

# Elektrochemické metody



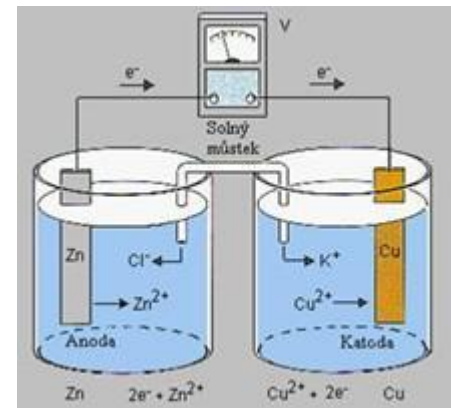
- potenciometrické metody
- voltametrické metody
- vodivostní metody
- coulometrické metody

# Potenciometrické metody

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

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

$$E = \Delta E = E_{ind} - E_{ref}$$



# Potenciometrické metody



- měření pH
- analýza vod
- potenciometrické titrace
- monitorování stavu ŽP (ekologie)
- biochemické laboratoře
- potravinářství
- zemědělství – agrochemické laboratoře

# 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 roztoku
- nedochází k elektrochemickému ději

G - vodivost

I – proud

U – napětí

R - odpor

$\sigma$  - konduktivita (měrná vodivost)

S – obsah průřezu vodiče

l – délka vodiče

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

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

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

# Vodivostní metody



- vodivost roztoku dána typem iontů
  - pohyblivostí
  - mocenstvím
  - koncentrací
  - $H^+$ ,  $OH^-$  -nejvyšší pohyblivost, vysoká vodivost
  - ostatní ionty o řád nižší vodivost

# Vodivostní metody



- Stanovení obsahu kyselin, zásad, solí v jednosložkových roztocích – výrobní procesy, technologické roztoky
- Indikace čistoty destilované vody
- Stanovení fyz. - chem. konstant
- Vodivostní detektory separačních technik
- Konduktometrická titrace – indikace B.E., neutralizační t., srážecí a komplexometrická t.

# Coulometrické metody

- využívají kvantitativní elektrolýzu roztoků
- I. Faradayův zákon

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

$$m = A \cdot Q$$

$m$  – hmotnost vyloučené látky

$A$  – elektrochem. ekv. látky

$I$  – proud

$Q$  - náboj

$t$  - čas

- II. Faradayův zákon

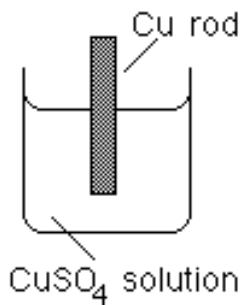
$$A = \frac{M_m}{F \cdot z}$$

$M_m$  – molární hmotnost

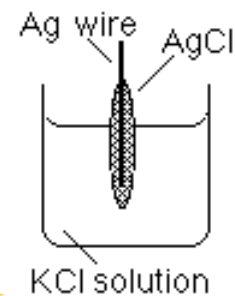
$z$  – náboj

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

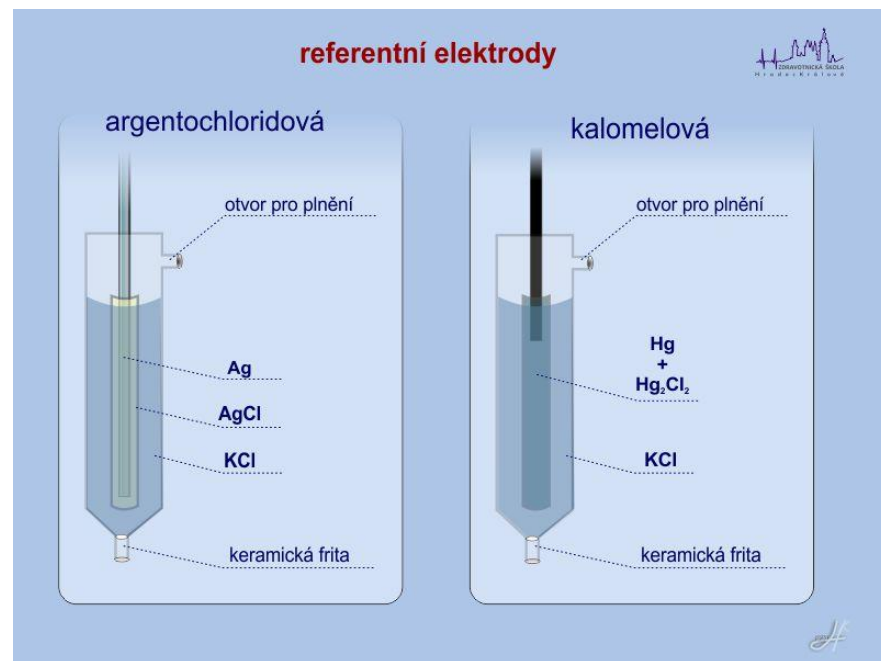




# Elektrody

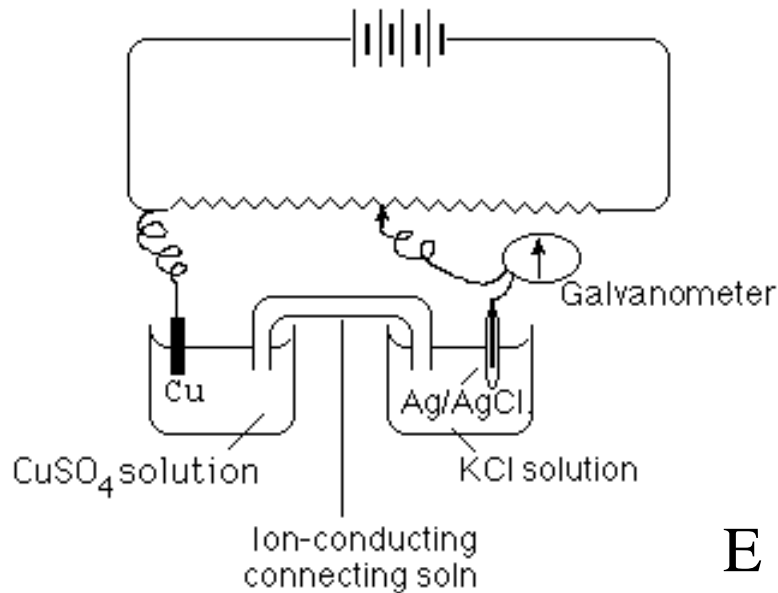


- **elektrodový potenciál** (rozdíl potenciálů v poločlánku)
- **poločlánek** (elektroda + roztok ellytu, kov ponořený do roztoku své soli)
- **elektrodová reakce**
- **elektrody I a II druhu**
- **ISE**



# Potenciál

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



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

počet  
vyměňova-  
ných el.

Faradayova  
konstanta

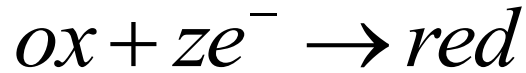
$$F = 96\,485 \text{ C/mol}$$

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



# Nernstova rovnice

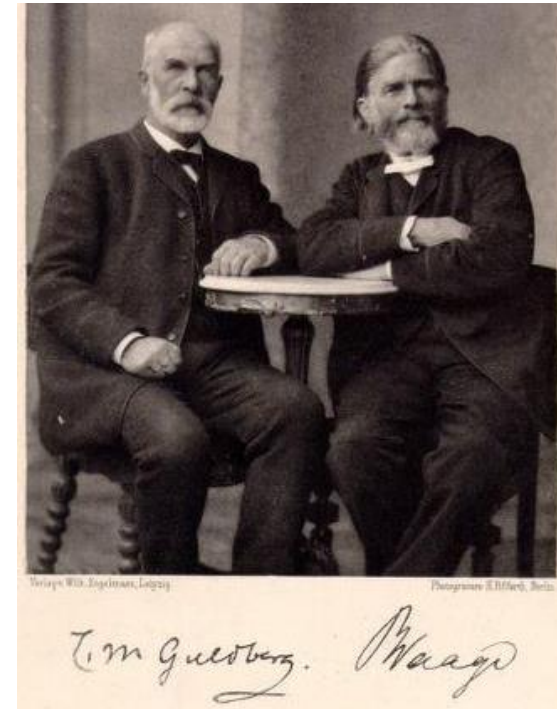
$$-\Delta G = z \cdot F \cdot E = R \cdot T \cdot \ln K$$



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

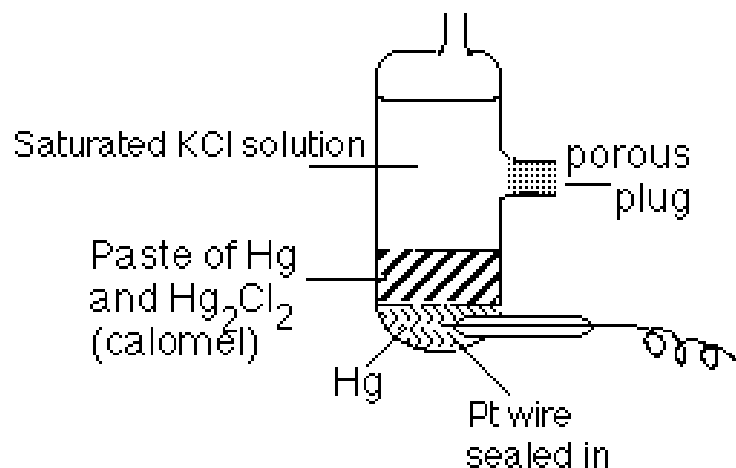
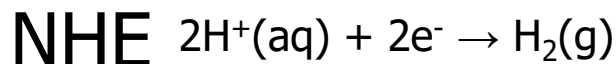
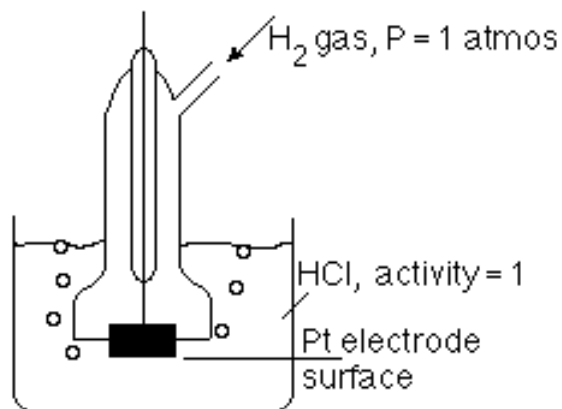
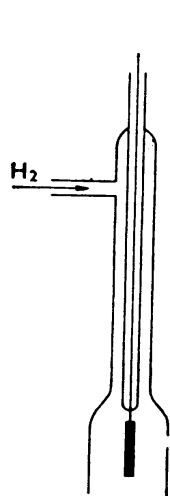
Guldberg-Waagův zákon pro redox. reakce

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$



# Standardní elektrody

- Beketovova elch. řada (K, Ca, Al, Zn, Fe, Ni, Pg, H, Bi, Cu, Hg, Ag, Au)
  - K snadná oxidace na  $K^+$  (ztráta  $e^-$ );  $Ag^+$  snadná redukce na Ag (příjem  $e^-$ )
- standardní vodíková elektroda (NHE)
  - potenciál je definičně roven nule 0.000 V
- nasycená kalomelová elektroda (SCE)
  - potenciál +0.246 V



SCE

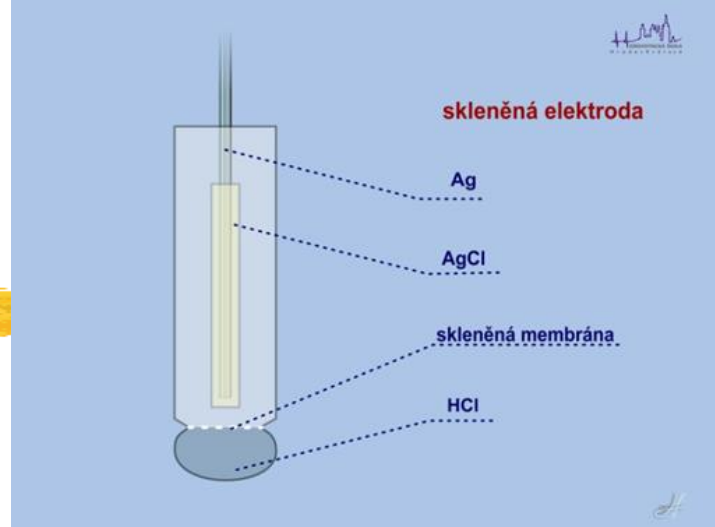
# Využití potenciometrie



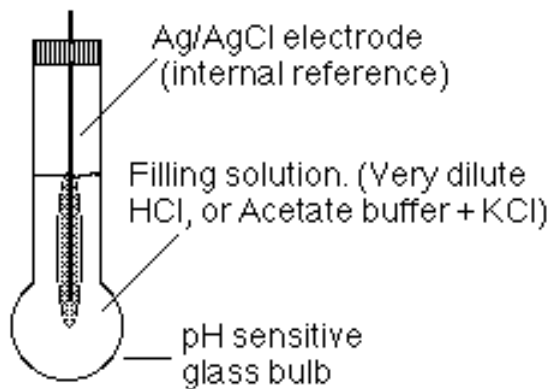
- určení koncentrace zkoumané látky
  - měření pH
- určení termodynamických dat článkové reakce
- určení aktivitních koeficientů
- určení disociačních konstant
- určení součinů rozpustnosti sraženin
- určení bodu ekvivalence při titracích



# 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

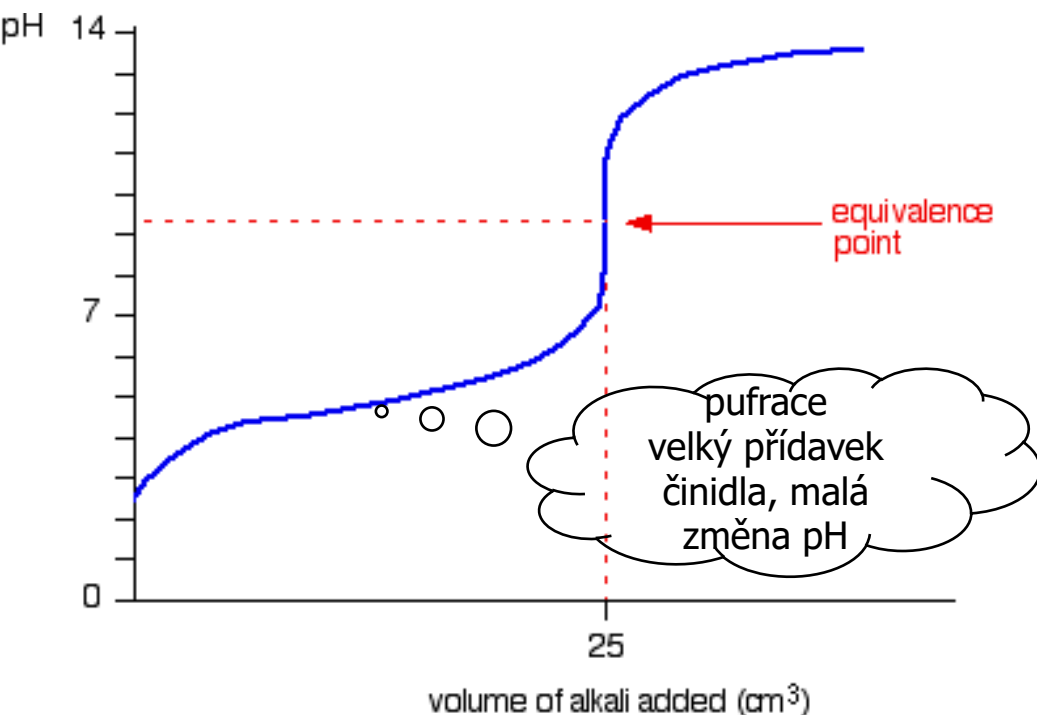
- pufr je roztok, který pomáhá udržovat konstantní pH (v určité oblasti)
- acetátový pufr (kys. octová, octan sodný)
  - pufrací oblast 3.8 – 5.8 pH
  - $pK_a = 4.76$





# Potenciometrická titrace

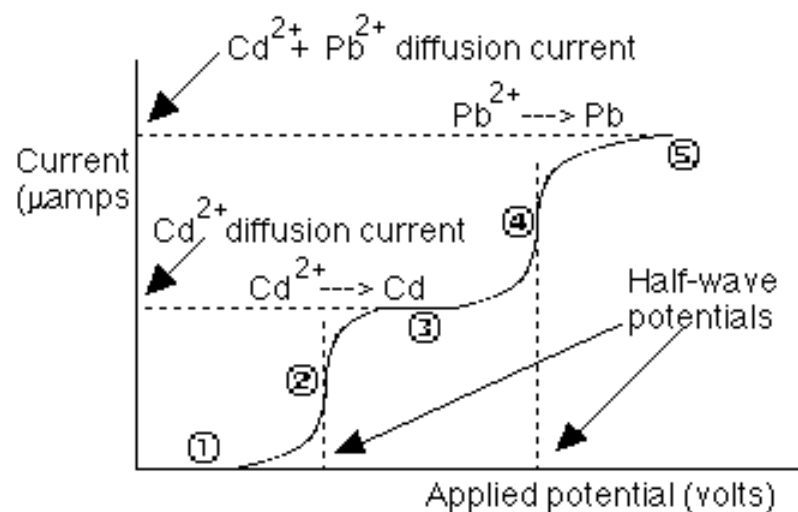
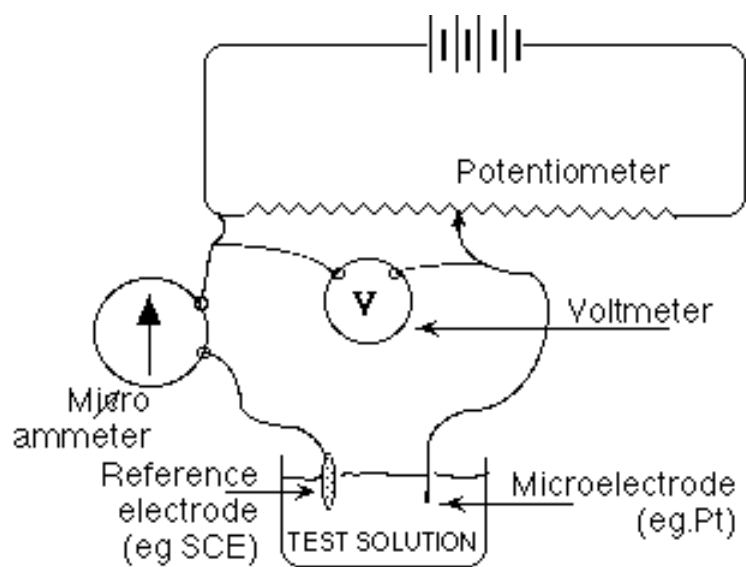
- měří se **potenciál** (pH) v závislosti na přídatku titračního činidla



automatický titrátor

# Voltametrické metody

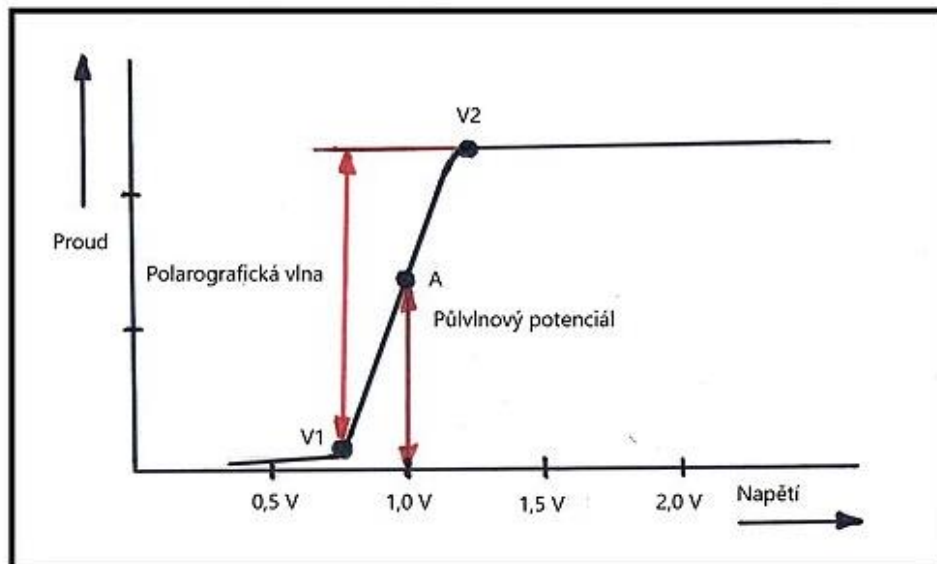
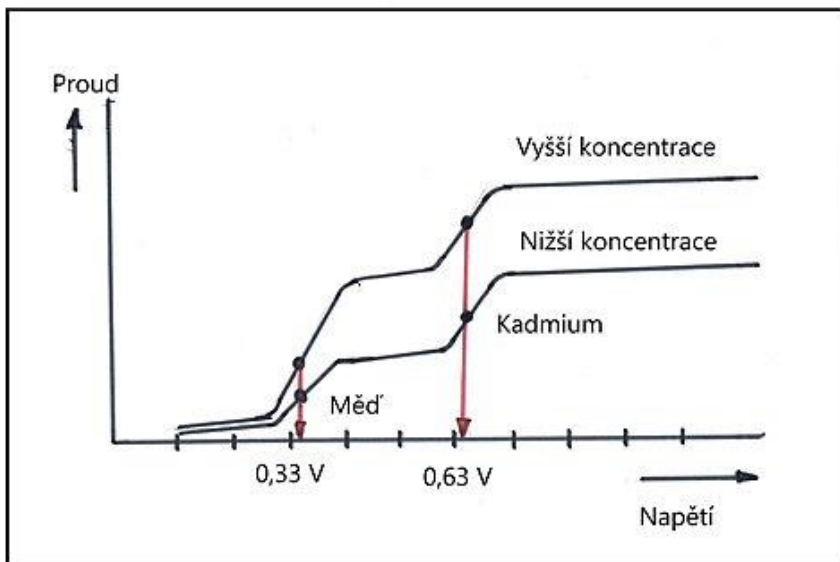
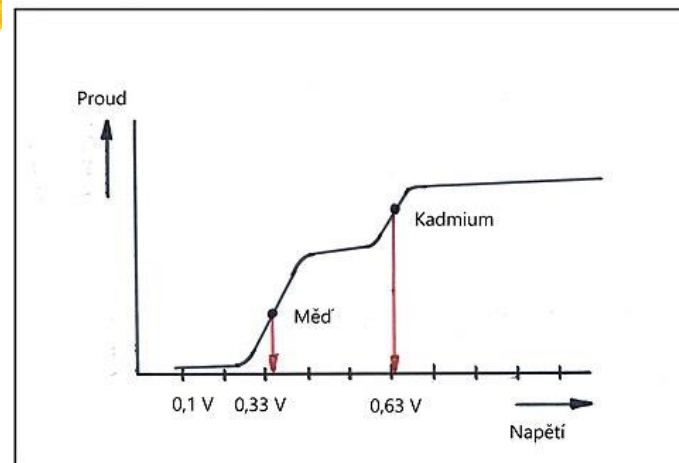
- měří **elektrický proud** v systému v závislosti na vloženém napětí
- systém 2-3 elektrod v elchem. čl.



1. napětí nedostačuje na elektrolyzu – neprochází proud
2. dosaženo rozkladné napětí  $\text{Cd}^{2+}$ , prochází proud (voltametrická vlna)
3. **polarizace**  $\text{Cd}^{2+}$  iontů v okolí mikroelektrody, limitní proud daný **difúzí**  $\text{Cd}^{2+}$  k rozkladné vrstvě
4. dosaženo rozkladného napětí  $\text{Pb}^{2+}$ , druhá polarografická vlna
5. polarizace obou iontů  $\text{Cd}^{2+}$  a  $\text{Pb}^{2+}$

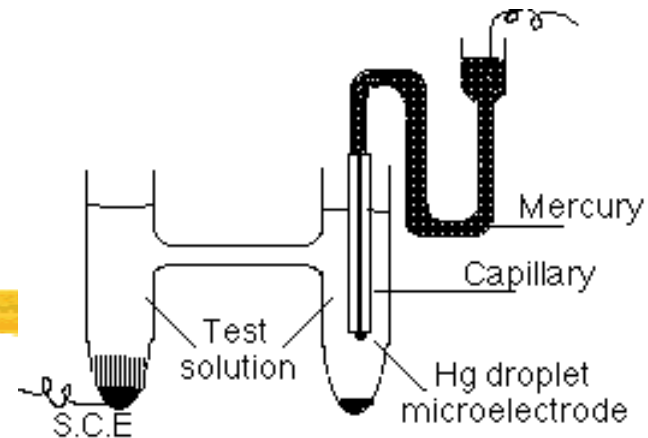
# Voltametrické metody

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

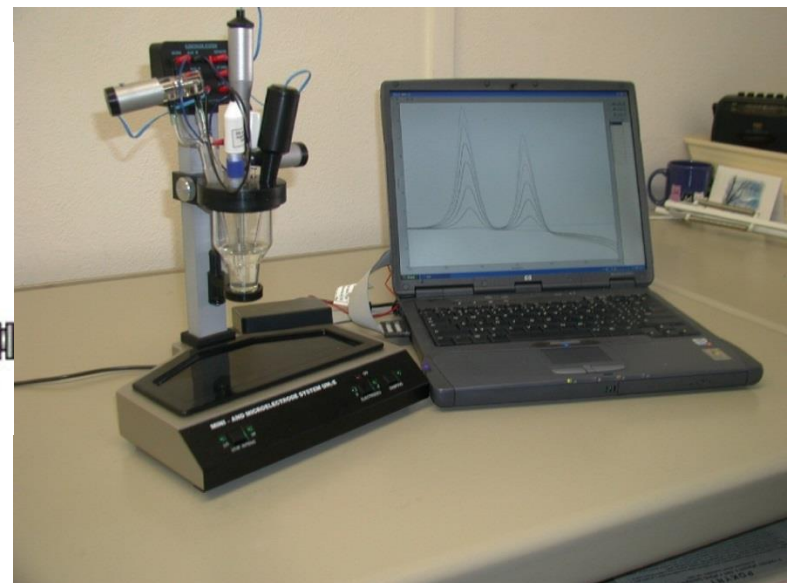
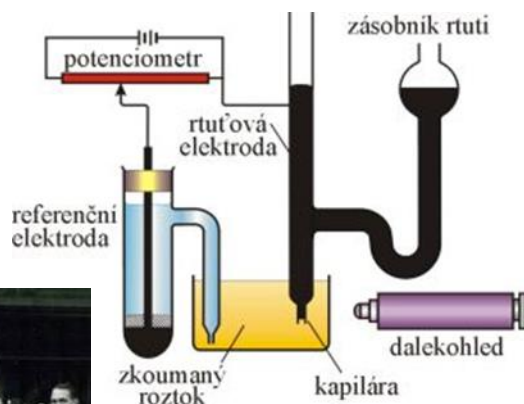


# Polarografie

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



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

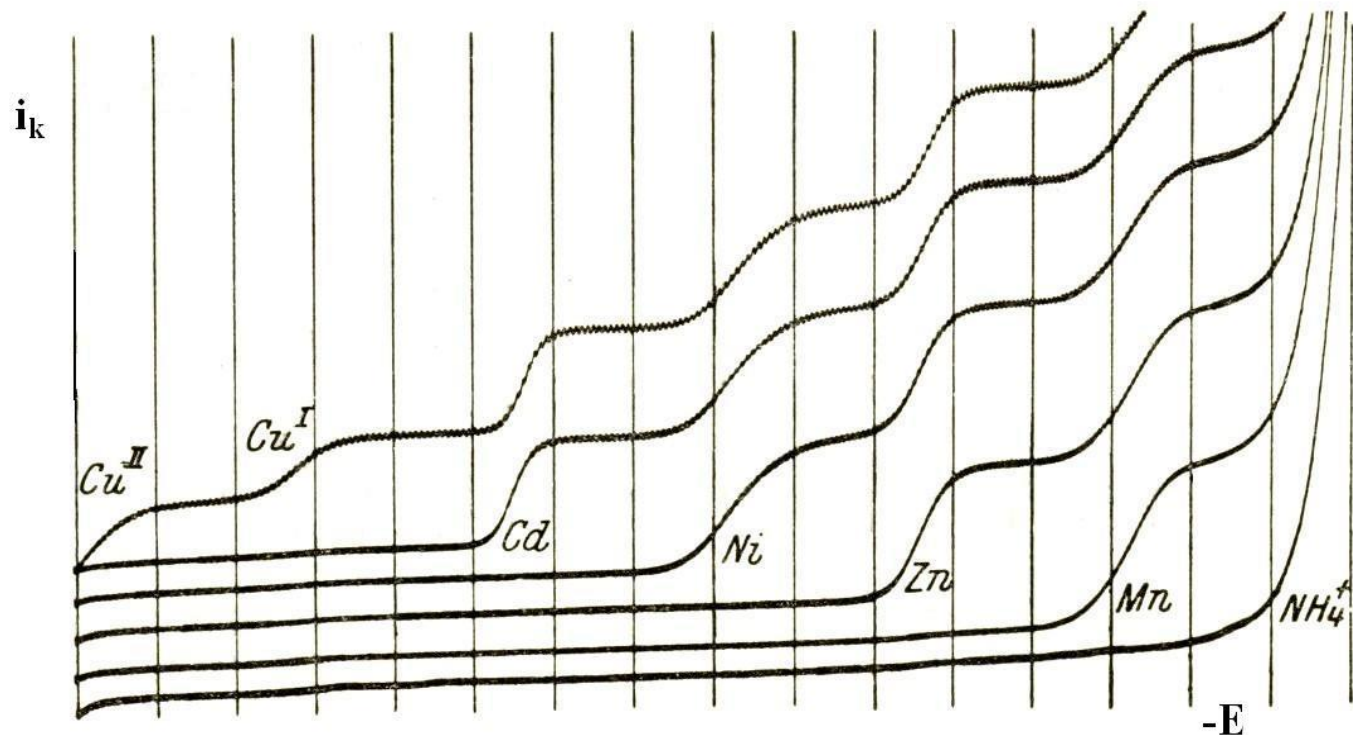


moderní instrumentace



# Polarografie

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



Polarografické spektrum

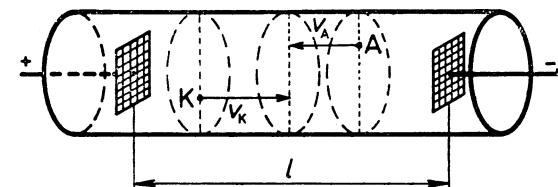
# Vodivost

- schopnost roztoku vést elektrický proud

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

$$\kappa = GC$$

vodivostní konstanta  
cely v  $\text{m}^{-1}$

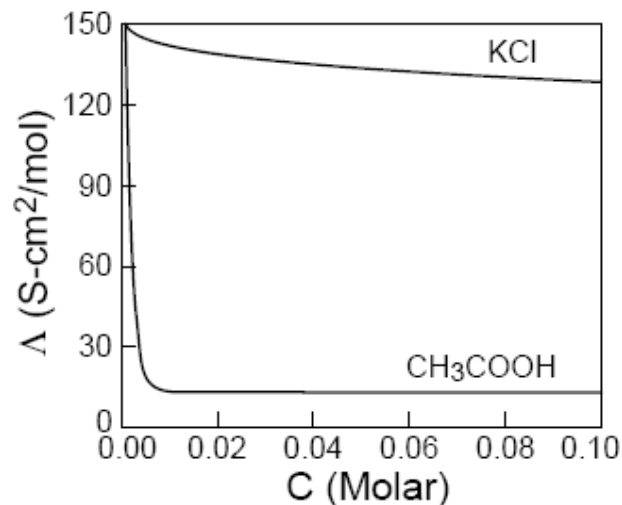


## molární vodivost

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

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

Kation	$\frac{\Lambda^0 \cdot 10^3}{\text{Sm}^2 \text{ mol}^{-1}}$	Anion	$\frac{\Lambda^0 \cdot 10^3}{\text{Sm}^2 \text{ mol}^{-1}}$
H <sup>+</sup>	34,98	OH <sup>-</sup>	19,78
Li <sup>+</sup>	3,87	Cl <sup>-</sup>	7,64
Na <sup>+</sup>	5,01	Br <sup>-</sup>	7,82
K <sup>+</sup>	7,35	I <sup>-</sup>	7,68
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	7,34	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4,09



vodivost závisí na teplotě!

# Vodivost



přístroj pro měření vodivosti



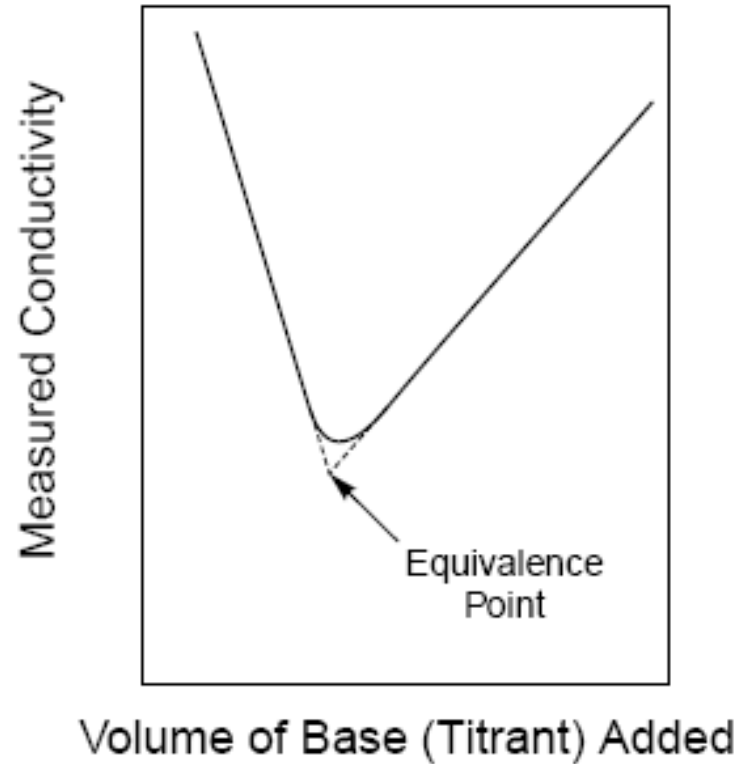
různé vodivostní cely



# Vodivostní titrace

**F2**

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



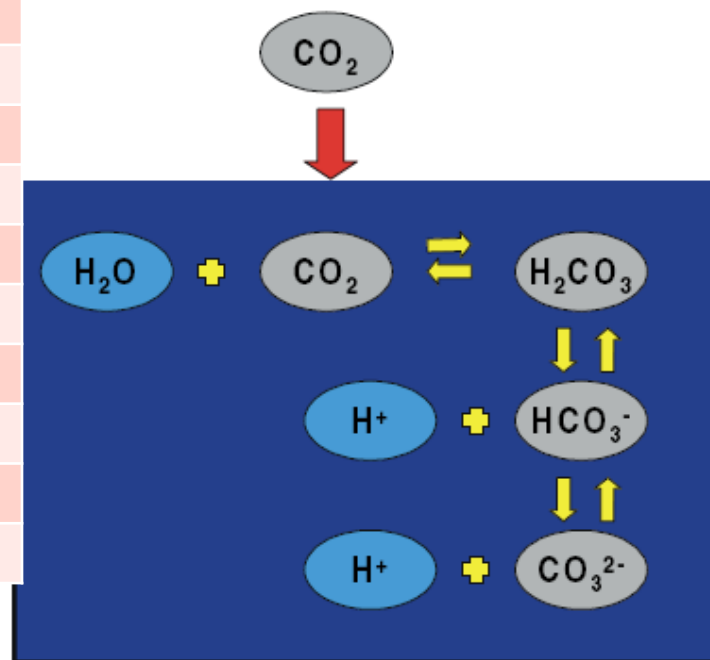
ukázka konduktometrické titrace



# Vodivost vody

- vodivost čisté vody - teoreticky dána její **autoprotolýzou**
- za přístupu vzduchu nutno vzít v úvahu rozpouštění  $\text{CO}_2$

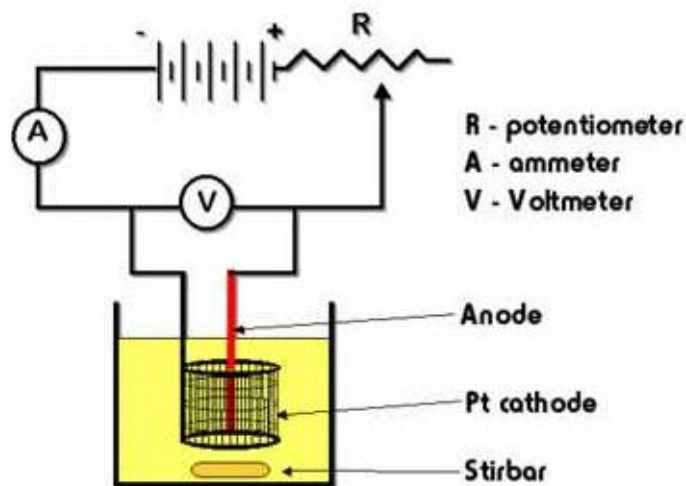
Ultračistá voda	0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Deionizovaná voda	1 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Destilovaná voda	0,5 – 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Dešťová voda	50 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Povrchové a podzemní vody	50 – 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Minerální voda Magnesia	~ 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Mořská voda	50 mS/cm
Průmyslové vody	> 1030 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ( $\rightarrow$ 5mS/cm)
Prům. konduk. pitných vod v ČR	~ 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$
kojenecká a stolní voda	500 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Limit pro pitnou vodu	1250 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (rozp. l. ~1 g/L)
1 M - NaCl	85 mS/cm
1 M - HCl	332 mS/cm



# Coulometrické metody

- měření náboje nutného k úplné přeměně stanovované látky
- **elektrogravimetrie** - velmi stará metoda, dnes používaná zřídka, úplné vyloučení kovu na pracovní elektrodě
- založeno na elektrolýze
- určení přírůstku elektrody

## Electrogravimetry



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

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

# Coulometrické metody

## elektrogravimetrie

- Vyloučení 1 kovu z roztoku
- $I = \text{konst.}$
- Stanovení jen z 1 složkových roztoků
- Anoda – anodická oxidace – vyloučení  $O_2$
- Katoda – redukce – vyloučení kovu
- $Me^{n+} + n e^- \rightarrow Me^0$
- Stanovení kovů v galvanických lázních
- Analýza slitin, ložiskových kovů

# Coulometrické metody

## coulometrie

- Dochází k elektrochemickému ději
- $I \neq 0$
- Měření prošlého náboje nutného k úplné přeměně stanov. Látky
- Hmotnost vyloučené látky  $\sim$  prošlému náboji
- *1. Farradayův zákon*
  - Množství látky přeměněné elektrolýzou je úměrné prošlému náboji
    - $m = A \cdot Q$
    - $m = A \cdot I \cdot t$
- *2. Farradayův zákon*
  - Množství různých látek přeměněná stejným nábojem jsou v poměru elektrochemických ekvivalentů těchto látek
    - $A = \frac{M_m}{z \cdot F}$

# Reakce K. Fischerova

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

