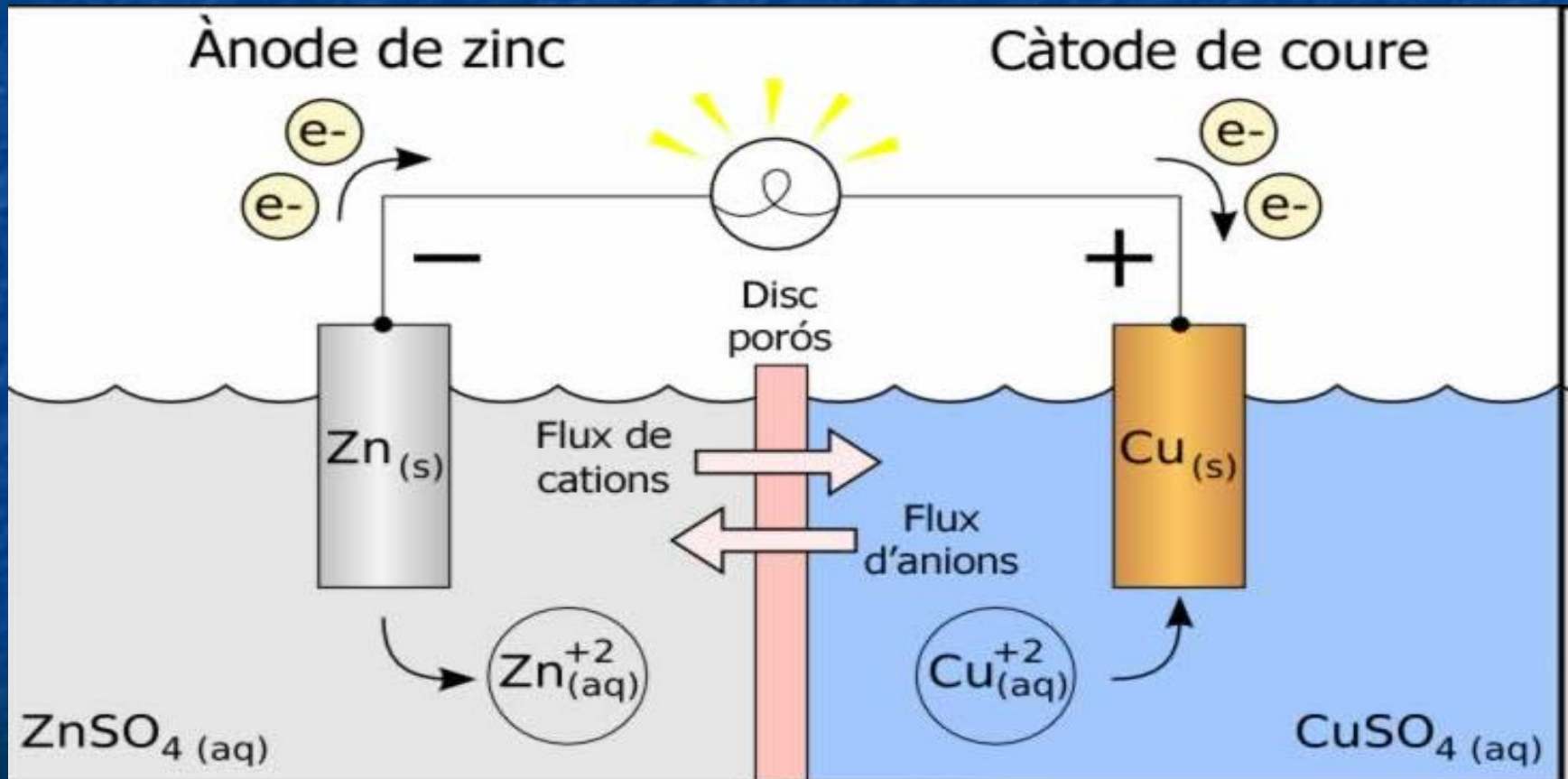


# Metode electrochimice

## Generalități

- reacție redox provocată prin efectele curentului electric, ce are loc de regulă prin intermediul unui electrod, într-o incintă numită *celulă electrochimică*, poartă numele de *reacție electrochimică*.
- *Electrochimia*, în general, implică folosirea unor reacții redox ce pot fi realizate pe suprafața electrodului cu ajutorul electricității sau pot fi utilizate pentru producerea electricității pe seama substanțelor de analizat.

# Celula electrochimică



# Metode electrochimice

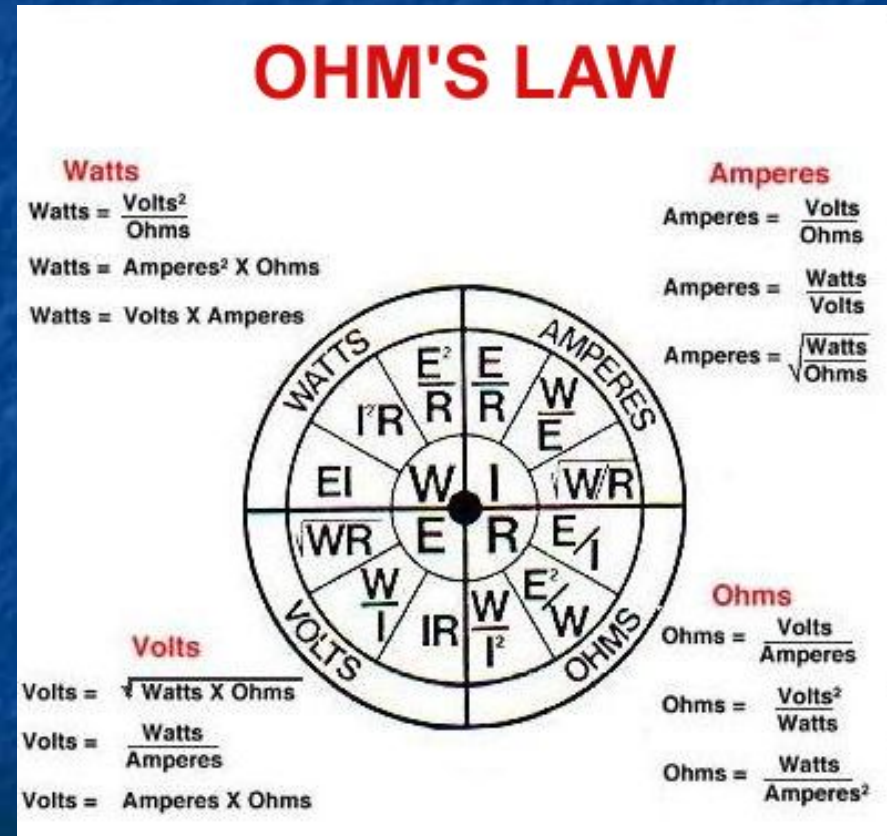
## Generalități

Parametrii *metodelor electrochimice* - bazate pe astfel de reacții - sunt legați de cei ai **legii lui Ohm**:

$$U = I \cdot R$$

dar totodată și de parametrii electrolizei. Astfel, metodele electrochimice măsoară una dintre mărimile:

- potențialul de electrod,  $\epsilon$ ;
- intensitatea curentului prin celulă,  $I$ ;
- cantitatea de electricitate scursă prin celulă,  $Q=It$ ;
- rezistența,  $R$  (sau conductanța,  $1/R$ ) soluției din celulă;
- timpul de desfășurare a procesului de electrod,  $t$ .





# Metode electrochimice

## Generalități

Oricare ar fi parametrul măsurat, acesta poate fi corelat cu concentrația speciilor chimice din proba supusă analizei. Studiul acestor corelații a condus la clasificarea metodelor de analiză electrochimice în metode:

- *potențiometrice* (care măsoară potențialul unui anumit electrod,  $\varepsilon$ ),
- *amperometrice* (măsoară  $I$ ),
- *coulometrică* (măsoară  $Q=I \cdot t$ ) și metode *conductimetrice* (care măsoară rezistența,  $R$ , respectiv conductanța,  $1/R$ ).

# Metode electrochimice

## Generalități

- Unele dintre metode, care măsoară tot curentul însă în condiții de tensiune variabilă liniar, se denumesc *voltamperometrice*. Un caz particular al acesteia, care măsoară curentul datorat polarizării suprafeței unui electrod, poartă numele de *polarografie*.
- O altă tehnică, care măsoară curentul simultan cu modificarea ciclică a potențialului în timp, poartă numele de *voltametrie ciclică*. Aceasta este cea mai utilizată metodă în ultimul timp, pentru studiul reacțiilor chimice redox în soluție, fie a proceselor ce au loc pe un anumit electrod.

## Metode electrochimice

### Generalități

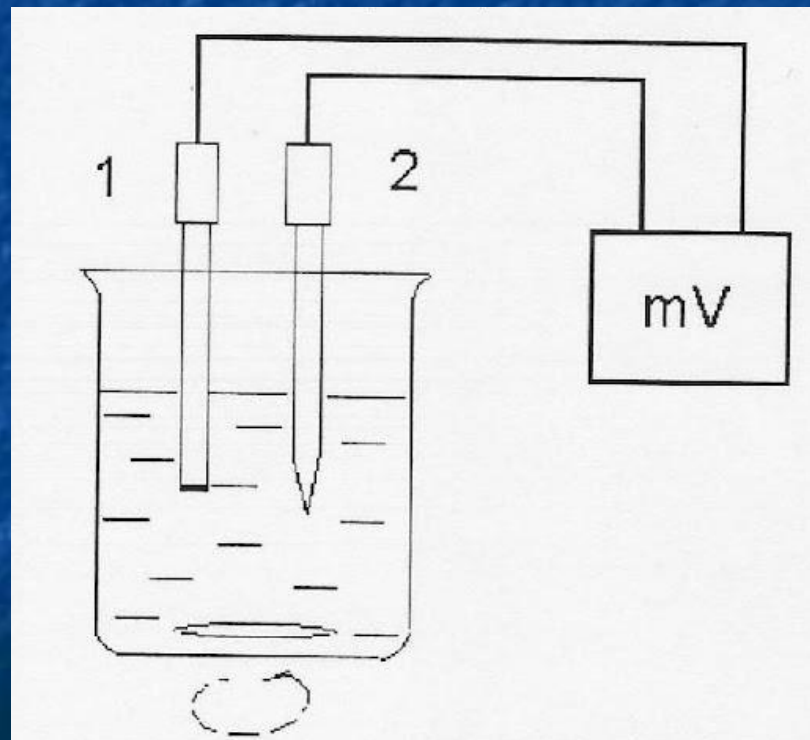
- Toate metodele utilizează în procesul de măsurare doi sau trei *electrozi* scufundați în electrolitul celulei, care funcționează cu sau fără diafragmă. Doi electrozi pot fi identici, de exemplu în conductometrie sau în metodele diferențiale sau diferiți, în marea majoritate a metodelor. În acest caz, unul dintre electrozi, cel pe care se produce reacția, este considerat *electrodul de măsură* (sau de lucru), iar celălalt *electrodul de referință*.



# Metode electrochimice

## Generalități

Fig. 1. Celulă de măsură: 1 - electrod de măsură, 2 - electrod de referință



# Metode electrochimice

## Generalități

- *Titrările electrochimice* utilizează măsurătorile unor parametri electrochimici pentru găsirea punctului de echivalență dintr-o analiză volumetrică.
- Se folosește un parametru furnizat de către electrozii indicatori, sensibili la una din speciile chimice implicate în titrare, fie din *titrant*, fie din *titrat*.
- Măsurătoarea propriu-zisă este în acest caz volumul - electrozii servind doar pentru indicarea, respectiv găsirea volumului de reactiv ce a reacționat cantitativ cu analitul din probă.



## Metode electrochimice

### Generalități

- În cadrul acestor metode, se determină potențialul electric la curent nul (forța electromotoare),  $E$ , ce apare spontan, între doi electrozi reversibili, unul fiind *electrod de măsură*, caracterizat prin potențialul acestuia,  $\varepsilon_m$  și celălalt *de referință* ( $\varepsilon_r$ ).
- Aceștia se află scufundați în soluția supusă analizei chimice. Perechea amintită formează un ansamblu denumit *celulă electrochimică* care are potențialul:

$$E = | \varepsilon_m - \varepsilon_r |.$$

## Metode electrochimice Generalități

Se cunosc două metode principale:

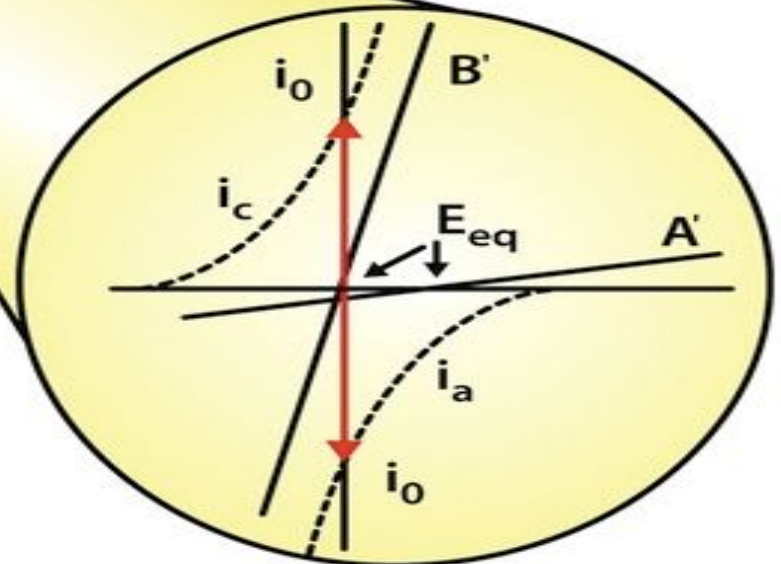
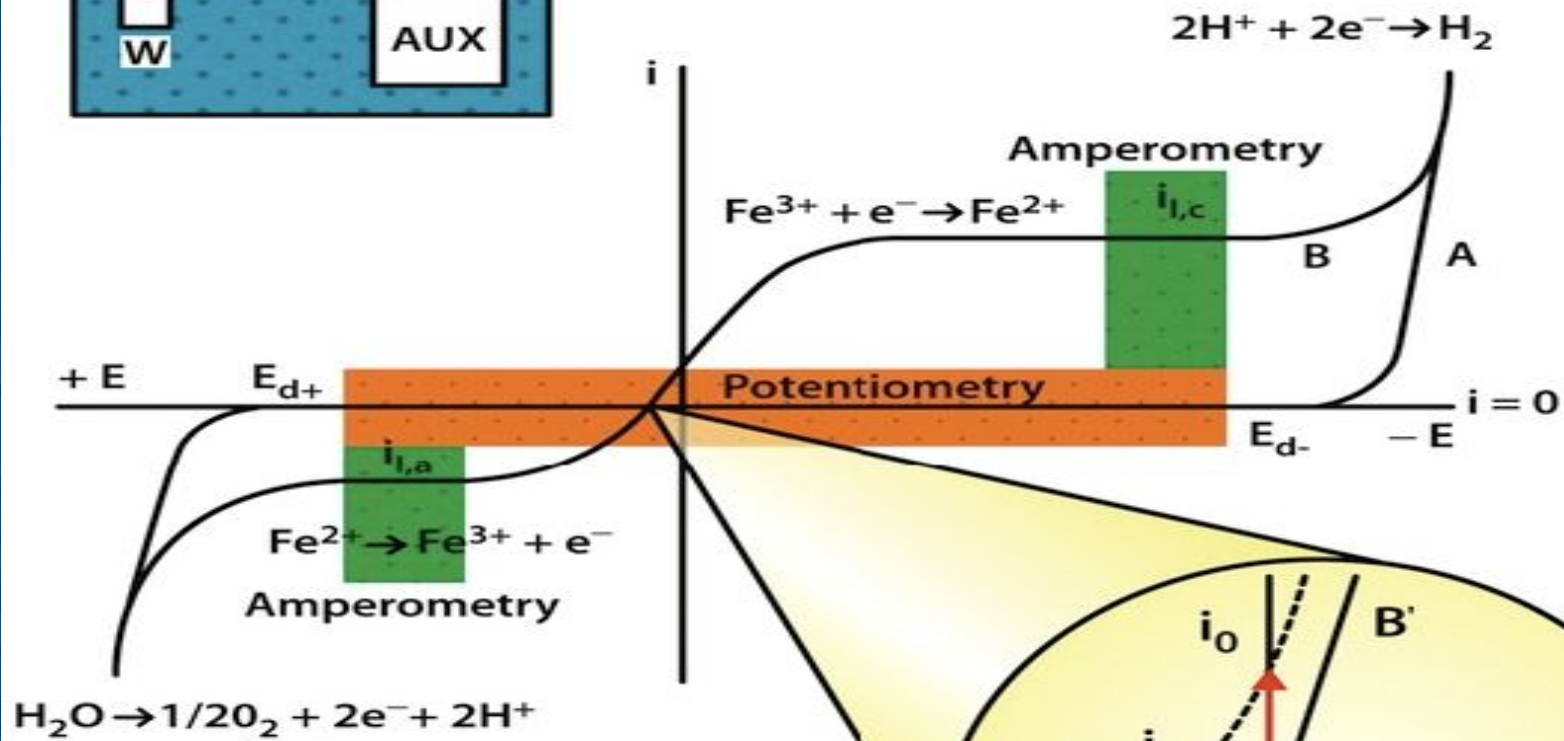
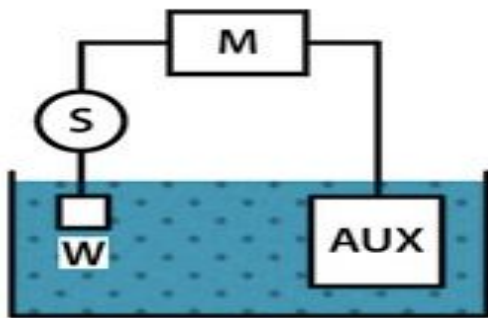
- *potențiometria directă*
- *titrările potențiometrice*

## Metode electrochimice

### Generalități

- *Potențiometria directă* este mult folosită în practică întrucât semnalul se pretează la o prelucrare automată sau la o înregistrare continuă.
- În această variantă se înregistrează în prealabil o curbă (sau grafic), în coordonate: **potențial de electrod – concentrație a substanței analizate**, și apoi, într-o a doua etapă, se măsoară **potențialul de electrod** din soluția supusă analizei.
- Din curba înregistrată se obține, fie grafic, fie analitic, concentrația necunoscută.





# Metode electrochimice

## Generalități

- *Titările potențimetrice*, mai utilizate în laboratoare datorită simplității, prețului de cost scăzut, preciziei și a exactității lor, sunt metode preferate în analize chimice, datorită durabilității electrozilor, a varietății reacțiilor pentru care se pot aplica precum și datorită posibilităților de automatizare.
- Acestea sunt, în esență măsurători de volume, momentul citirii volumului de titrant fiind indicat de electrodul de măsură. Celula constă, în ambele cazuri, din paharul (vasul) de titrare plus ansamblul format de cei doi electrozi și soluție, electrozii fiind legați la un milivoltmetru așa cum se observă în fig. 1.

## Metode electrochimice Generalități

- Reprezentarea electrozilor în cadrul textelor tehnice se face prin prezentarea formulelor chimice ale materialelor electrozilor obișnuite în electrochimie, separate prin bare verticale, care simbolizează, fiecare, interfețele dintre materialele de electrod sau electrod – soluție.
- Astfel, pentru un caz general, reprezentarea s-ar putea face în felul următor:

**Electrod 1 | Soluție ionică | Electrod 2**



# Metode electrochimice

## Generalități

- Uneori unul dintre electrozi este separat de soluție printr-o diafragmă. În acest caz interfața este simbolizată prin două bare verticale: ||.
- Este cazul electrozilor de referință unde prin aceasta se asigură compoziția constantă a soluției în contact cu electrodul, al cărui potențial este menținut la aceeași valoare pe toată durata măsurărilor. Considerând, de exemplu, celula:



În care electrodul indicator, cel din stânga, este un metal care are potențialul sensibil la ionii proprii,  $M^{z+}$ , electrodul de referință fiind, în acest caz, așa-numitul "*electrod de argint-clorură de argint*", aflat în contact cu o soluție saturată de ioni  $Cl^-$  (în conformitate cu denumirea). Acesta, după cum se va arăta în continuare, ar fi, în absența unei soluții saturate de KCl, sensibil la concentrația ionilor clorură, lucru evitat prin realizarea diafragmei și a contactului cu soluția saturată, a cărei concentrație în  $Cl^-$  este menținută "automat" constantă.

# Titrări potențiometrice

Aceste metode măsoară o specie chimică pe baza unei reprezentări a potențialului unui electrod, în funcție de volumul,  $V$ , folosit pentru titrare, pe baza dependenței funcționale

$$\varepsilon = f(V)$$

denumită și *curbă de titrare*. Obiectivul titrării este evaluarea *volumului de echivalență*. Curba poate fi explicată, în ceea ce privește *forma*, cu ajutorul *ecuației lui Nernst*:

# Titrări potențiometrice

Ecuția lui Nernst

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$



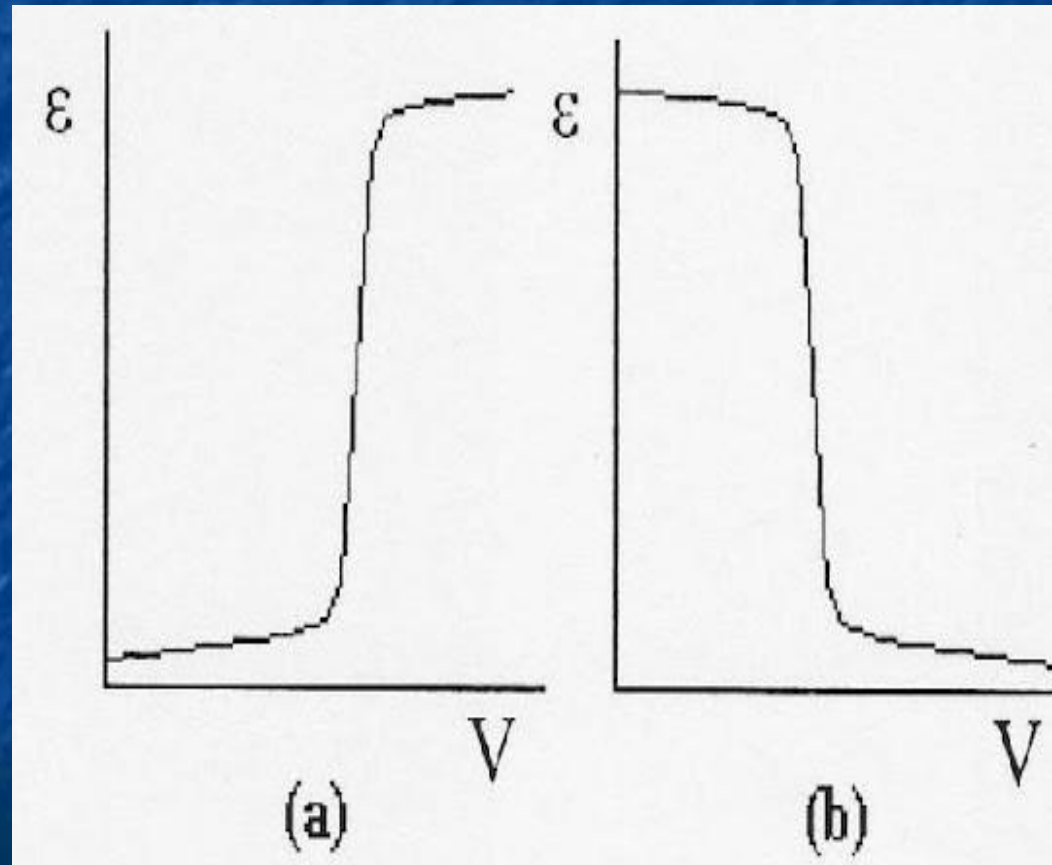
# Ecuatia lui Nernst

- $\varepsilon$  - este potențialul de electrod,
- $\varepsilon^0$  - potențialul normal standard,
- $R$  - constanta universală a gazului ideal ( $8,310 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),
- $T$  - temperatura absolută,
- $z$  - numărul de electroni schimbați în reacția ce are loc pe electrod,
- $F$  - numărul lui Faraday, în coulombi pe echivalent gram,
- $[\text{Ox}]$  - concentrația formei oxidate în  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,
- $[\text{Red}]$  - concentrația formei reduse în  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

# Instalația pentru titrarea potențiometrică



# Fig. Curbe de titrare potențiometrică





# Tipuri de electrozi

## *Electrozii de speța 1-a*

Metal, ion metalic sau  $M|M^{z+}$ ; pe care are loc echilibrul de electrod general:



Cea mai bună reproductibilitate și stabilitate o are electrodul de argint. Toți vor avea potențialul dependent de concentrația ionilor din soluția cu care este în contact direct,  $M^{z+}$  - lucru ușor de înțeles prin înlocuirea concentrațiilor speciilor participante în ecuația lui Nernst.

## *Electrozii de speța 1-a*

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln[M^{z+}]$$

# *Electrozii de speța 1-a*



002222



002233



002234



012638



012639



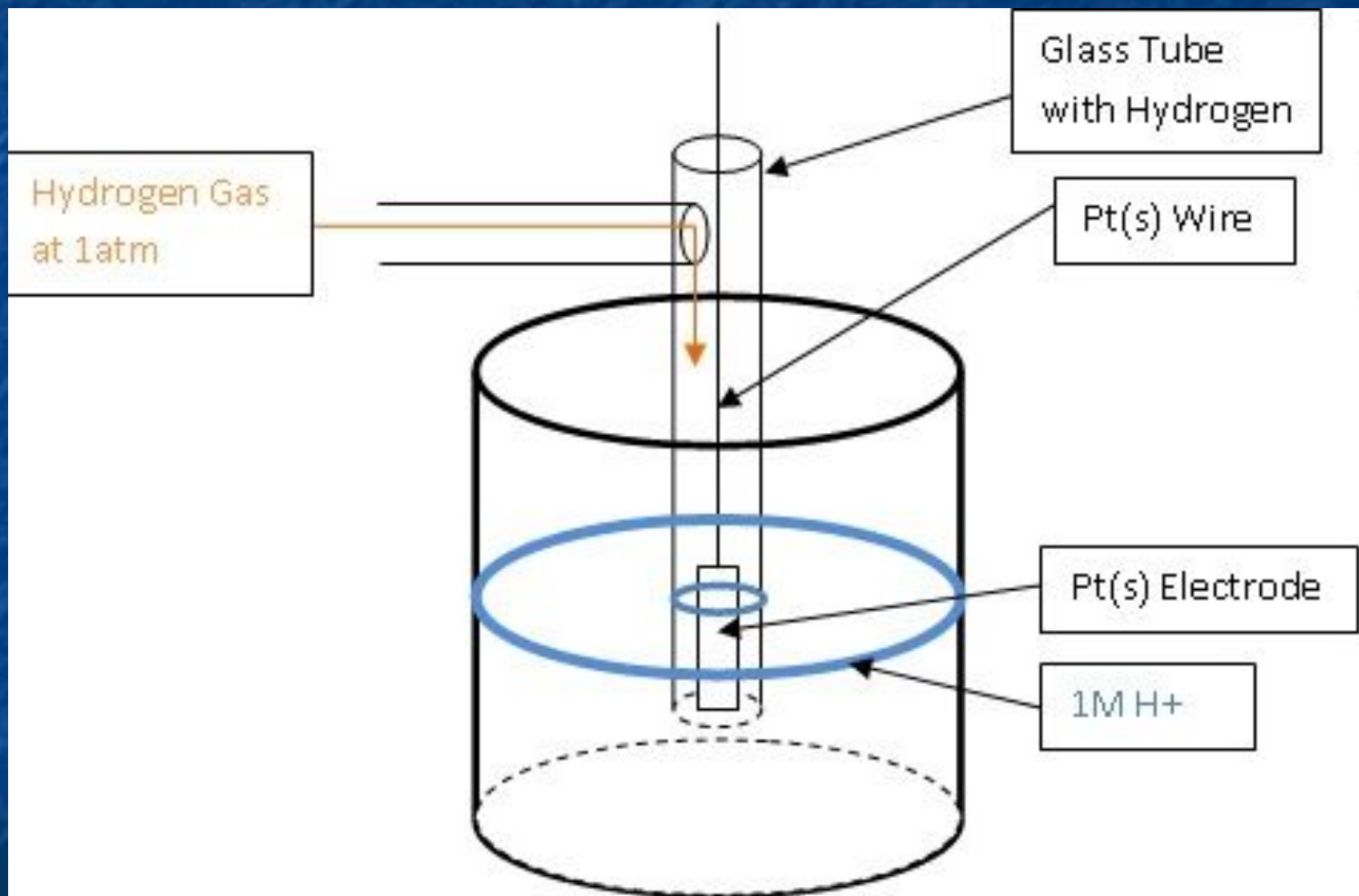
## ***Electrozii de speța 1-a***

cu echilibrul pe electrod:



În acest caz hidrogenul molecular este dizolvat fizic într-un metal nobile Pt (sau Pd). Rolul platinei este dublu, de conductor inert și de catalizator. Electroful propriu-zis este o placă din Pt (sau Pd) de 0.4 - 0.5 mm, cu suprafața de 1 cm<sup>2</sup> legată printr-un fir tot din Pt (Pd) fixat într-un tub de sticlă. Pe placă se depune electrolic Pt (platină poroasă - neagră) din soluția de acid hexacloroplatinic, H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>], timp de 1-2 minute, la o densitate de curent de 50-100 mA·cm<sup>-2</sup>

# *Electrodul de hidrogen* $(\text{Pt})\text{H}_2 \mid \text{H}^+$



# *Electrozii de speța 1-a*

## *Electrodul de hidrogen*

Ecuția potențialului de electrod se poate exprima:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{P_{H_2}^{1/2}}$$



# *Electrozii de speța 1-a*

## *Electrodul de hidrogen*

Dar, cum în situația considerată - standard - prin definiție se poate scrie:

**activitatea  $a_{\text{H}^+} = 1 \text{ mol/l}$  și presiunea  $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ ,**

în acest caz potențialul de electrod devine:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ$$

Cum  $\varepsilon^\circ$  se consideră 0,000 volți, printr-o convenție făcută internațional, menținându-se condițiile standard, măsurările față de acest electrod *permit măsurarea potențialului normal de electrod,  $\varepsilon^\circ$ , direct*. Dacă se păstrează constantă presiunea hidrogenului, electrodul poate fi utilizat și ca electrod de pH.

## *Electrozii de speța a 2-a*

sunt formați prin asocierea a două straturi: metal/sare greu solubilă a metalului respectiv, iar ultimul este în contact cu o soluție a unui anion al sării greu solubile.

## *Electrozii de speța a 2-a* **argint/clorură de argint**

**Electrodul de argint/clorură de argint**, cu formula electrochimică:



având reacția de echilibru pe electrod:



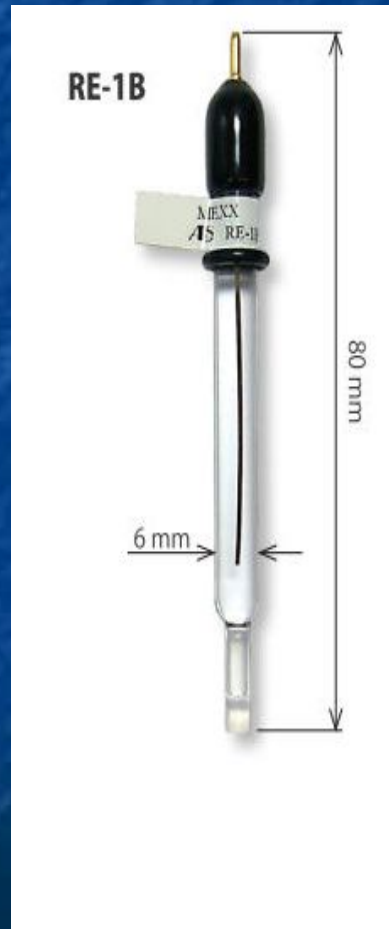
și potențialul de electrod:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{[Cl^{-}]}$$

Se observă că potențialul depinde logaritmic de inversa concentrației ionului clorură.



# Electrod AgCl



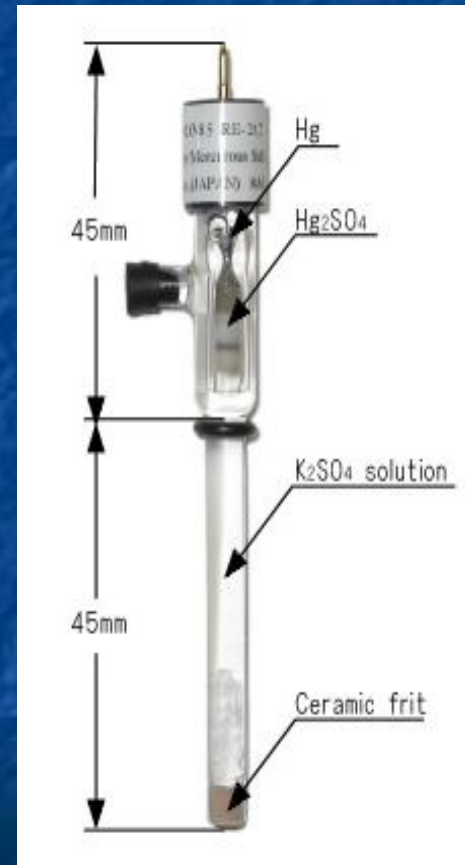
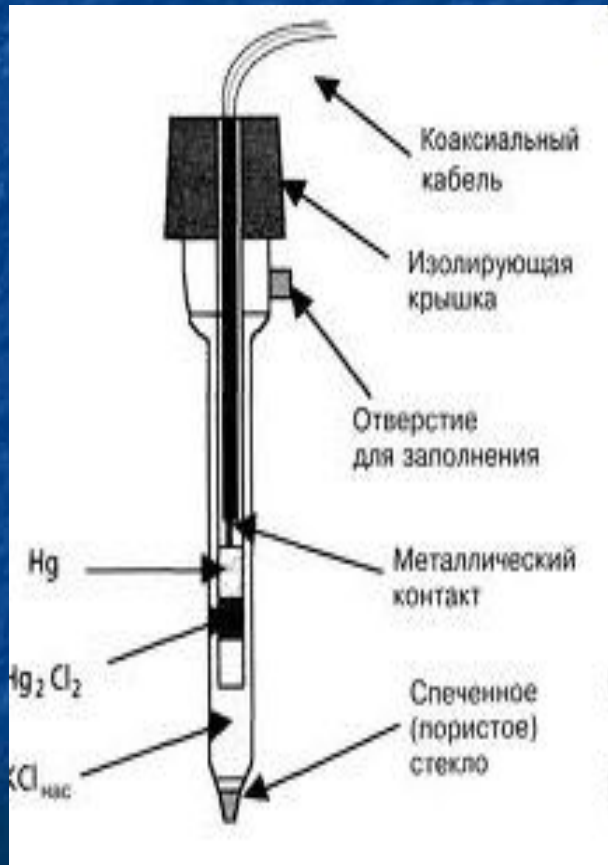
## *Electrozii de speța a 2-a* **de calomel**

**Electrodul de calomel**, care este format din contactul: mercur – clorură mercurică și care are reprezentarea electrochimică:



Ultimul este tot mai puțin folosit datorită problemelor de legătură de poluarea mediului. Evident că ambii electrozi sunt sensibili la ionii  $\text{Cl}^-$ . În soluție la o concentrație constantă a ionului clorură, potențialul acestora este, la temperatura camerei, practic o constantă.

# Electrod de calomel





# Electrozii de speța a 3-a

sunt formați dintr-un metal, pe care se află depuse două combinații greu solubile, dispuse în straturi subțiri succesive, în contact una cu alta (dintre care în contact cu metalul este o combinație a ionului metalului-suport). Astfel de electrozi sunt sensibili și funcționează reversibil la cationul unui alt metal.

# Electrozii de speța a 3-a

De exemplu, un astfel de electrod este redat de lanțul:



pe care are loc echilibrul ionic:



Fazele solide (cele notate (s)) dispărând din expresia potențialului de electrod, din considerente legate de teoria echilibrului chimic eterogen, se obține pentru potențialul de electrod al plumbului:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln[\text{Ca}^{2+}]$$

# Electrozii redox

sunt electrozi compuși din metale nobile scufundați în soluția a două specii chimice, aflate într-un echilibru reversibil una cu cealaltă, o formă fiind oxidată (Ox) iar cealaltă redusă (Red). Trebuie accentuat că *ambele specii (Ox și Red) sunt solubile* spre deosebire de cazurile precedente.



# Electrozii redox

O schemă generală de reprezentare a acestor electrozi este:



sau mai concret, dacă considerăm un electrod întâlnit curent în practica de laborator, anume electrodul redox Fe(II)/ Fe(III) acesta se reprezintă:



Potențialul de electrod se scrie fără nici o dificultate aplicând ecuația lui Nernst:

# Electrozii redox

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} = \varepsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

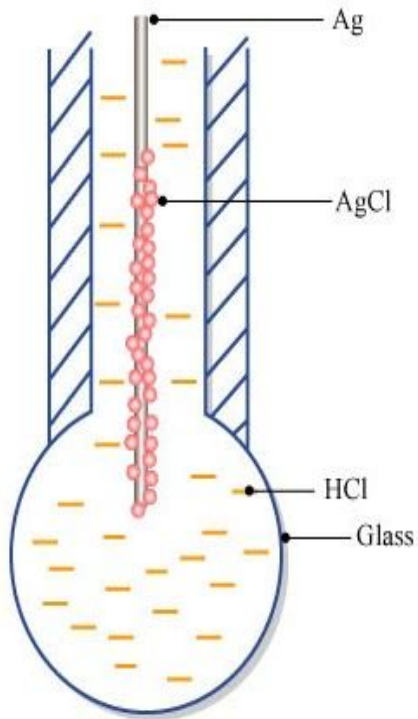
## *Electrozii membrana ion selectivi electrodul de sticlă*

Utilizarea sa se bazează pe faptul că potențialul existent la interfața membrană - soluție este:





# Electrod de sticlă



*Schematics of a glass electrode.*



## *Electrozii membrana ion selectivi electrodul de sticlă*

Simbolurile (1) și (2) reprezintă respectiv: (1) - specia H<sup>+</sup> de pe o parte a membranei (interiorul electrodului) iar (2) - aceeași specie în soluția de determinat. Expresia potențialului de membrană este cea a unei pile de concentrație:

$$\varepsilon = \text{const.} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}^{(2)}}{a_{H^+}^{(1)}}$$

## *Electrozii membrana ion selectivi electrodul de sticlă*

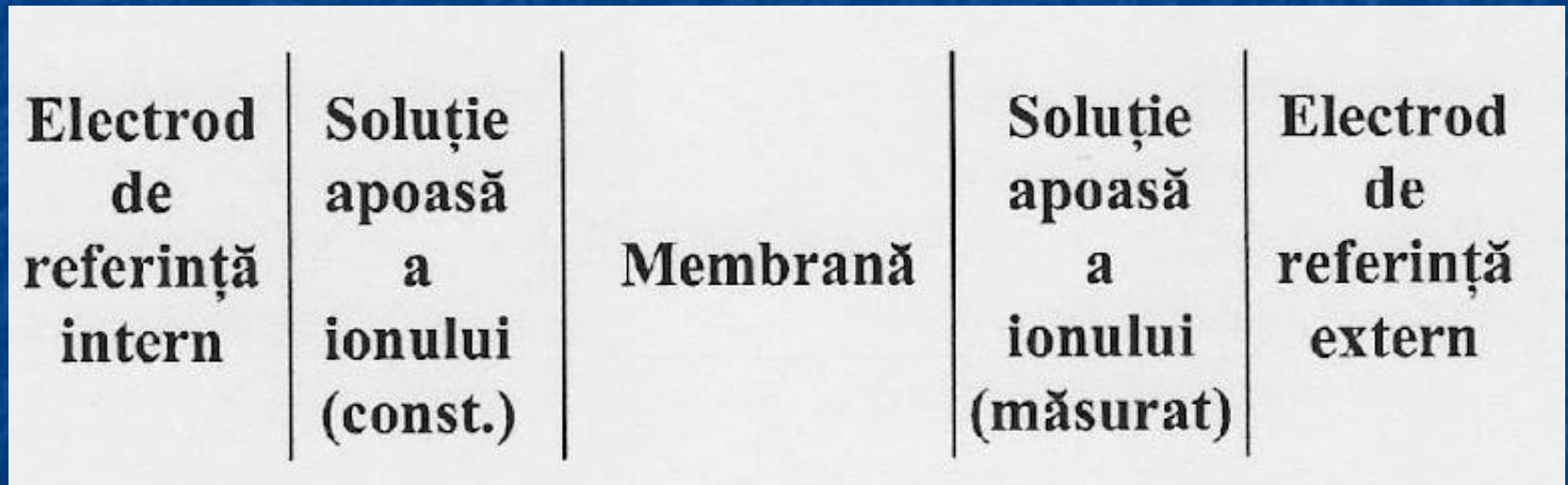
- Considerându-se concentrația (cea din interiorul electrodului de sticlă) constantă, se poate scrie expresia finală a potențialului electrodului de sticlă:

$$\mathcal{E}_{st} = \mathcal{E}_{st}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}^{(2)}$$



# *electrozi membrană ion selectivi*

Orice fază neapoasă, prezentând conducție ionică, interpusă între 2 soluții apoase constituie o membrană.



# *electrozi membrană ion selectivi*

Fețele membranei trebuie să aibă un rol de schimbător de ioni. Asemănător cu electrodul de sticlă sau considerând o pilă de concentrație, potențialul de membrană are, în general, expresia:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a^2}{a^1}$$

# *electrozi membrană ion selectivi*

Structura unui electrod membrană selectiv în celula de măsură

