochází proud (voltametrická vlna)
3. **polarizace** Cd²⁺ iontů v okolí mikroelektrody, limitní proud daný **difúzí** Cd²⁺ k rozkladné vrstvě
4. dosaženo rozkladného napětí Pb²⁺, druhá polarografická vlna
5. polarizace obou iontů Cd²⁺ a Pb²⁺

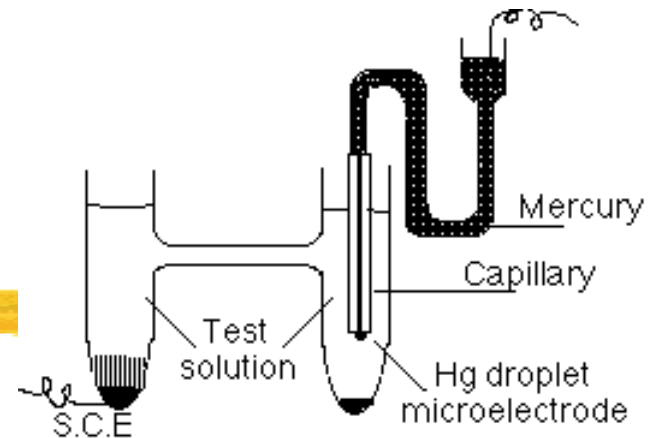
Voltametrické metody



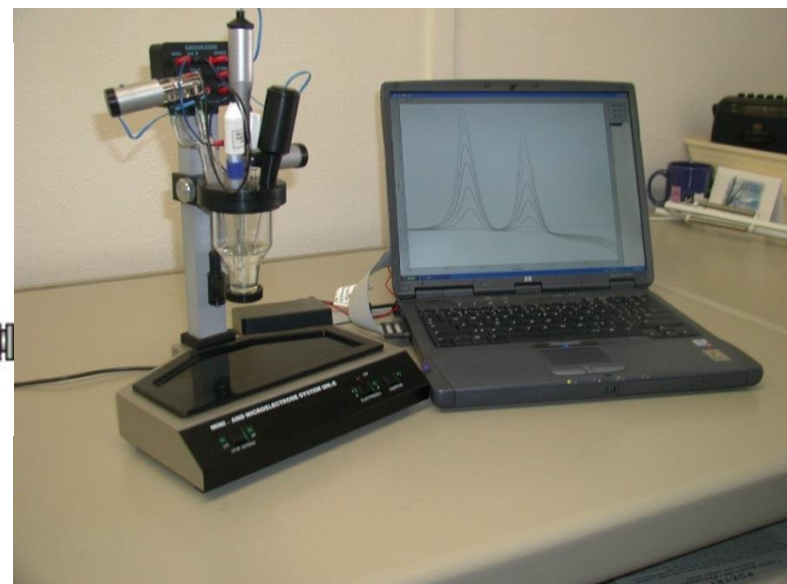
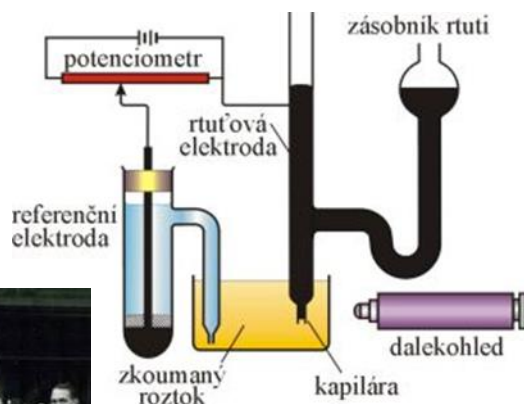
- kvalitativní analýza
 - půlvlnový potenciál
- kvantitativní analýza
 - z limitního proudu

Polarografie

- kapající rtuťová elektroda
- J. Heyrovský – 1959 N.C. za chemii



10. prosince 1959 z rukou švédského krále Gustava Adolfa VI. ve Stockholmu .

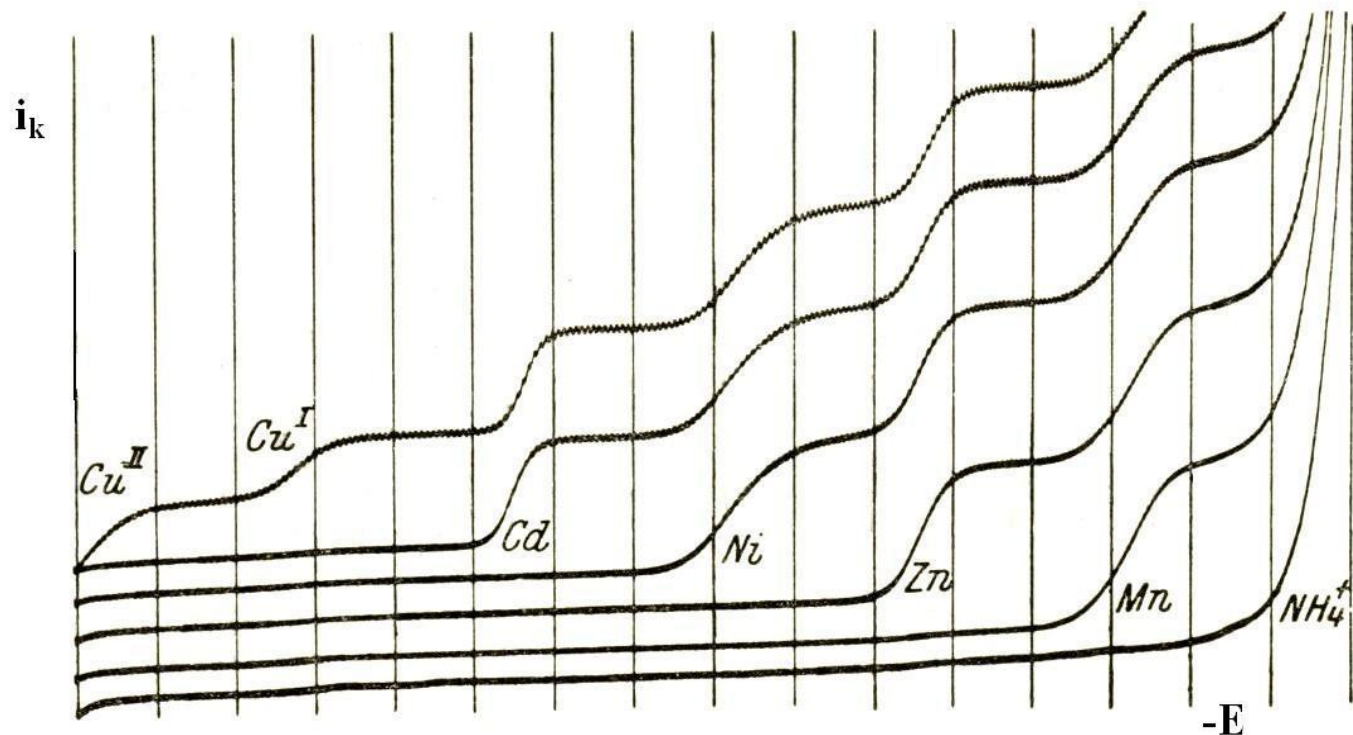


moderní instrumentace



Polarografie

- Kvalita – půlvlňový potenciál
- Kvantita – střední difúzní proud $I = k \cdot c$



Polarografické spektrum

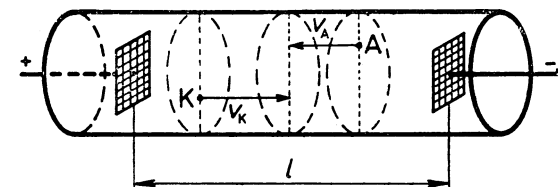
Vodivost

- schopnost roztoku vést elektrický proud

$$G = \frac{1}{R} = \kappa \frac{S}{l} = \kappa C^{-1}$$

$$\kappa = GC$$

vodivostní konstanta
cely v m^{-1}

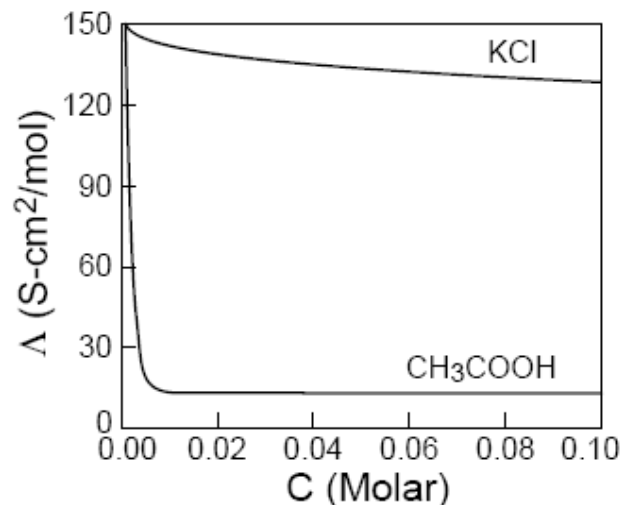


molární vodivost

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C}$$

Molární vodivosti iontů při mezním zředění ve vodě při 25 °C

Kation	$\Lambda^{\circ} \cdot 10^3$ $\text{Sm}^2 \text{mol}^{-1}$	Anion	$\Lambda^{\circ} \cdot 10^3$ $\text{Sm}^2 \text{mol}^{-1}$
H ⁺	34,98	OH ⁻	19,78
Li ⁺	3,87	Cl ⁻	7,64
Na ⁺	5,01	Br ⁻	7,82
K ⁺	7,35	I ⁻	7,68
NH ₄ ⁺	7,34	CH ₃ COO ⁻	4,09



vodivost závisí na teplotě!

Vodivost



přístroj pro měření vodivosti



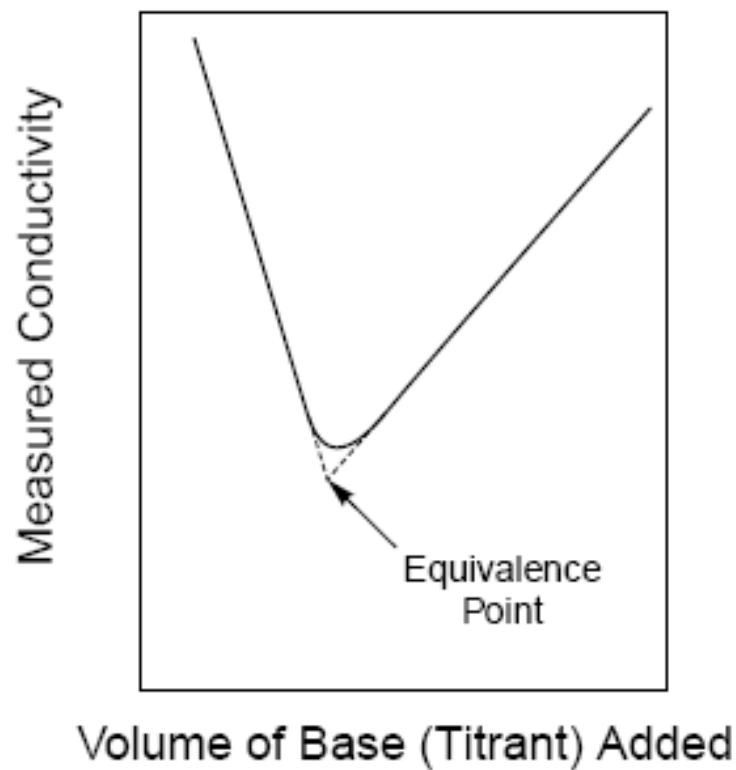
různé vodivostní cely



Vodivostní titrace

F2

Example of a conductometric titration curve for the titration of a strong acid with a strong base. (Adapted from reference 1.)

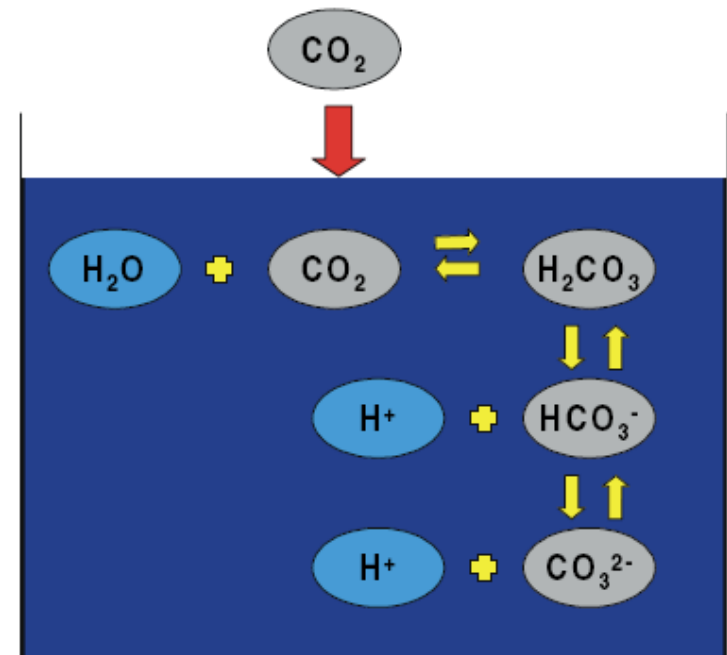


ukázka konduktometrické titrace

Vodivost vody

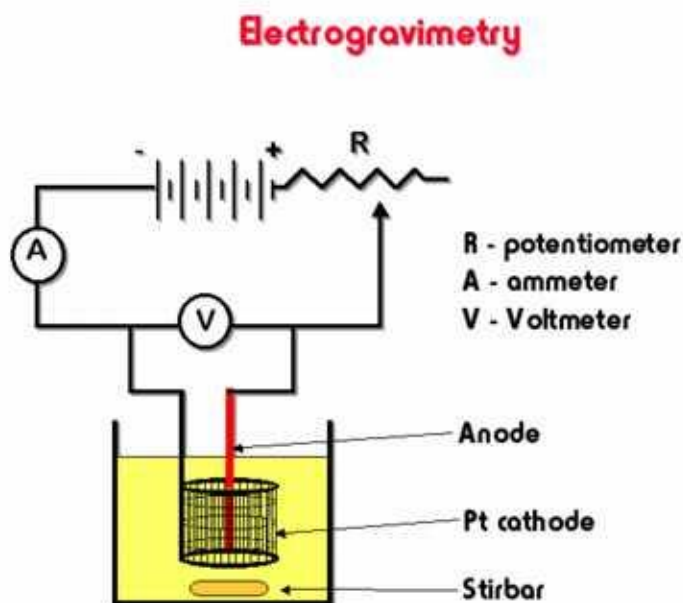
- vodivost čisté vody je teoreticky dána její **autoprotolýzou**
- za přístupu vzduchu je však nutno vzít v úvahu rozpouštění CO_2

	Conductivity at 25°C
Purest water	0.055 $\mu\text{S}/\text{cm}$
De-ionized water	1 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Rainwater	50 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Drinking water	500 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Industrial wastewater	5 mS/cm
Seawater	50 mS/cm
1 mol/L NaCl	85 mS/cm
1 mol/L HCl	332 mS/cm



Coulometrické metody

- elektrogravimetrie - velmi stará metoda, dnes používaná zřídka



$$n = \frac{Q}{zF} = \frac{It}{zF}$$

Faradayův zákon
(platí za konstantního proudu)
Q ... prošlý náboj, n ... lát. mn.

Reakce K. Fischerova

- KF coulometrická titrace pro stanovení vody ve vzorku (máslo, cukr, sýry, papír, benzín ...)

