

Интегрисане академске студије фармације  
Инструменталне методе- Б14

**П 4. Електрохемијске методе. Потенциометрија.  
рН-метрија.**



**Проф. др Недељко Манојловић**

# ЕЛЕКТРОАНАЛИТИЧКЕ МЕТОДЕ

- Електроаналитичке методе чини група аналитичких поступака где се подаци о концентрацији или активитету неких супстанци добијају помоћу аналогних електричних величина као што су:

електрична струја,

електрични напон

или електрични набој.

# Потенциометрија

- Заснива се на мерењу разлике потенцијала између две електроде, прве - радне или индикаторске електроде и друге референтне електроде која има познати, стални потенцијал.
- Мерење електродног потенцијала електроде у раствору електролита при нултој струји.
- Потенциометрија је неелектролизна метода тј. кроз раствор не тече струја (струја је једнака нули).
- Потенцијали се успостављају спонтаним електрохемијским реакцијама **на две електроде и мери се разлика између тих потенцијала.**
- У потенциометрији се користи Нернстова једначина која повезује електродни потенцијал и концентрацију мереног јона у раствору.

## Волтаметрија

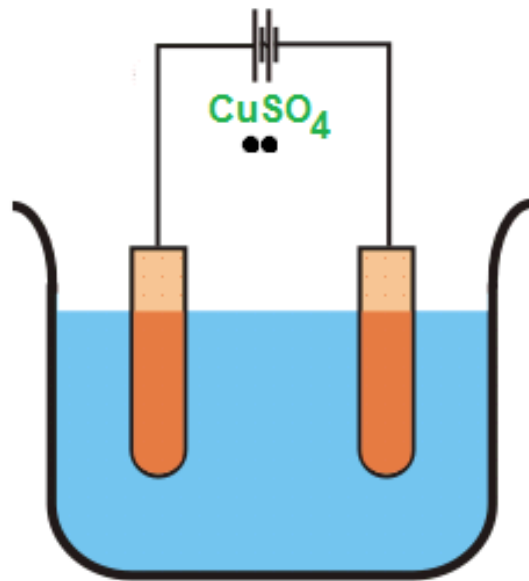
- Одређивање концентрације јона (аналита) у разређеним растворима **на основу њихове оксидације или редукације на одговарајућој електроди.**
- Количина електрицитета (струје) која је укључена у овај процес одговара количини анализата. Електролиза се врши у електрохемијској ћелији уз одговарајуће електроде (радна, референтна, помоћна).

## Поларографија

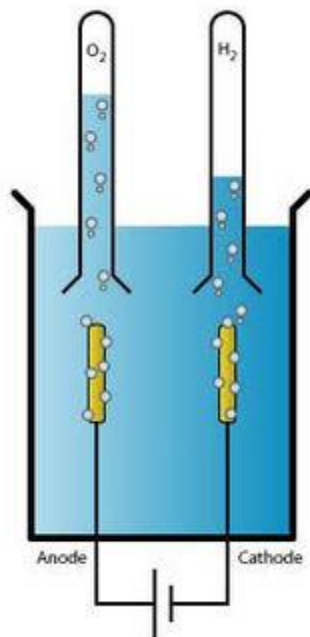
- Волтаметрија с капљућом живином електродом.

- **Електрогравиметрија**
- Метода квантитативне анализе која се темељи на **пораству масе катоде редукцијом металног јона из раствора**. Мерењем катоде пре и после електролизе добије се целокупна количина присутног металног јона у раствору.
- **Кулометрија – кулометријска титрација.**
- **Титрант се генерише електрохемијском реакцијом која се одвија на радној електроди** (најчешће израђеној од племенитог метала или графита) уроњеној у раствор анализиране супстанце.
- **Основни закон кулометрије је Фарадејев закон** који повезује количину електрицитета и износ хемијске промене [ $9.65 \times 10^4$  кулона потребно је за електролизу 1 мола једновалентног електролита]. Титрант се генерише електролизом а затим стехиометријски реагује са супстанцом која се одређује.

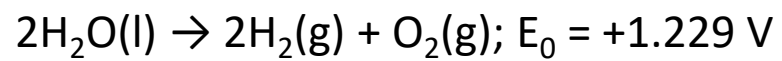
- **Кондуктометрија** – кондуктометријска титрација-
- Мерење **проводљивости** раствора испитиване супстанце коришћењем инертне електроде – мерење при нултој струји и без електролизе.
- **Амперометрија**
- **Мери се струја која пролази кроз електролитску ћелију при константном потенцијалу. Може се користити за одређивање концентрације одређених јонских врста у раствору.**
- **Електролиза**
- Електрохемијски процес при којем се уз помоћ вањског извора струје **на електродама (катоди и аноди) врше реакције оксидације и редукције. То је процес разлагања хемијског једињења под утицајем електричне струје.**



Електролиза бакар сулфата

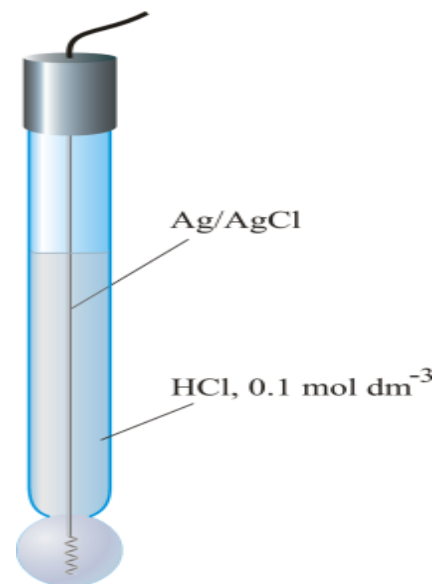


Електролиза воде



# Потенциометрија

- Потенциометрија је метода анализе где се одређује електромоторна сила (ЕМС) концентрационог спрега који се састоји од две електроде зароњене у раствор.
- Потенцијалска разлика којом располаже овај систем назива се *потенцијалом електроде у раствору*. *Потенцијал електроде у раствору* је функција концентрације коресподентних јона.





- Електродни потенцијал тачке је рад који је потребан да се јединица позитивног електрицитета пренесе са једне друге тачке на ту тачку. Мерење електродног потенцијала своди се на мерење ЕМС спрега:
- метална електрода | испитивани раствор | референтна електрода

$$E = E^0 + \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{a_{\text{окс.}}}{a_{\text{ред.}}}$$

$E^0$  – стандардни потенцијал и зависи од референтне електроде и температуре.

Нернстова једначина електродног потенцијала:

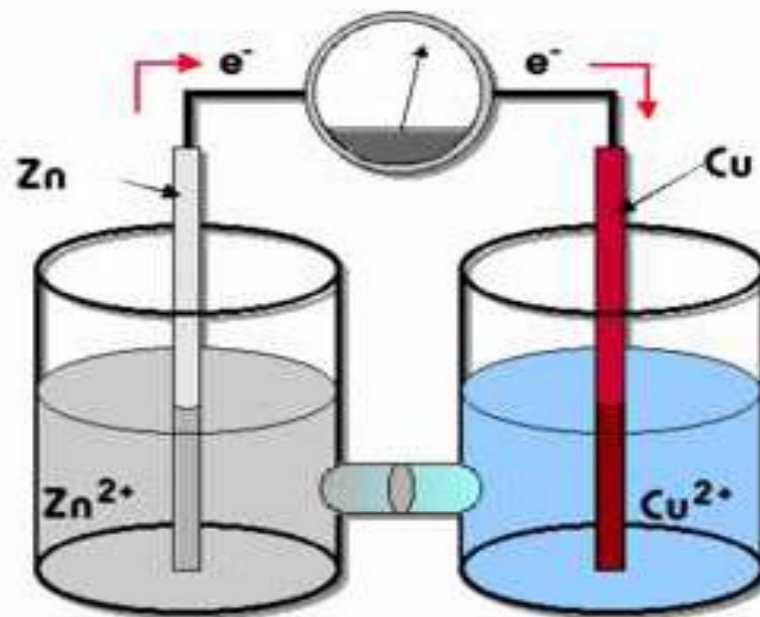
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{окс.}}}{a_{\text{ред.}}}$$

0,059 за  $T = 20^\circ$

0,060 за  $T = 30^\circ$

0,058 за  $T = 18^\circ$





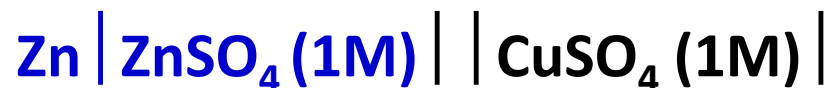
Анода  $\text{Zn}(s) \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$

Катода  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cu}(s)$

На аноди се увек дешава оксидација.

На катоди се увек дешава редукција.

По правилу (договорено је) се увек са леве стране пише део у коме се дешава анодна реакција.



$$E = E_k - E_a$$

$$E = 0,370 - (-0,763) = 1,100 \text{ V}$$

- **Стандардне електроде**
- водонична
- каломелова ст. електрода
- Разлика потенцијала стандардне електроде и нормалне водоникове електроде мери се као ЕМС спрега нормалне водоникове електроде – стандардне електроде и обележава се као  $E_{SH}$ .
- $E_s = E_H - E_{SH}$     и     $E_s^0 = E_H^0 - E_{SH}^0$

- **Дифузни потенцијал**

$$E_d = E_{MC}$$

- је потенцијал који настаје када две различите течности дођу у додир
- у суштини то је  $E_{MC}$
- он настаје због различите брзине којима различити јони дифундују из једне течности у другу
- позитивна течност је течност према којој дифундује бржи јон
- - не може се директно одредити

- **Типови електрода**

- Електроде се деле на **реверзибилне електроде** тј. оне на којима се електрохемијска реакција одиграва реверзибилно (повратно). Код таквих електрода потенцијал је равнотежни потенцијал и увек је једнак вредности која се добија по Нернстовој једначини.
- Реверзибилне електроде се могу поделити у четири групе: **електроде прве, друге, треће и четврте врсте.**
- Код иреверзибилних електрода потенцијал одступа од равнотежног, а електрохемијска реакција није повратна, већ се одиграва у једном смеру.

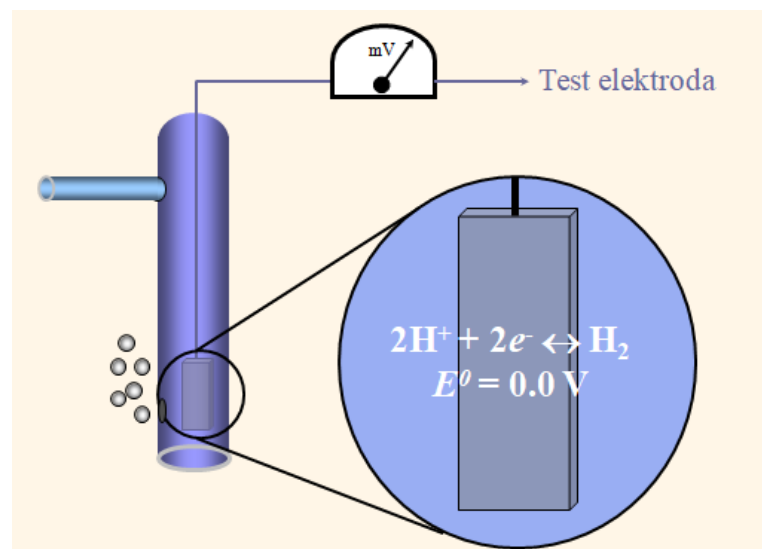
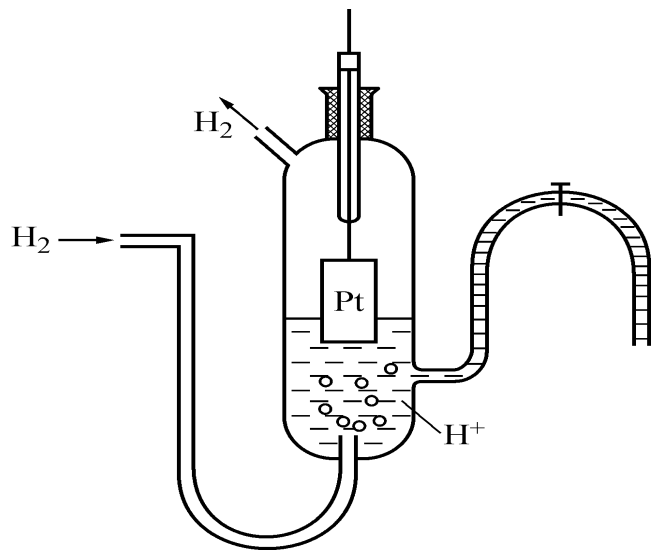
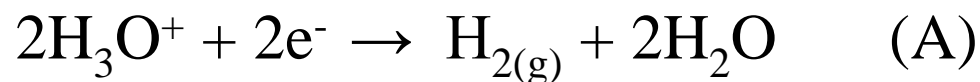
- **Електроде прве врсте** су реверзибилне електроде, које се састоје од метала зароњеног у раствор његове соли (нпр. Zn у  $\text{ZnSO}_4$ , Cu у  $\text{CuSO}_4$ ).
- Осим тога овде спадају и воденикова, кисеоникова и халогенске електроде. Електродни потенцијал катјонске електроде је већи што је већи активитет катјона.
- **Стандардна водонична електрода**
- Ова електрода представља црно платинирану платинску електрода која стоји у додиру са гасовитим  $\text{H}_2$  под притиском 101,3 kPa (1 atm), а потопљена је у раствор у коме је  $a_{\text{H}^+} = 1 \text{ mol/dm}^3$ .

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{a_{H_2}}$$

$$E_{H^+/H_2} = 0,059 \log a_{H^+}$$

$$pH = -\frac{E}{0,059}$$

Она одржава потенцијал реакције:





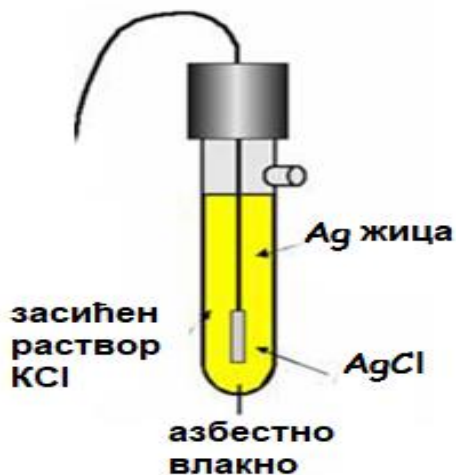
- **Електроде друге врсте** су реверзибилне електроде које се састоје од метала уроњеног у раствор који има заједнички јон и који садржи тешко растворну со тог метала:



- састоји се од сребрне жице уроњене у  $\text{AgCl}$  (пресвучене са  $\text{AgCl}$ ) и раствор засићен  $\text{KCl}$ .



- састоји се од живе, живина(I)-хлорида и раствора  $\text{KCl}$



Потенцијал  $E$  зависи од активитета анјона који гради тешко растворну со. У електроде друге врсте спада каломелова електрода.

- Збирна реакција која се дешава на каломеловој електроди:



$$E = E^0_{\text{Hg}_2^{2+}} + 0.0295 \log[\text{Hg}_2^{2+}]$$

$$P = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 0.267 - 0.059 \log[\text{Cl}^-]$$



- **Електроде треће врсте** –ређе се употребљавају и обично се користи као замена где јони елемената не могу да реализују електроде прве и друге врсте.



Pb – електрода

- Pb уроњено у раствор који садржи у вишку  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaC}_2\text{O}_4$   
( оба дају тешко растворну со са  $\text{C}_2\text{O}_4$  )
- Pb – електрода је могућа
- Ca – електрода није могућа

- **Редокс- електроде**
- електроде од инертног метала (Pt или Au) потопљене у раствор који садржи оксидовани и редуковани облик неког оксидо-редукционог система.
- **Хинхидронова електрода**
- Ова електрода представља платинску электроду уроњену у раствор хинхидрона који представља еквимолску смешу хинона и хидрохинона. Користи се до pH=8; у базној средини губе се H<sup>+</sup> јони па се равнотежа помера.



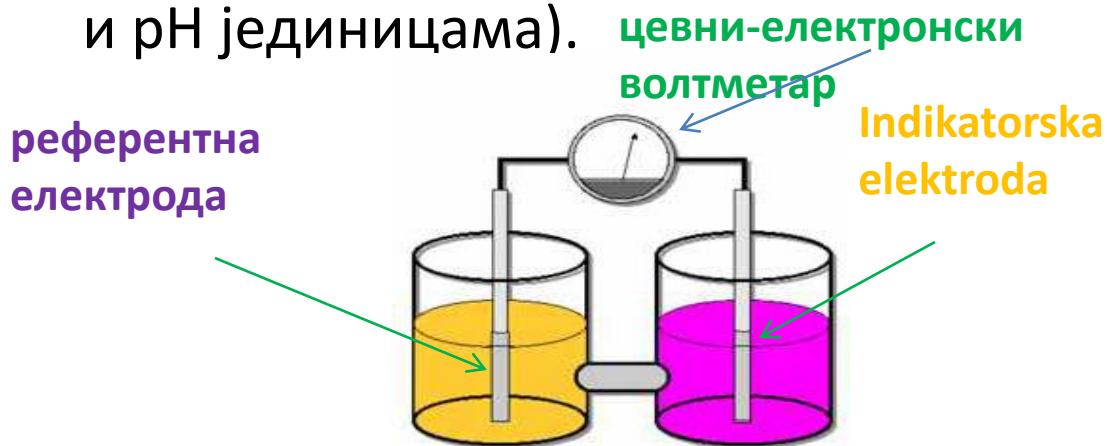
- Стандардни редокс потенцијал хинона (Q) | хидрохинон (H<sub>2</sub>Q), на 298 °K је E<sub>o</sub>Q/H<sub>2</sub>Q= + 0,699 V, па је потенцијал дат следећим изразом:

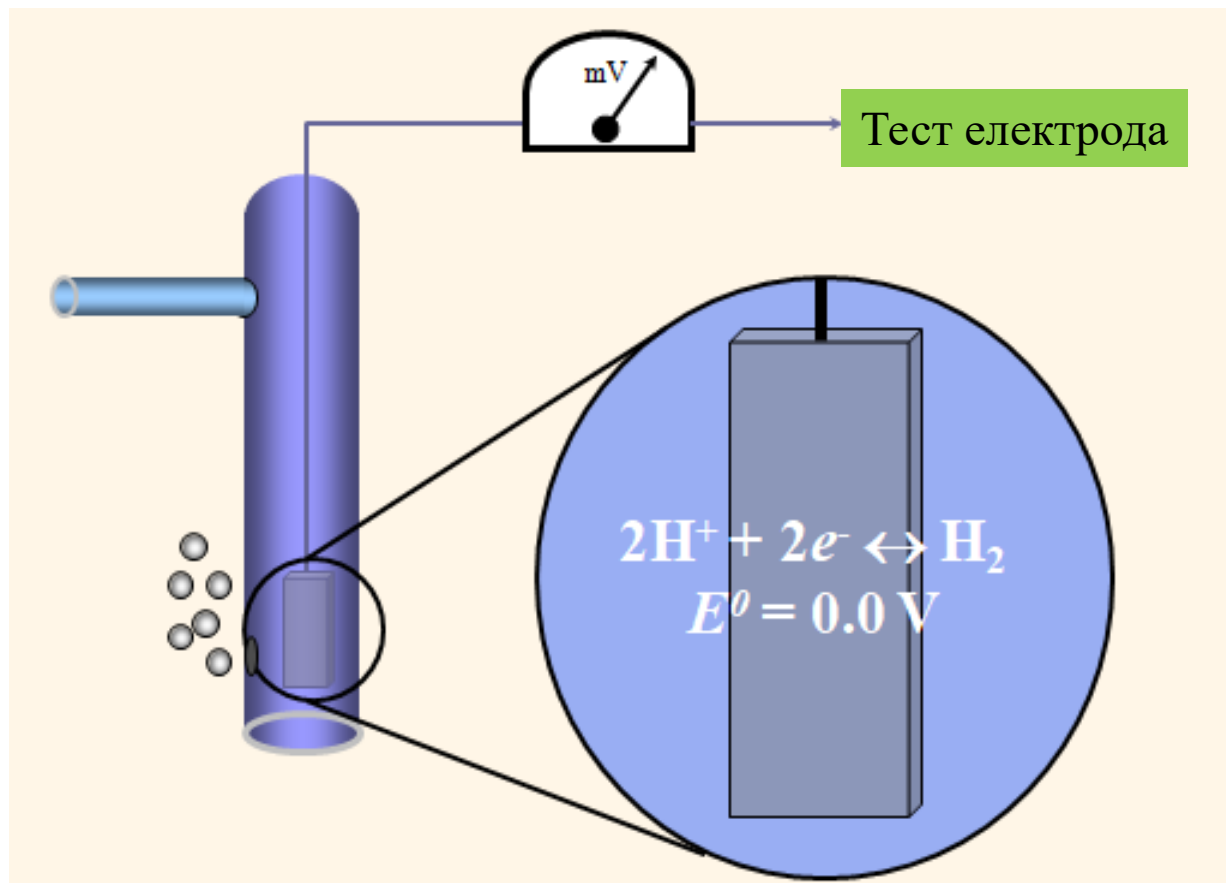
$$pH = -\frac{E - 0,699}{0,059}$$

- **Јон-селективне електроде**
- Одређивање концентрације јона јон-селективном електродом је “недеструктивна” метода. Одређивање траје само кратко време. Потребна је само мала количина раствора (до  $0,01 \text{ cm}^3$ ). Постоји могућност континуалног праћења концентрације јона у проточним системима ( $\text{F}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CN}^-$ ). Користе се за израду уређаја за аутоматско одређивање нивоа концентрације јона у техничким проточним системима ( $\text{F}^-$  у води). Електрода не мери директно потенцијал као електроде првог и другог реда.

- **Потенциометријско одређивање рН вредности**
- рН представља негативан логаритам концентрације водоничних јона у раствору.  

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$
- заснива се на мерењу разлике потенцијала између две погодне електроде уроњене у испитивани раствор.
- **Индикаторска електрода** (обична стаклена електрода, селективна за јоне водоника)
- **Референтна електрода** (засићена каломелова електрода)
- Апарат је волтаметар (рН метар) који има две скале (у mV и рН јединицама).





Стандардна водоникова електрода