

VI. METODE ELECHIMICE DE ANALIZĂ

VI.1. Generalități. Clasificarea metodelor electrochimice de analiză

Metodele electrochimice reprezintă un set de metode de analiză calitativă, cantitativă și structurală, care au la bază fenomene ce implică ioni și electroni, ce se desfășoară la suprafața de contact (interfața) a unui electrod cu un electrolit într-o celulă electrochimică. Semnal analitic în metodele electrochimice este unul din parametrii sistemului analizat, asociați cu conținutul analitului sau cu proprietățile celulei electrochimice: potențialul electrodului, cantitatea de electricitate, conductivitatea electrică, intensitatea curentului electric etc. Metodele electrochimice permit determinarea atât a substanțelor anorganice, cât și a celor organice, cu sensibilitate ridicată (coulometria, voltametria), selectivitate și rapiditate (ionometria, electrogravimetria). Simplitatea implementării și costul scăzut al aparatelor folosite pentru efectuarea analizei, precum și ușurința automatizării ciclului analitic, fac posibilă utilizarea metodelor electrochimice pentru detectarea substanțelor în fluxurile de lichid. O atenție deosebită se acordă folosirii metodelor electrochimice în controlul calității produselor farmaceutice, industriei alimentare, mediului ambiant etc.

Un electrod reprezintă un conductor electric tip I (conductibilitatea este asigurată de electroni), care contactează cu un conductor tip II (conductibilitatea este asigurată de ioni).

Electrozii tip I sunt de cele mai multe ori o plăcuță sau un fir metalic, suprafața căruia variază în dependență de metoda electrochimică respectivă. În unele metode electrochimice, în calitate de electrozi mai pot fi folosite plăci sau tije de grafit, care manifestă o electroconductibilitate înaltă.

Prin intermediul unui electrod curentul electric intră sau iese dintr-un electrolit. Electrocul la nivelul căruia electronii ies din electrolit, producându-se oxidarea (electrolitul cedează electronii electrodului), se numește anod, iar cel la nivelul căruia electronii intră în soluție, producându-se reducerea (electrolitul acceptă electronii cedați de electrod) se numește catod.

Electrolitul sau conductorul tip II este o soluție, care se capătă prin dizolvarea unei substanțe într-un solvent potrivit, ce asigură disocierea speciei dizolvate în ioni, producând o soluție conducătoare de electricitate. Deoarece concentrația speciei analizate de cele mai multe ori $< 10^{-4}$ mol/L, ceea ce nu asigură o electroconductibilitate suficientă, pentru asigurarea acesteia în soluția speciei de analizat se dizolvă un electrolit (excepție metoda conductometrică) ce nu afectează mărimea semnalului analitic (electrolit suport sau de fond).

Un electrolit este înțeles ca un mediu în care transferul de sarcină are loc ca urmare a mișcării direcționate a ionilor. Electrolitul trebuie să dizolve componentii probei de analizat pentru a fi bine determinate și nu trebuie să

interacționeze chimic cu ele. De asemenea electrolitul trebuie să aibă conductibilitate electrică ridicată și vâscozitate scăzută. Ca electroliti în metodele electrochimice de analiză, se folosesc de obicei soluții de săruri cu mobilitate ridicată a ionilor și care conțin anioni rezistenți la oxidare (percloruri, nitrați) și cationi ai metalelor alcaline, alcalino-pămâtoase, amoniu, etc. cu concentrațiile cuprinse în intervalul 0.01- 0,1 mol/L, soluții tampon. La analiza speciilor anaorganice se folosesc soluții apoase, iar a compușilor organici insolubili în apă, se utilizează solvenți protici neapoși (alcooli, acizi organici și anorganici, amoniac) și aprotici (acetonitril, dimetil sulfoxid, tetrahidrofuran).

Există mai multe modalități de clasificare a metodelor de analiză electrochimice. Conform IUPAC, se disting trei grupe de metode de analiză electrochimică:

- *metode în care nici stratul dublu electric și nici reacțiile electrodului nu trebuie luate în considerare (conductometria și titrarea conductometrică);*
- *metode legate de fenomene în stratul electric dublu, dar pentru care nu trebuie luate în considerare reacțiile electrodice (bazate pe utilizarea dependenței tensiunii de suprafață la interfața „electrod - soluție” de concentrația specie în soluție);*
- *metode asociate cu reacții electrodice (electrogravimetria, coulometria, potențimetria (metode care folosesc factori de excitație constantă) și voltamperometria (metoda care utilizează factori de excitație variabilă*

În funcție de prezența curentului electric în circuit, metodele electrochimice se împart în două grupuri:

- metode statice (curentul în circuit este zero). Acest grup include metode potențimetrice, care utilizează dependența valorii potențialului electrodului de activitatea (concentrația) unei substanțe în soluție și metoda conductometrică.
- metode dinamice (prin circuit curge current). Acest grup de metode de analiză electrochimice include coulometria, electrogravimetria, voltamperometria).

Semnalul analitic în metodele electrochimice de analiză depinde de diverși parametri fizici: conductivitatea electrică a soluției, caracteristicile celulei galvanice, curentul de electroliză sau cantitatea de electricitate consumată, etc. În tabel. 6.1 este reprezentată clasificarea principalelor metode electrochimice de analiză în funcție de parametrul măsurat.

În funcție de tehnica îndeplinirii, metodele de analiză electrochimică pot fi directe sau indirecte. Metodele directe utilizează dependența parametrului electric respective de concentrația (activitatea) specie analizate. De exemplu, concentrația totală a diferiților ioni într-o soluție este determinată cu metoda conductometriei directe prin valoarea conductivității electrice. În metodele indirecte, modificarea valorii unui parametru electric este utilizată pentru a stabili Tabelul 6.1. Clasificarea metodelor electrochimice de analiză în dependență de parametrul măsurat.

Metoda	Parametrul măsurat	Condițiile măsurării
Conductometria	Conductibilitatea specifică, κ , $\text{cm} \cdot \text{cm}^{-1}$	Curent alternativ ($\sim 1000 \text{ Hz}$)
Potențiometria	Potențialul electrodului (F.E.M. a celulei galvanice) E , V	$I = 0$
Culometria	Cantitatea de electricitate, Q , C	$I = \text{const}$ sau $E = \text{const}$
Electrogravimetria	Masa electrodului, m , g	$I = \text{const}$ sau $E = \text{const}$
Voltametria/polarografia	Intensitatea curentului, I , μA	$I = f(E_{\text{aplicat}})$
Cronoamperometria, Cronopotențiometria	Timpul de desfășurare a proceselor la electrod	$I = \text{const}$ sau $E = \text{const}$

punctul final al titrării. De exemplu, în metoda titrării conductimetrice, detectarea punctului final al titrării se realizează prin trasarea conductivității față de cantitatea de titrant adăugată.

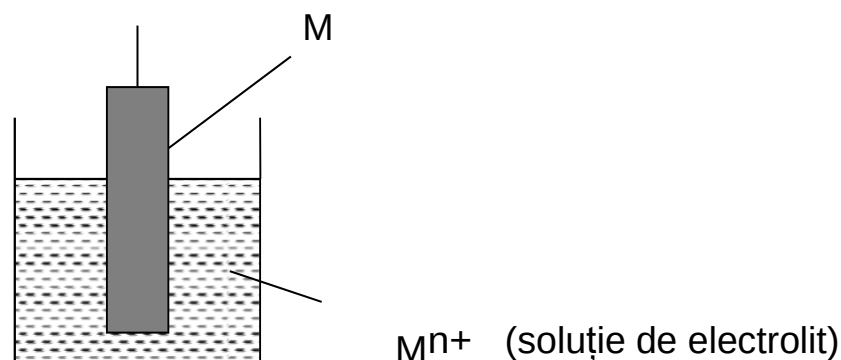
Particularitățile metodelor electroanalitice:

- pot fi utilizate numai pentru analiza probelor în soluție sau în topitură, în care pot exista ioni;
- pot fi utilizate pentru determinarea oricărei specii analitice care este implicată direct sau indirect într-o reacție cu transfer de electroni;
- soluțiile utilizate pentru determinările electroanalitice sunt de cele mai multe ori apoase, dar poate fi utilizat orice mediu în care pot exista ioni, iar specia de analizat este solubilă;
- sunt metode sensibile, permit determinarea cu ușurință a unor specii la concentrații de 10^{-8} mol/l ;
- domeniul de concentrație pentru care se pot face determinări este mare (de cele mai multe ori de 4 sau 5 ordine de mărime);
- pentru analiză sunt necesare volume mici de probă (de ordinul micro-mili litrilor);
- permit efectuarea determinărilor „*in vivo*”;
- aparatura utilizată este relativ mai ieftină, în comparație cu alte metode instrumentale.

6.2. Electrod. Reacții electrochimice. Potențial de electrod

Reieșind din funcția unui electrod de a transforma activitatea sau concentrația speciei analizate într-o mărime de natură electrică ce poate fi măsurată experimental se poate spune ca el joacă rol de **traductor**.

În sensul cel mai general, un *electrod* este definit ca un *conductor electronic*, în contact cu un *conductor ionic*.



Totalitatea fenomenelor care au loc la interfața electrod (solid)/soluție de electrolit (lichid), se numesc *processe de electrod* și acestea pot fi:

- **reacții electrochimice;**
- **fenomene de transport a materiei din soluție pe electrod** care se desfășoară succesiv și cu viteze diferite.

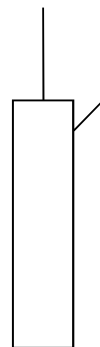
Reacțiile electrochimice sunt reacții cu schimb de electroni care au loc pe suprafața electrozilor. Transferul de electroni are loc în mediu heterogen, între electrodul solid și o specie, oxidantă sau reducătoare, din soluția de electrolit.

Observație:

Specia chimică capabilă să participe în reacția electrochimică la interfața electrod/soluție (se oxideze sau se reduce) se numește **specie electroactivă**, și este specia responsabilă de apariția proceselor de electrod și respectiv a semnalului analitic respectiv.

În metodele statice sau la echilibru atunci când un fir sau o placă din metalul M contactează cu soluția care conține ioni metalului (M^{n+}), se pot desfășura următoarele procese:

(a) ioni metalici din soluție se reduc și se depun pe firul sau placa metalică



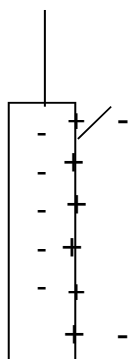
M

- electrodul cedează electroni și se încarcă pozitiv;
- reacția electrochimică este una **de reducere**:

 M^{n+}

- prin definiție, electrodul pe suprafața căruia are loc **reacția electrochimică de reducere** se numește **catod (capătă sarcină electrică pozitivă)**;
- ionii negativi din soluție sunt atrași pe suprafața electrodului, astfel încât la limita de separare electrod / soluție se formează un strat dublu electric.

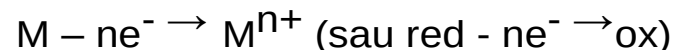
(b) metalul se dizolvă și pune în libertate ionii M^{n+} care trec în soluție:



M



- electroni cedați sunt preluați de electrod, care se încarcă negativ;
- reacția electrochimică este una **de oxidare**:



- prin definiție, electrodul pe suprafața căruia are loc **reacția electrochimică de oxidare** se numește **anod (capătă sarcină electrică negativă)**;
- ionii pozitivi din soluție sunt atrași pe suprafața electrodului, astfel încât la limita de separare electrod / soluție se formează un strat dublu electric.

▪ **Diferența de sarcină electrică (încărcare electrică) (E)**, care se stabilește la interfața electrod/soluție de electrolit (stratul dublu electric) în condiții de echilibru dinamic, se numește **potențial de electrod**.

▪ **Valoarea potențialului de electrod** depinde de natura și activitatea speciei electroactive (specia care participă la reacția electrochimică) și este dat de *relația lui Nernst*:

$$E = E_{(M^{n+}/M)}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln(a_{M^{n+}}) \quad (6.1)$$

unde: R – constanta universală a gazelor;

T – temperatura absolută, ° K;

F – numărul (constanta) lui Faraday (96485 c/mol echiv);

n – numărul de electroni participanți în reacția electrochimică;

$a_{M^{n+}}$ – activitatea ionilor M^{n+} din soluția de electrolit.

Înlocuind valorile constantei universale a gazelor și constantei lui Faraday și logaritmul natural cu logaritmul zecimal la temperatura egală cu 25 °C se obține expresia care este mai comodă pentru efectuării calculelor care se folosește

mai frecvent:

$$E = E^{\circ}_{(M^{n+}/M)} + \frac{0,059}{n} \lg(a_{M^{n+}}) \quad (6.2)$$

$E^{\circ}_{(M^{n+}/M)}$ se numește **potențial standard al cuplului redox respectiv**, are o valoare constantă și tabelată, caracterizează din punct de vedere calitativ cuplul redox (M^{n+}/M), și reprezintă potențialul unui electrod imersat într-o soluție de electrolit, în care activitatea sau concentrația $M^{n+} = 1$ mol/L.

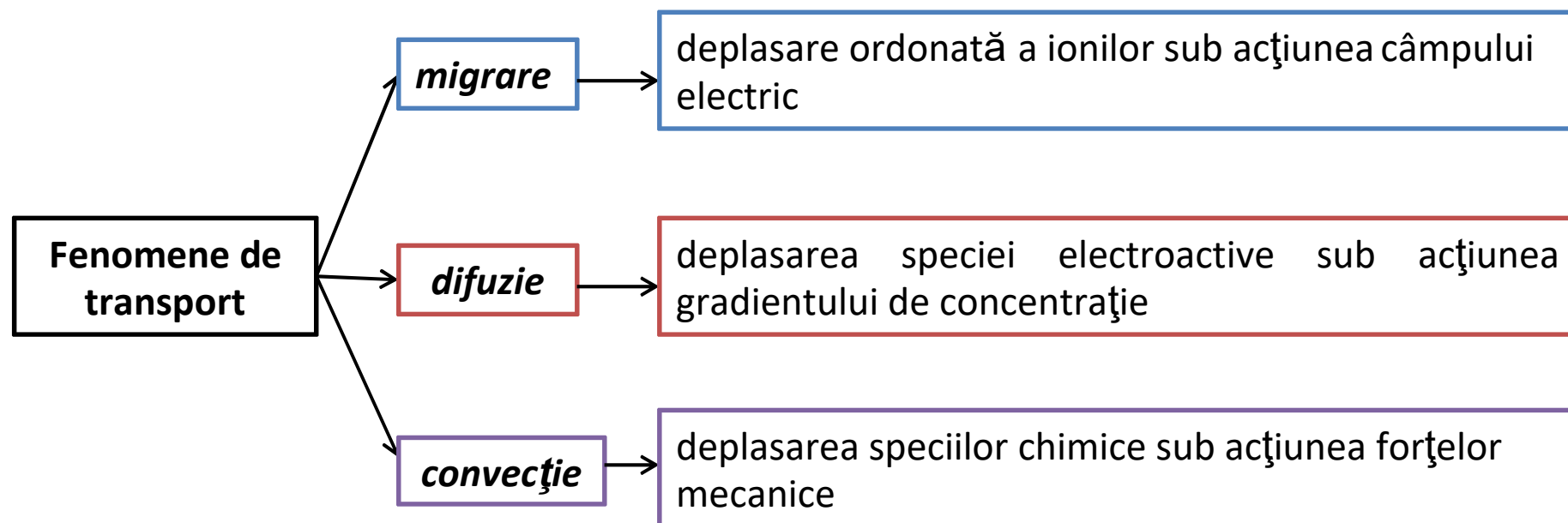
Cel de al doilea termen al relației lui Nernst, caracterizează din punct de vedere cantitativ cuplul redox care participă la reacția electrochimică, și arată dependența potențialului de electrod de activitatea (concentrația) speciei electroactive din soluție.

6.3. Fenomene de transport a materiei în soluție

Desfășurarea reacțiilor electrochimice determină o variație a activității (concentrației) speciilor oxidante sau reducătoare la suprafața electrodului de aceea în procesele de electrod trebuie luate în considerare și fenomenele de transport a materiei între suprafața electrodului și interiorul soluției de electrolit.

Observație:

Deplasarea speciilor chimice prin migrare și convecție se desfășoară pe porțiuni mari ale volumului de soluție sau chiar în întreaga masa a acesteia. Spre deosebire de migrare și convecție, difuzia are loc numai în imediata vecinătate a suprafeței electrodului.



6.4. Celule electrochimice

Unul dintre accesoriile principale în metodele electrochimice de analiză este *celula electrochimică*, care reprezintă un ansamblu format din doi electrozi (în voltametrie se pot utiliza trei electrozi), ce contactează cu soluția speciei de analizat.

Potențialul unui electrod nu poate fi măsurat în valoarea absolută, experimental se măsoară diferența de potențial dintre doi sau mai mulți electrozi ai unei celule electrochimice.

Celulele electrochimice sunt dispozitive experimentale utilizate pentru măsurarea experimentală a diferenței de potențial a electrozilor sau a tensiunii electromotoare. Celulele electrochimice sunt de obicei confecționate dintr-un material chimic inert, cum ar fi cuarțul sau sticla termorezistentă (Pyrex). Utilizarea unui polimer inert chimic (teflon) face posibilă utilizarea celulelor electrochimice în analiză, metalelor și compușilor organici, deoarece practic nu sunt adsorbite pe teflon.

Clasificarea celulelor electrochimice:

(a) În funcție de construcția lor, celulele electrochimice pot fi:

- *celule electrochimice fără joncțiune* – când cei doi electrozi sunt imersați în aceeași soluție de electrolit (figura 6.1,a)

▪ **celule electrochimice cu joncțiune** – când electrozi sunt introduși în două compartimente ale celulei, care conțin soluții de compoziție diferită care sunt separate de o joncțiune constituită dintr-o masă poroasă sau punte electrolitică (figura 6.1, b)

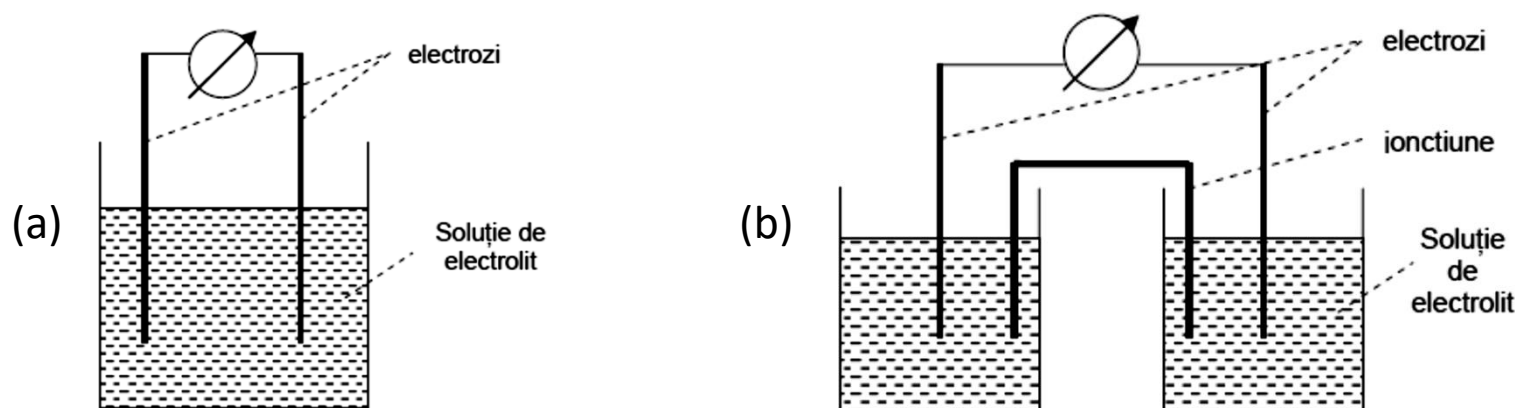


Figura 6.1. Tipuri de celule electrochimice după modalitatea alcătuirii circuitului interior

(b) În funcție de natura proceselor electrochimice, care au loc la suprafața electrozilor, celulele electrochimice pot fi :

▪ **celule de tip element galvanic** – constă din doi electrozi și una sau mai multe soluții de electrolit și pot converti spontan energia chimică în energie electrică pe care o poate furniza în exterior. În acest caz reacțiile electrochimice decurg spontan, în absența curentului electric (figura 6.2, a).

▪ **celule de tip electroliză** – în acest caz, reacțiile electrochimice se desfășoară sub acțiunea unui curent electric exterior. În urma trecerii curentului electric au loc reacțiile electrochimice la interfața electrod / soluție, și determină modificarea concentrației componentilor din masa de soluție (figura b). În acest caz, se consumă energie electrică pentru a se realiza reacțiile electrochimice la electrozi.

(c) În funcție de natura reversibilă sau ireversibilă a reacțiilor electrochimice, celulele electrochimice pot fi:

▪ **celule reversibile** – atunci când inversarea sensului de trecere a curentului electric duce implicit la o inversare a sensului de desfășurare a reacțiilor electrochimice;

▪ **celule ireversibile** – atunci când inversarea sensului de trecere a curentului electric prin celulă determină apariția unor reacții diferite la unul sau la ambii electrozi.

Observație:

Indiferent de natura celulei electrochimice, transportul curentului electric prin celulă se realizează prin trei procese distincte:

- **prin intermediul electronilor** – în electrozi și în conductorii exteriori;
- **în soluție** – prin migrarea ionilor pozitivi și negativi;
- **la interfața electrod/soluție** – prin intermediul reacțiilor electrochimice.

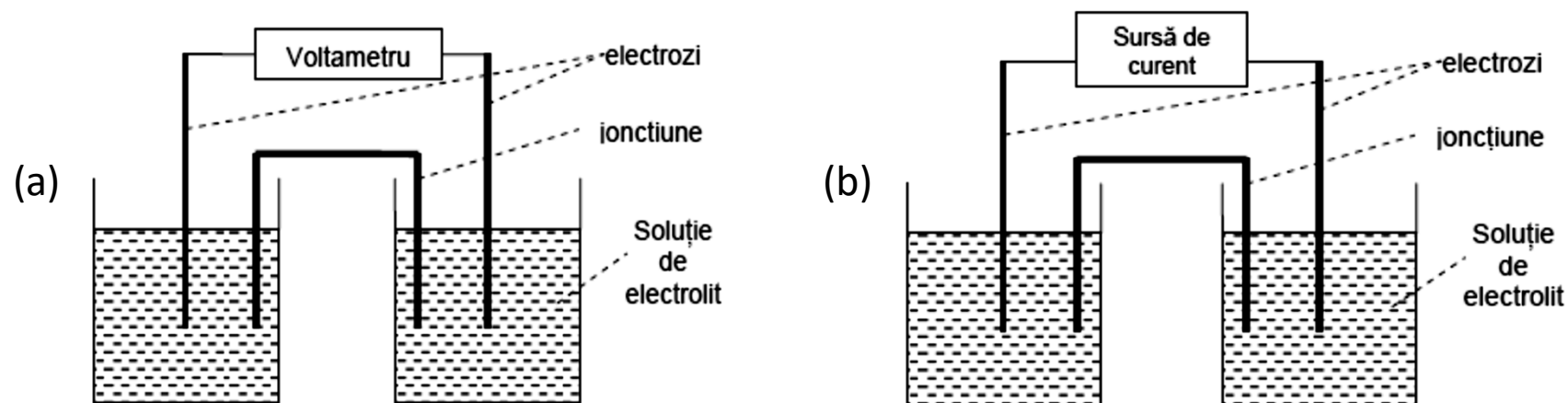


Figura 6.2. Tipuri de celule electrochimice în funcție de *natura proceselor electrochimice, care au loc la suprafața electrozilor*

6. 5. Reprezentarea celulelor electrochimice:

La reprezentarea unei celule electrochimice se utilizează următoarele simboluri:

- „,” – indică două specii din aceeași fază sau același tip de fază, dar unde nu apare un potențial;
- „/” – indică suprafața de contact dintre două faze la care poate apărea un potențial (interfața electrod solid-electrolit);
- „//” – indică o punte electrolitică de sare sau diafragmă poroasă de jonctiune a două suprafețe de contact la care pot apărea potențiale;
- componenții chimici ai celulei sunt indicați prin simbolurile chimice corespunzătoare, iar activitățile sau concentrațiile acestora sunt indicate în paranteză;
- prin convenție, **în stânga** se notează electrodul (semicelula) la care are loc **procesul de oxidare electrochimic (anodul**

care posedă sarcină negativă sau pozitivă mai mică), iar în *dreapta* electrodul (semicelula) la care are loc *procesul electrochimic de reducere* (catodul care are sarcină electrică pozitivă sau negativă mai mică);

- prin convenție s-a stabilit că în cazul celulelor de tip element galvanic: **anodul are semnul negativ**, iar **catodul este pozitiv**, pe când în cazul celulelor de tip electroliză: **anodul este pozitiv**, iar **catodul are semnul negativ**.

De exemplu: $(-) \text{Zn} / \text{Zn}^{2+} (0,1 \text{ M}), \text{SO}_4^{2-} (0,1 \text{ M}) // \text{SO}_4^{2-} (0,1 \text{ M}), \text{Cu}^{2+} (0,1 \text{ M}) / \text{Cu} (+)$

Anod

Catod

În cazul celulelor de tip electroliză cu toate că nu este o regulă strictă de reprezentare a electrozilor, se indică procesul electrochimic care se desfășoară la interfața fiecăruia. Prin definiție, electrodul care este sursă de electroni (are sarcină negativă) și la interfața căruia se desfășoară procesul de reducere electrochimică, este *catod*, iar electrodul la interfața căruia are loc procesul de oxidare electrochimică, este *anod*. Semnalele analitice în aceste metode sunt cantitatea de electricitate consumată la realizarea reacției electrochimice, intensitatea curentului celulei electrochimice și masa substanței care rezultă în urma reacției electrochimice.

Metodele electrochimice de analiză au cunoscut o dezvoltare impunătoare în ultimele decenii datorită aplicării lor în controlul calității produselor alimentare, industriei farmaceutice, monitorizarea mediului etc.. Cel mai frecvent sunt aplicate voltammetria (inclusiv polarografia), potențimetria (inclusiv ionometria), coulometria și conductometria.

Metodele de analiză electrochimice utilizează dependența diferitelor proprietăți electrice ale mediului de conținutul cantitativ și compoziția calitativă a probelor analizate.

Schimbare potențialului de electrod în funcție de procesele fizico-chimice care au loc în substanță, inclusiv reacții selective ale electrozilor ion-selectivi sensibili pentru un număr mare de cationi și anioni.

Schimbare *electroconductibilității* și a constantei dielectrice a unei substanțe în funcție de concentrația componentelor sale (metoda *conductometrică* și *amperometrică*).

Determinarea *cantității de electricitate* la transformarea electrochimică a speciei de analizat în celula electrochimică (metoda *coulometrică*).

- Determinarea speciilor la nivel de urme aplicând metodele voltametrice în diferite variante. Cele mai sensibile metoda voltametrice au o sensibilitate de ordinal 0,005–1 $\mu\text{g} / \text{mL}$ de probă.

VII. METODE POTENȚIOMETRICE

Metodele potențimetrice de analiză sunt metode care se bazează pe *măsurarea potențialului unui electrod introdus în soluția unui electrolit ce conține specia de analizat*. Deoarece, potențialul unui electrod nu poate fi măsurat în valoare absolută, experimental se măsoară tensiunea electromotoare a unei celule de tip element galvanic - **celula potențimetrică**, formată prin asocierea a doi electrozi, potențialul unuia dintre care este cunoscut cu exactitate.

Celula potențimetrică este alcătuită din doi electrozi:

- **un electrod indicator** – este electrodul pe suprafața căruia are loc reacția electrochimică reversibilă, a cărui potențial depinde de activitatea speciei electroactive din soluția de analizat (soluție de electrolit);
- **un electrod de referință** – este un electrod indiferent la procesele care au loc în soluția electrolitului analizat, și care are un potențial constant, cunoscut cu exactitate, mărimea căruia nu se modifică pe parcursul efectuării măsurătorilor.

7.1. Legea cantitativă a potențimetriei

Celula potențimetrică este reprezentată prin lanțul electrochimic:

electrod de referință / soluția de analizat / electrod indicator

Într-o celulă potențimetrică, obținută prin asocierea unui electrod indicator și a unui electrod de referință, forța (tensiunea) electromotoare (F.E.M. sau T.E.M.) măsurată experimental la o valoare practic zero a curentului electric care circulă între cei doi electrozi, este dată de:

$$F.E.M. = \Delta E = E_{ind.} - E_{ref.} + E_{jon.} \quad (7.1)$$

unde: $E_{ind.}$ este potențialul electrodului indicator;

$E_{ref.}$ – potențialul electrodului de referință;

$E_{jon.}$ – potențialul de joncțiune.

Dacă procesul electrochimic, care are loc la suprafața electrodului indicator (procesul generator de potențial) este:



atunci potențialul electrodului indicator va depinde de activitatea ionilor Me^{n+} , conform legii lui Nernst:

$$E_{ind.} = E_{(Me^{n+}/Me)}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln(a_{Me^{n+}}) = E_{(Me^{n+}/Me)}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg(a_{Me^{n+}})$$

(dacă activitatea ionilor în soluții nu este cunoscută, aceasta este înlocuită cu concentrația lor molară).

În aceste condiții, tensiunea electromotoare a celulei potențiometrice va fi dată de expresia:

$$F.E.M. = E_{(Me^{n+}/Me)}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg(C_{Me^{n+}}) - E_{ref} + E_{jon.} \quad (7.2)$$

$$F.E.M. = K + \frac{0,059}{n} \lg(C_{Me^{n+}}) \quad (7.3)$$

unde: K – constantă de proporționalitate care înglobează valoarea potențialului standard al cuplului redox Me^{n+}/Me care participă la reacția electrochimică, valoarea potențialului electrodului de referință și valorile potențialelor de joncțiune.

*Formula 7.3 reprezintă expresia matematică a **legii cantitative a potențiometriei**.*

Pentru a putea fi utilizată în practică această relație trebuie liniarizată:

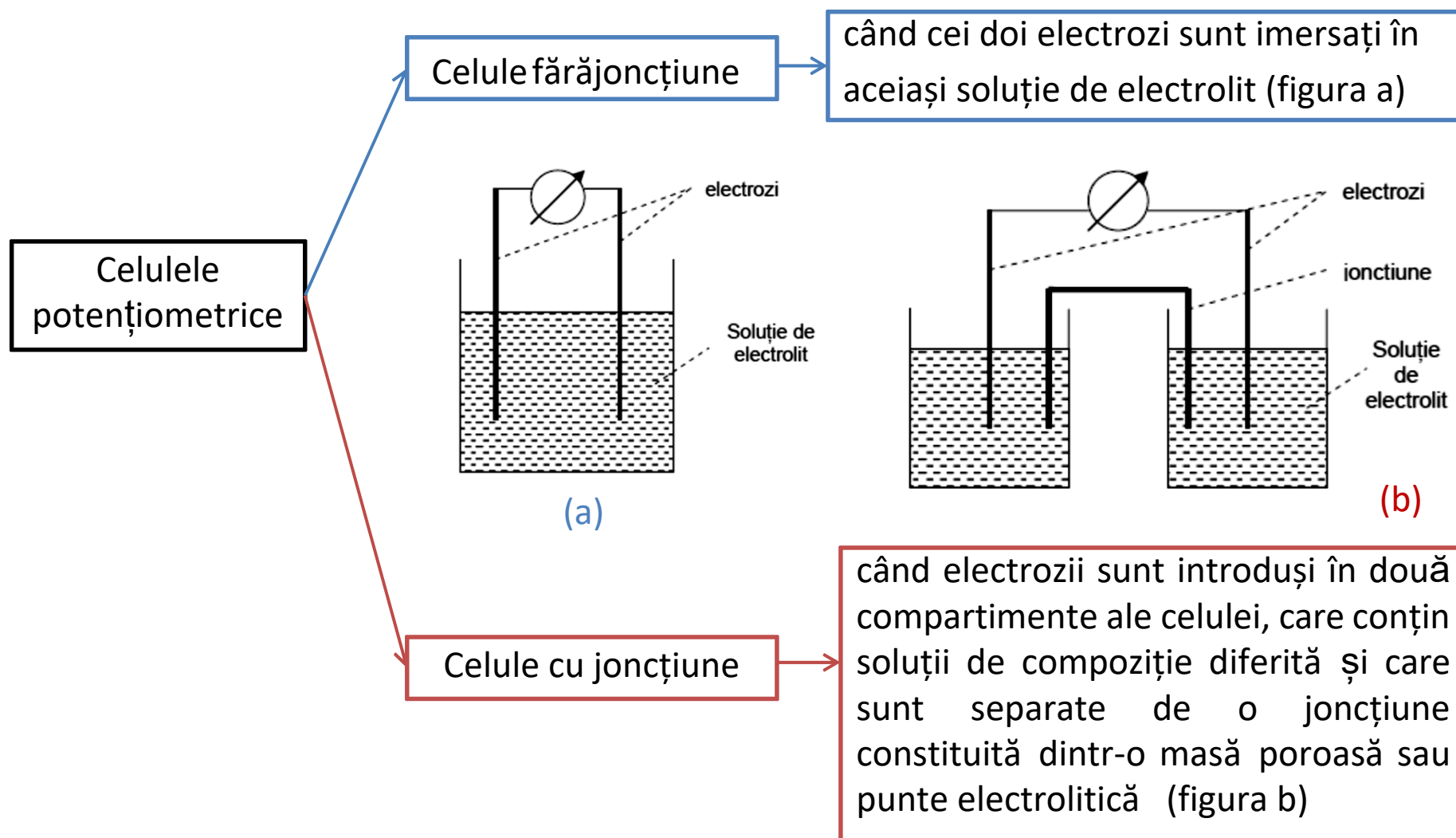
$$p(C_{Me^{n+}}) = -\lg(C_{Me^{n+}})$$

$$F.E.M. = K - \frac{0,059}{n} p(C_{Me^{n+}}) \quad (7.4)$$

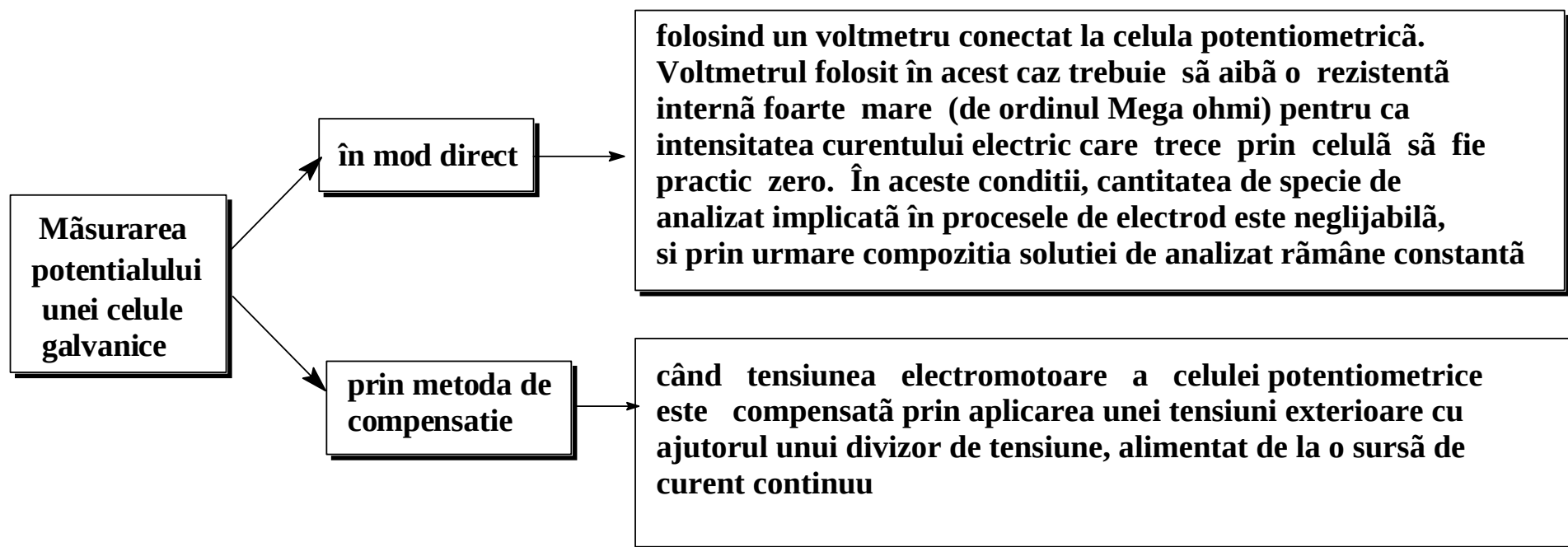
*Formula 7.43 reprezintă expresia matematică a **formeii liniare a legii cantitative a potențiometriei**.*

7.2. Aparatura utilizată în potențiometrie

Pentru măsurarea experimentală a tensiunii electromotoare se folosesc celulele potențiometrice, **de tip element galvanic**, formate prin imersarea a doi electrozi – **un electrod indicator și un electrod de referință** – în soluția de analizat.



Experimental, potențialul sau forța electromotoare a unei celule potențimetrice se poate măsura în mod direc și prin metoda compensării:



Metoda determinării directe este mai simplă în realizare, dar rezultatele obținute cu această metodă nu se caracterizează printr-o exactitate înaltă. Această metodă se folosește în cazurile când nu este necesitatea de a determina potențialul electrodului sau forța electromotoare a celulei galvanice cu exactitate înaltă și când se urmărește schimbarea mărimii potențialului (titrarea potențimetrică).

În metode de compensație se utilizează schema de compensare (figura 7.1), componentele de bază ale căreia sunt potențimetrul lui Poguendorf, care permite de a măsura potențialul cu exactitatea de 10^{-3} mV, și elementul lui Weaston, care este o sursă de potențial cu mărime constantă.

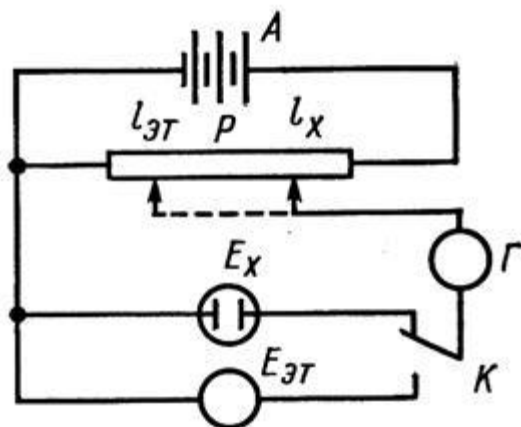


Figura 7.1. Schema de compensare de măsurare a F.E.M. a celulei galvanice. A – acumulator, P – potențiometrul Poghendorf, E_X – celula galvanică cu proba de analizat, E_{3T} – sursă de potențial cu mărime constantă (elementul lui Weston); Γ – galvanometru; K – întrerupător; l_{3T} și l_X – pozițiile cursorului potențiometrului la efectuarea măsurărilor.

Măsurătorile se efectuează în modul următor: 1) se include în circuit sursa standardă de potențial și schimbând poziția cursorului potențiometrului se egalează potențialul acumulatorului cu potențialul susei de potențial standard (indicele 0 a galvanometrului) (circuitul se închide pe durate scurte de timp (2-3 s) pentru a nu dezechilibra elementul

Weston); 2) se scoate din circuit sursa standardă de potențial, se include celula galvanică și cu al doilea cursor al potențiometrului se egalează potențialul celulei galvanice cu potențialul acumulatorului. Potențialul (F.E.M.) celulei galvanice se citește de pe potențiometrul.

Periodic (peste 50 – 60 min.) se verifică și se corectează potențialul acumulatorului care este vărsat în circuit.

Avantajul metodei de compensare la măsurarea F.E.M. este o precizie ridicată și absența erorilor asociate cu rezistența elementului sau polarizarea acestuia.

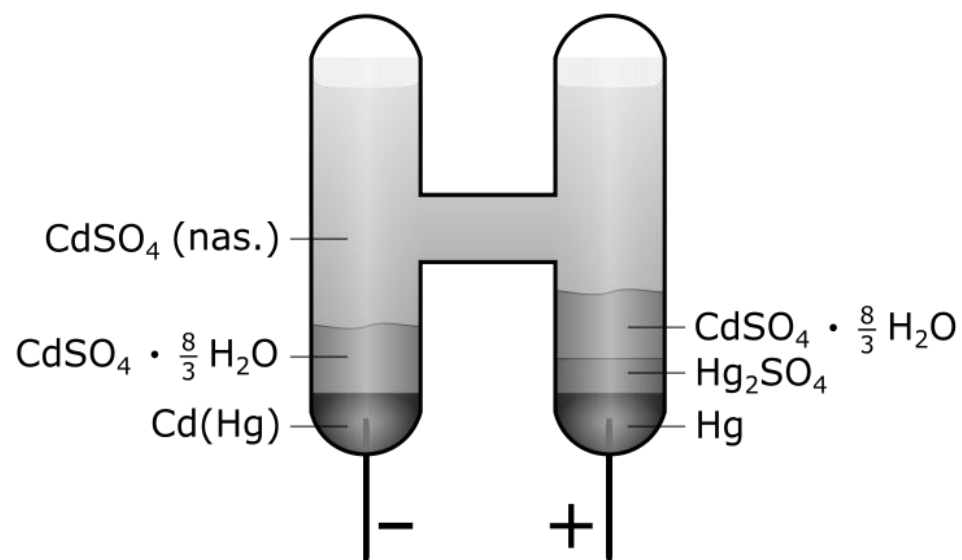


Figura 7.2. Elementul Weston.

Elementul Weston este compus din două epruvete de sticlă conectate între ele în forma H. Într-o epruvetă este plasat mercur metalic și pastă de sulfat de mercur, care este preparată similar cu pasta de calomel. În cea de-a doua epruvetă este plasat amalgamul de cadmiu (10-13% cadmiu) și cristale de sulfat de cadmiu cristalohidrat. Vasul este umplut cu o soluție saturată de sulfat de cadmiu CdSO_4 . În ambele epruvete sunt sudate câte un fir de platină care contactează cu mercurul și amalgamul de cadmiu. Elementul Weston se notează astfel: (-) $\text{Cd} / \text{CdSO}_4 // \text{SO}_4^{2-}, \text{Hg}_2\text{SO}_4 / \text{Hg}$ (+).

Au loc următoarele reacții:

La anod: (-) $\text{Cd}^0 - 2\text{e} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$;

La catod (+) $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Hg}^0 + \text{SO}_4^{2-}$.

Reacție sumară: $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{Cd}^0 \rightarrow 2\text{Hg}^0 + \text{CdSO}_4$.

Elementul Weston face parte din șirul elementelor normale. Elementele sunt numite normale dacă au o F.E.M. constantă, care nu se schimbă în timp și este practic independentă de temperatură.

7.3. Electrozi utilizați în potențimetrie

Electrozii folosiți în analiza potențimetrică se clasifică în funcție de rolul pe care îl are în celula galvanică, construcția, modul care determină apariția potențialului de electrod și de specia chimică în raport cu care sunt reversibili.

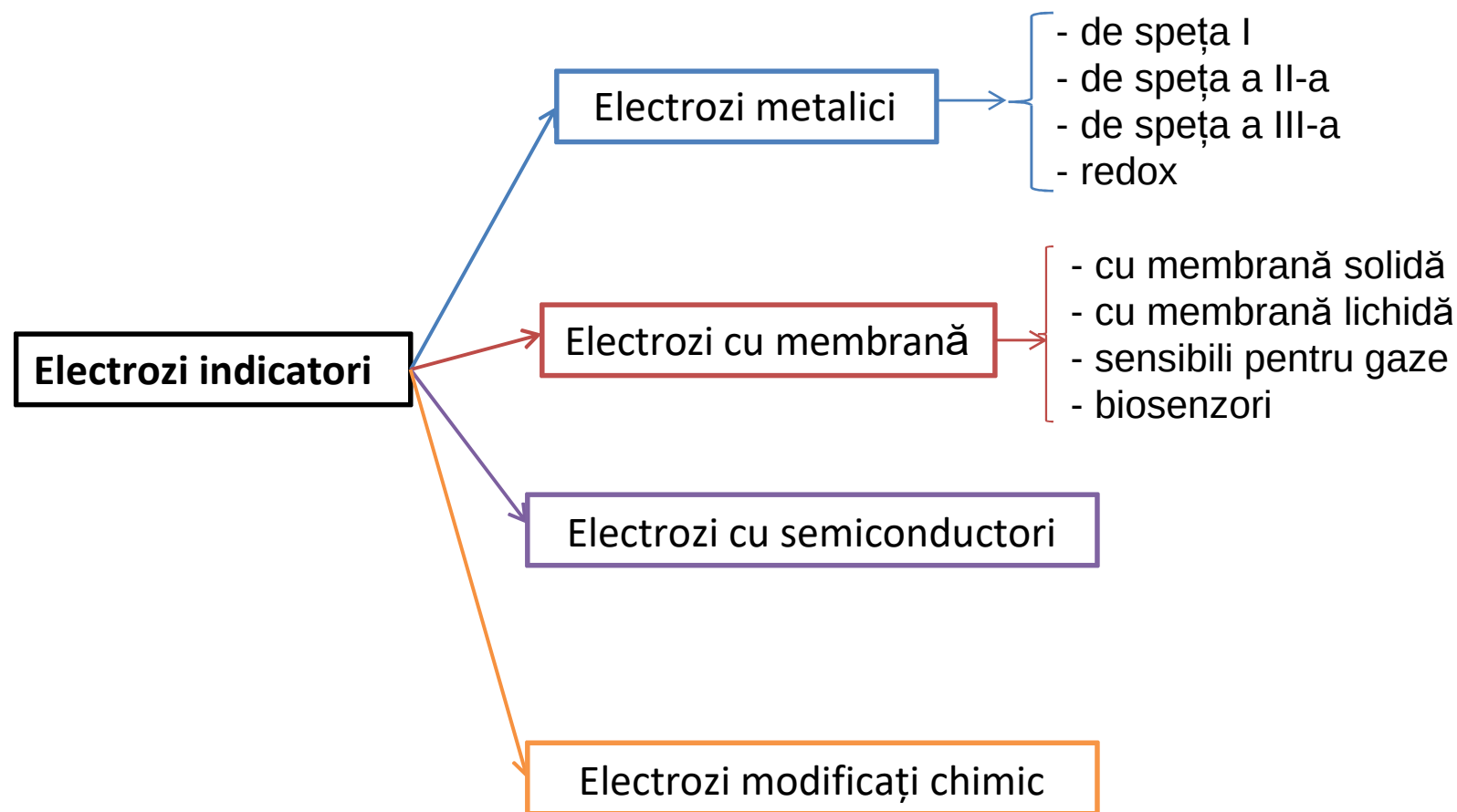
După cum a fost menționat anterior, potențialul unui electrod nu poate fi măsurat în mod direct, el poate fi doar comparat cu potențialul altui electrod, mărimea căruia este cunoscută. Astfel deosebum electrozi indicatori și electrozi de referință.

Electrozii indicatori sunt *electrozii a căror potențial depinde de activitatea speciei electroactive din soluția supusă analizei*.

Pentru a putea fi utilizați în determinările potențimetrice, electrozii indicatori trebuie să **îndeplinească următoarele condiții**:

- electrodul să fie specific sau selectiv pentru specia de analizat (să fie reversibil în raport cu aceasta);
- potențialul electrodului să depindă de activitatea (concentrația) speciei de analizat după o relație de tip Nernst (răspunsul electrodului să fie nernstian);
- potențialul electrodului să se stabilească rapid și să fie reproductibil;
- electrodul să fie stabil în timp și să aibă o anumită stabilitate chimică (să nu reacționeze cu alți componenți ai soluției de analizat).

În funcție de construcția lor, de mecanismul care determină apariția potențialului de electrod și de specia chimică în raport cu care sunt reversibili, există **4 categorii** de electrozi indicatori:



a) Electrozi metalici

• Electrozi de speța I:

- sunt alcătuiți dintr-un fir sau o placă de metal în contact cu soluția ionilor săi;
- pot fi reprezentați prin lanțul electrochimic: $Me / Me^{n+} //$;
- procesul generator de potențial : $Me^{n+} + n e^- \rightarrow Me$;
- expresia potențialului de electrod: $E = E_{(Me^{n+}/Me)}^o + \frac{0,059}{n} \lg[Me^{n+}]$;
- sunt reversibili în raport cu specia chimică implicată direct în reacția de electrod;
de ex: electrodul de cupru, de argint, de aur, electrozii de gaze, etc.

• Electrozi de speța a II-a

- sunt alcătuiți dintr-un fir sau placă metalică acoperit cu un strat de sare greu solubilă imersat în soluția unei sări ușor solubile cu anion comun;
- pot fi reprezentați prin lanțul electrochimic: $Me^{n+} / MeA_{(solid)}, Me'A_{(sol)} //$
- procesul generator de potențial: $MeA + ne^- \rightarrow Me^0(s) + A^{n-}$
- expresia potențialului de electrod se exprimă ce relația: $E = E^o_{(Me^{n+}/Me)} - \frac{0,059}{n} \lg[A^{n-}]$;
- *sunt reversibili în raport cu o specie care nu participă direct la reacția de electrod*;
ex: electrodul de argint – clorură de argint și electrodul decalomel.

• Electrozi de speța a III-a

- sunt formați dintr-un metal (Me_1) pe care sunt depuse succesiv două combinații greu solubile, una a metalului respectiv și cealaltă a unui alt metal (Me_2), cu anion comun;
- pot fi reprezentați prin lanțul electrochimic: $Me_1 / Me_1A_{(solid)}, Me_2A_{(solid)}, Me_2(soluție) //$
- procesul generator de potențial : $Me_1 + Me_2A - n e^- \rightarrow Me_1A_{(solid)} + Me_2^{n+}_{(soluție)}$
- expresia potențialului de electrod: $E = E^o_{(Me_2^{n+}/Me_2)} + \frac{0,059}{n} \lg[Me_2^{n+}]$;
- *sunt reversibili în raport cu specia chimică implicată indirect în reacția de electrod*.
de ex: $Pb, PbC_2O_{4(solid)}, CaC_2O_{4(solid)} / Ca^{2+}$ care este reversibil față de ionii de calciu din soluție.

• Electrozi redox

- sunt alcătuiți dintr-un fir sau placă al unui metal nobil (Pt, Ir, Au) imersat în soluția de analizat, care conține un cuplu redox (două specii chimice: una – forma oxidată și cealaltă – forma redusă), al aceluiași element sau al unor elemente diferite;
- pot fi reprezentați prin lanțul electrochimic: $Pt / ox, red //$;

- procesul generator de potențial: $ox + n e^- \rightarrow red$;
- potențialul de electrod este dat de relația:

$$E = E_{(Me^{n+}/Me)}^o + \frac{0,059}{n} \lg[Me^{n+}];$$

de ex: un fir sau placă de platină introdus într-o soluție care conține ioni de Fe^{2+} și Fe^{3+} .

• **Electrozi oxizi metalici**

– sunt formați dintr-o bară metalică acoperită la suprafață cu o peliculă de oxid al metalului respectiv, în contact cu o soluție ce conține ioni H^+ .

- cel mai reprezentativ exemplu **electrodul de oxid de stibiu**, poate fi reprezentat electrochimic sub forma:
 $Sb / Sb_2O_3, H^+ //$

– procesul generator de potențial: $Sb_2O_3 + 6 e^- + 6 H^+ \rightarrow 2 Sb + 3 H_2O$

– expresia potențialului de electrod:

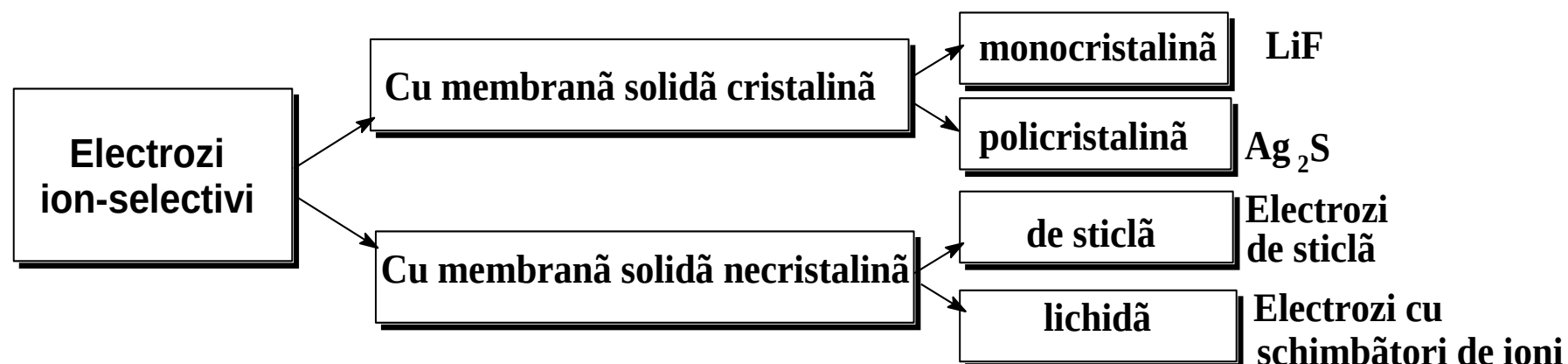
$$E = E_{(Sb_2O_3)/2Sb}^o + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Sb_2O_3] \cdot [H^+]^6}{[Sb]^2} = E_{(Sb_2O_3)/2Sb}^o - 0,059 \cdot pH$$

unde: $E_{(Sb_2O_3)/2Sb}^o$ – potențialul standard aparent al acestui cuplu;

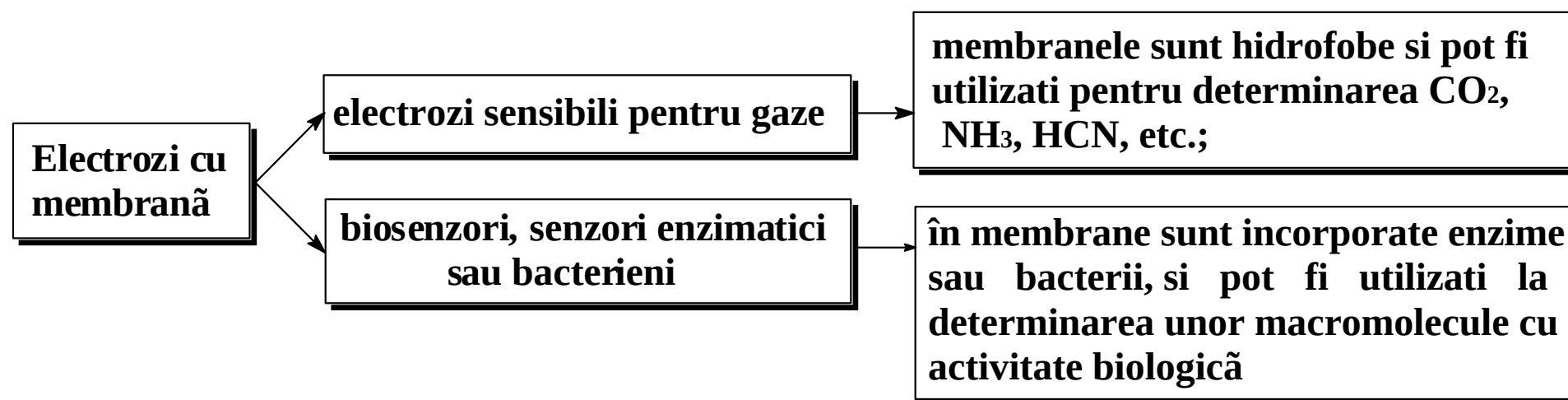
– electrodul de oxid de stibiu-oxid de stibiu este un electrod reversibil în raport cu ioni H^+ și poate fi utilizat la determinarea pH-ului.

b) Electrozi ion-selectivi

Dezavantajul majorității electrozilor metalici, și în deosebi a electrozilor redox, este selectivitatea joasă sau lipsa acesteea. Pentru depășirea acestui dezavantaj au fost elaborați electrozii ion-selectivi, potențialul cărora depinde de concentrația unei singuri specii sau a unui număr redus. Deosebim următoarele tipuri de electrozi ion-selectivi:



c) Electrozi cu membrană folosiți pentru determinarea unor specii moleculare



Electrodul de sticlă

- este utilizat pentru determinarea pH-ului;
- constă dintr-un tub de sticlă prevăzut la partea inferioară cu un balonaș de sticlă, construit dintr-o sticlă specială, care reprezintă membrana;
- în interiorul electrodului se găsește o soluție tampon de o anumită valoare, cunoscută, de pH (pH_i), iar în această soluție este imersat electrodul de referință intern.
- potențialul unui astfel de electrod se numește **potențial de membrană** (E_m) – și apare ca urmare a **fenomenului de polarizare** a membranei, și are expresia (conform legii lui Nernst):

$$E_m = k \cdot 0,059 pH$$

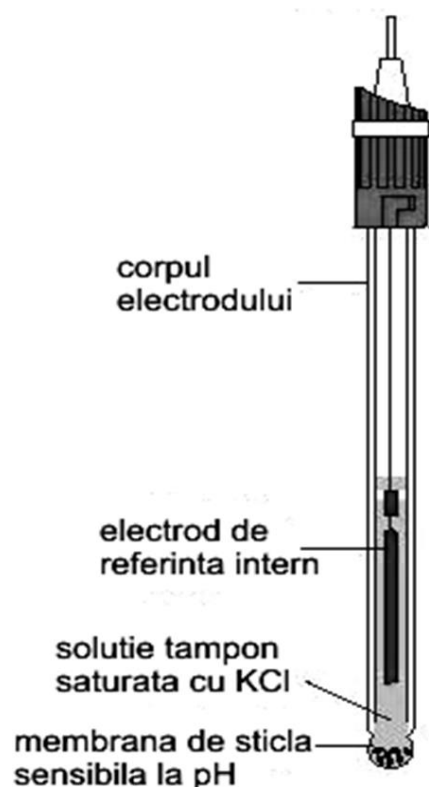
k – constantă ce depinde de natura sticlei, natura electrodului de referință intern, de pH-ul soluției tampon interne și de potențialul standard al membranei.

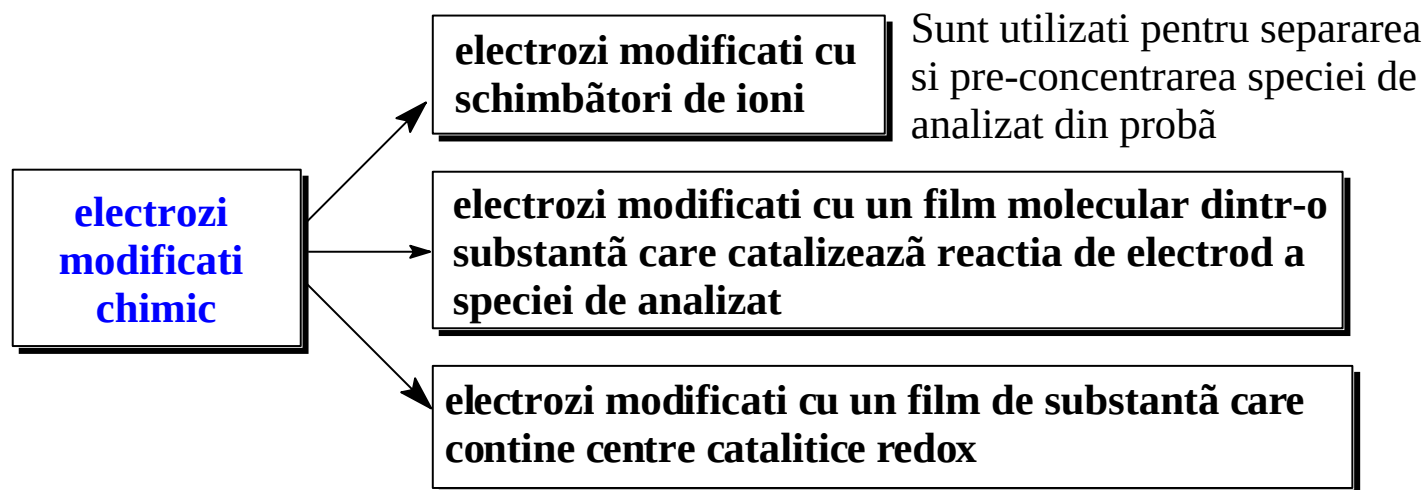
Avantaje ale utilizării electrodului de sticlă:

- se pot realiza măsurători rapide, în diverse medii (apoase sau neapoase), soluții colorate, viscoase sau în medii redox;
- se obțin rezultate exacte și reproductibile pentru valori de pH cuprinse între 1 și 11 (în medii puternic acide sau puternic bazice pot apare abateri semnificative).

c) Electrozi modificați chimic

- sunt electrozi care au legat direct de suprafața lor un modificador, iar legătura (chimică sau fizică) dintre modificador și suprafața electrodului trebuie să fie suficient de puternică pentru a rezista interacțiunilor mecanice, chimice și electrochimice, cu componenții soluției de analizat.

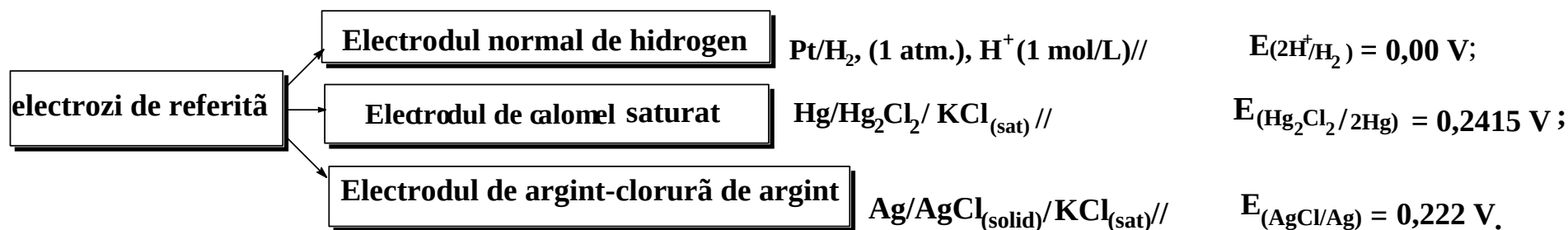




Electrozii modificați chimici se folosesc nu atât de frecvent deoarece confecționarea lor este complicată și ei au o durată de funcționare relativ mică (unii electrozi chimic modificați se folosește pentru efectuarea a câtorva zeci de analize), dar unele analize pot fi efectuate folosind numai electrozi de acest tip.

Electrozii de referință:

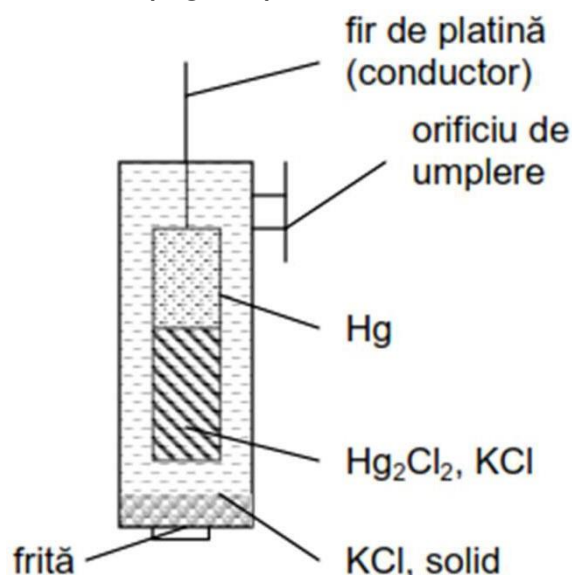
Spre deosebire de electrodul indicator a cărui potențial depinde de activitatea speciei de analizat din soluție, electrodul de referință are un *potențial constant și cunoscut*;



Teoretic cel mai potrivit electrod de referință este electrodul normal de hidrogen, însă datorită particularităților constructiv el se folosește mai mult la stabilirea potențialelor redox standard ale cuplurilor redox, iar în practica de laborator la îndeplinirea analizelor chimice cu metoda potențiometrică se folosesc electrozi de calomel și de clorură de argint – argint.

Electrodul de calomel

- este alcătuit dintr-un strat de mercur în contact cu clorură de mercur(II) (calomel) și o soluție de KCl saturată în calomel (Hg_2Cl_2).

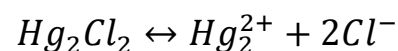


- lanțul electrochimic se poate scrie: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl} //$
- procesul electrochimic care generează potențialul de electrod:

$$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{solid}) + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg} + 2 \text{Cl}^-$$
- potențialul electrodului de calomel se exprimă cu ecuația:

$$E = E^0_{(\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg})} + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Hg}_2^{2+}]$$

Dar, ionii de Hg_2^{2+} provin din disocierea calomelului:



$$\text{De unde: } [\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{P.S.(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}{[\text{Cl}^-]^2};$$

Înlocuind în ecuația lui Nernst obținem:

$$E = E^0_{(\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg})} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{P.S.(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}{[\text{Cl}^-]^2} \quad (7.1)$$

Deoarece $P.S.(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)$ este o mărime constantă înlocuind $E^0_{(\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg})}$ cu $E^0_{(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg})}$ expresia potențialului de electrod se poate scrie:

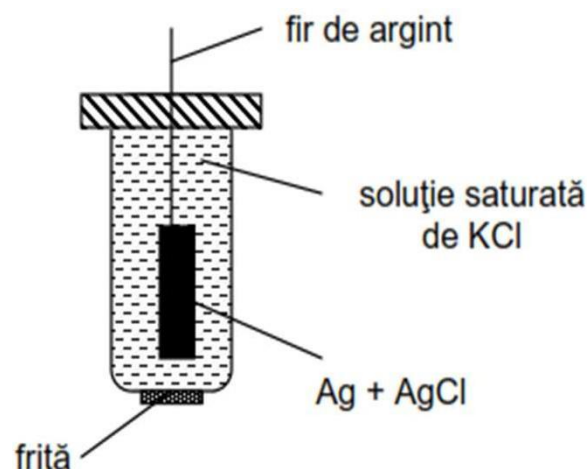
$$E = E^0_{(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg})} - 0,059 \lg[\text{Cl}^-] \quad (7.2)$$

unde $E = E_{(Hg_2Cl_2/2Hg)}^{o1}$ este potențialul standard redox al cuplului $Hg_2Cl_2/2Hg$, mărime tabelată.

Dacă concentrația ionilor Cl^- este constantă este constantă și concentrația ionilor Hg_2^{2+} și respectiv electrodul de calomel va avea un potențial constant și poate fi utilizat ca electrod de referință în potențimetrie.

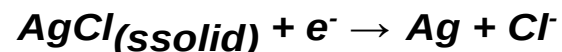
Electrodul argint-clorură de argint

- este alcătuit dintr-un fir de argint pe care s-a depus electrolic clorură de argint ($AgCl$), în contact cu o soluție saturată de KCl .



- lanțul electrochimic: $Ag/AgCl, KCl_{(sat)} //$

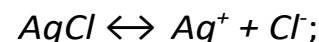
- procesul electrochimic care generează potențialul de electrod:



- potențialul electrodului de argint-clorură de argint este dat de relația:

$$E = E_{(Ag^+/Ag)}^o + 0,059 \cdot \lg[Ag^+]$$

Dar, ionii de Ag^+ provin din disocierea precipitatului de $AgCl$:



$$P.S.(AgCl) = [Ag^+] \cdot [Cl^-]; \text{ de unde: } [Ag^+] = \frac{P.S.(AgCl)}{[Cl^-]}$$

Potențialul de electrod se poate exprima ce expresia:

$$E = E_{(Ag^+/Ag)}^o + 0,059 \cdot \lg \frac{P.S.(AgCl)}{[Cl^-]} = E_{(Ag^+/Ag)}^{o1} - 0,059 \lg[Cl^-]$$

Atunci când activitatea ionilor Cl^- din soluție este constantă, potențialul electrodului de argint-clorură de argint este constant, iar acesta poate fi utilizat ca electrod de referință.

7.4. Analiza cantitativă:

În funcție de modul în care se realizează determinarea cantitativă a concentrației speciei electroactive, **metodele potențimetrice** pot fi:

- *metode directe* (pH-metria, ionometria (pX-metria));
- *metode indirecte* (titrarea potențimetrică).

Metoda potențimetrică directă:

- utilizarea acestei metode este posibilă numai atunci când se poate asambla o celulă potențimetrică adecvată care presupune prezența unui electrod selectiv (electrodul indicator), a cărui potențial să depindă numai de activitatea speciei de analizat din soluție.
- pentru efectuarea determinărilor experimentale, în soluția de analizat se introduce un electrod indicator adecvat, un electrod de referință și se măsoară forța electromotoare a celulei asamblate (diferența de potențial dintre cei doi electrozi).
- cu ajutorul valorilor de tensiune electromotoare măsurate experimental și utilizând legea cantitativă a potențimetriei, activitatea (concentrația) speciei electroactive poate fi determinată folosind:

- *metoda comparației simple;*
- *metoda curbei de etalonare.*

Metoda comparației simple presupune compararea soluției de analizat cu o singură soluție etalon (soluție în care concentrația speciei de analizat este cunoscută și care are aproximativ aceeași compoziție ca și soluția de analizat).

- pentru fiecare din cele două soluții se măsoară experimental forța electromotoare:
- pentru soluția standard vom avea:

$$F.E.M._{(st)} = K - \frac{0,059}{n} pMe_{(st)};$$

- pentru proba de analizat:

$$F.E.M._{(Me_{(x)})} = K - \frac{0,059}{n} pMe_{(x)};$$

Concentrația speciei de analizat se calculează din diferența celor două relații:

$$pMe_{(x)} = pMe_{(st)} + \frac{n(F.E.M._{(st)} - F.E.M._{(x)})}{0,059}$$

Metoda curbei de etalonare

Se poate de spus că în metoda curbei de etalonare soluția de analizat se compară cu mai multe soluții etalon (4 – 6 soluții etalon);

Modul de lucru: Se prepară un set de soluții standard al speciei de analizat și se măsoară forța electromotoare a celulei în care se introduc succesiv fiecare soluție etalon și se trasează grafic curba de etalonare (figura 7.3);

Conform legii cantitative a potențimetriei:

$$F.E.M.(Me^{n+}) = K - \frac{0,059}{n} pMe^{n+}$$

$$F.E.M.(Me_{(x)}^{n+}) = K - \frac{0,059}{n} pMe_{(x)}^{n+}$$

În aceleași condiții experimentale se măsoară tensiunea electromotoare a celulei în care se introduce soluția de analizat și determinăm $F.E.M.(Me_{(x)}^{n+})$. Apoi prin interpolare grafică se determină $pMe_{(x)}^{n+}$. Cu valoarea obținută de pe grafic se determină concentrația speciei electroactive în soluția analizată:

F.E.M. mV

$$[Me_{(x)}^{n+}] = 10^{-pMe_{(x)}^{n+}}$$

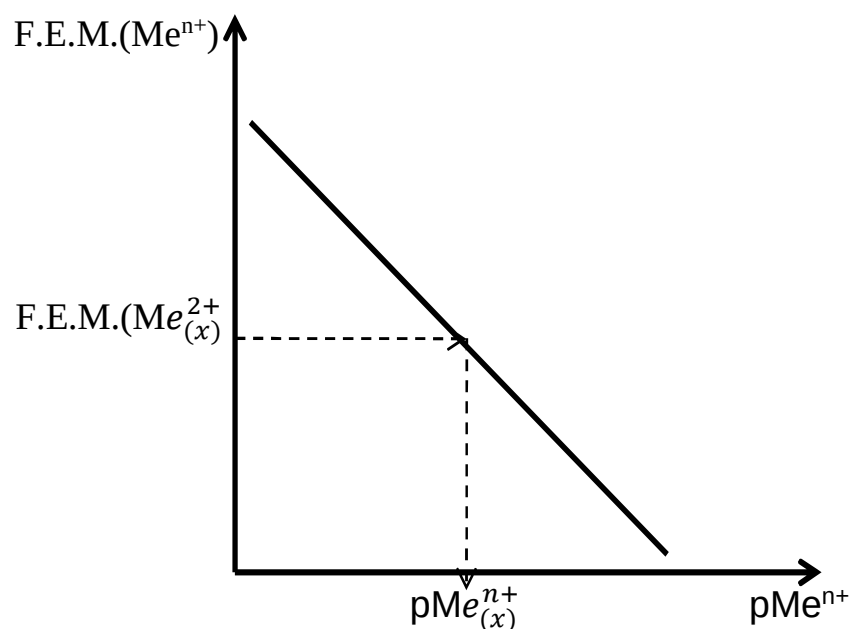


Figura 7.3. Graficul de etalonare în analiza potențimetrică directă

Avantajele metodei potențimetrice directe:

- se realizează rapid și simplu, prin compararea tensiunii electromotoare măsurate experimental pentru proba de analizat cu cele obținute pentru una sau mai multe soluții etalon;
- deoarece răspunsul electrodului indicator este selectiv pentru specia de analizat, nu sunt necesare etape preliminare de separare;
- pot fi adaptate cu ușurință la determinări continue și automate.

Dezavantajele metodei potențimetrice directe:

- existența, în cele mai multe cazuri, a potențialelor de joncțiune la punctul de contact dintre soluția de analizat și electrodul de referință, limitează exactitatea măsurărilor.
- numărul redus de specii chimice pentru care sunt electrozi ion-selectivi.

7.5. Metoda potențimetrică indirectă (Titrarea potențimetrică)

Această metodă este utilizată atunci când pentru specia de analizat nu poate fi confecționat un electrod indicator selectiv și stabil în timp, și constă în *măsurarea variației tensiunii electromotoare în funcție de volumul de titrant adăugat*.

Celula potențimetrică este alcătuită în acest caz, dintr-un electrod indicator (electrod redox, electrod indicator de pH, etc.) și un electrod de referință, cel mai frecvent folosit fiind electrodul saturat de calomel.

Titrarea potențimetrică poate fi utilizată pentru toate tipurile de reacții din titrimetria clasică, în care cel puțin una dintre speciile participante la reacția de titrare este legată, direct sau indirect, de un sistem redox reversibil.

Titrarea se efectuează adăugând în soluția de analizat volume mici și exact măsurate de titrant, după fiecare adăugare soluția se omogenizează și se măsoară variația tensiunii electromotoare. Pentru reducerea duratei de timp la efectuarea analizei, mai întâi se efectuează o titrare orientativă pentru a stabili aproximativ volumul de titrant corespunzător punctului de echivalență. Pentru aceasta la partea alicotă de soluție de analizat se adaugă câte 1 mL de titrant și după omogenizarea soluției se înregistrează mărimea semnalului analitic stabilind aproximativ volumul titrantului corespunzător punctului de echivalență. Următoarele trei părți alicate se titrează adăugând în apropierea nemijlocită a punctului de echivalență volume mici (picături sau zecimi de mL) de titrant înregistrând de fiecare dată mărimea semnalului analitic. Această tehnică permite efectuarea rapidă a titrării și stabilirea volumului titrantului consumat la interacțiunea cu specia analizată cu exactitate înaltă. În baza datelor experimentale primite se reprezintă grafic curba de titrare (dependența mărimii semnalului analitic de volumul

de titrant adăugat). Pentru comoditate pe axa absciselor se indică volumul titrantului, iar pe axa ordonatelor mărimea semnalului analitic (figura 7.4). Volumul titrantului corespunzător punctului de echivalență se determină grafic folosind:

a) *metoda curbei integrale* – în acest caz pentru stabilirea punctului de echivalență se procedează astfel: se prelungesc cele trei porțiuni liniare ale curbei de titrare și se determină punctul corespunzător semiînălțimii curbei de titrare. Din acest punct se trasează perpendiculară pe axa absciselor până la intersecția cu aceasta. Punctul de intersecție indică volumul titrantului corespunzător punctului de echivalență V_{echiv} , mL. (figura 7.4).

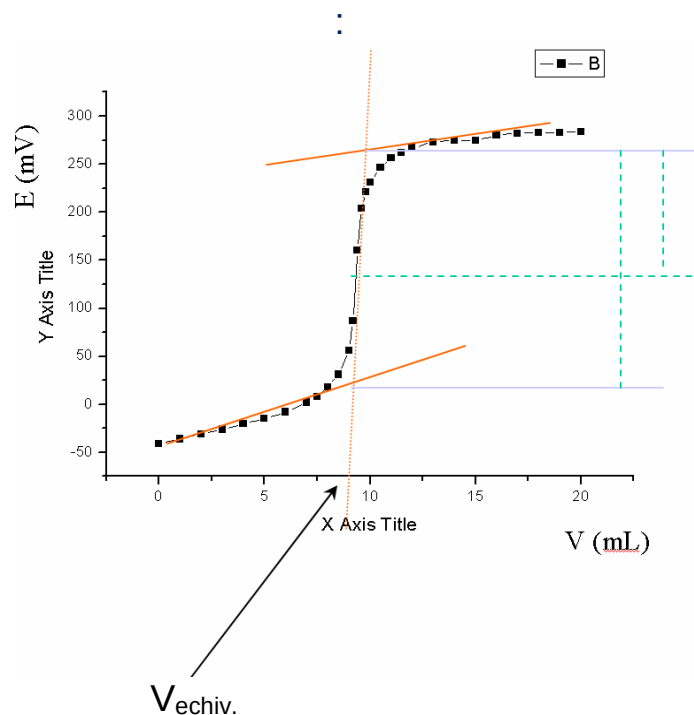
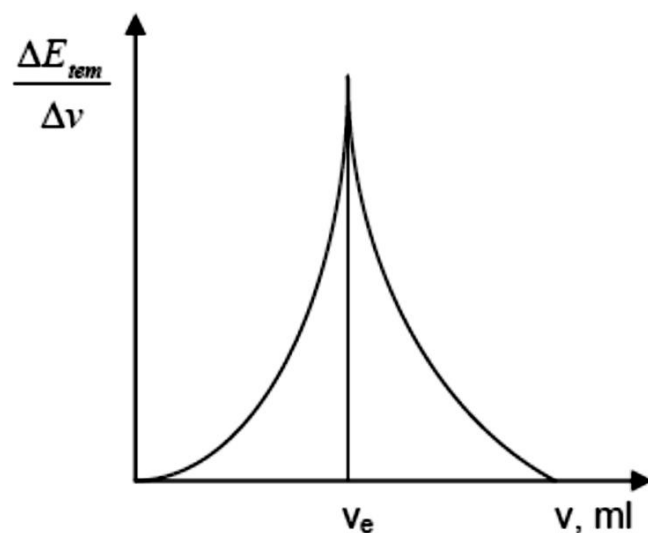
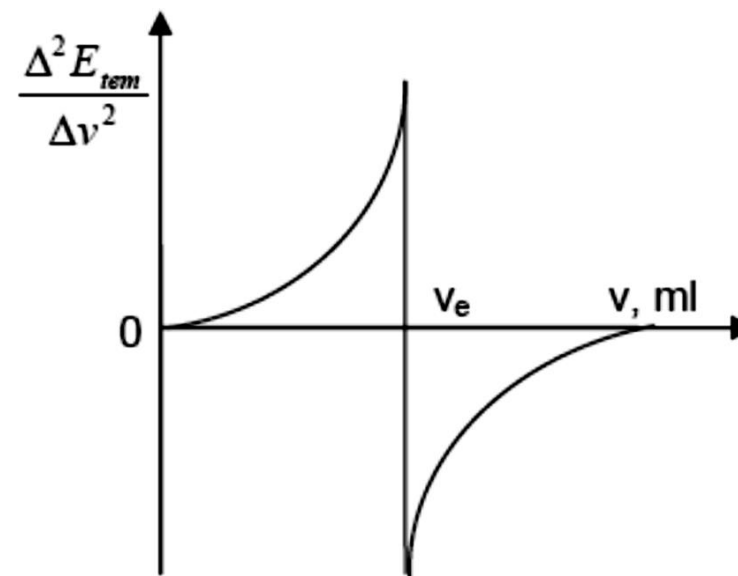


Figura 7.4. Curba integrală de titrare potențimetrică și determinarea volumului echivalent de titrant

b) *metoda curbelor derivate* este o metodă mult mai precisă și se utilizează în cazurile când saltul de potențial din apropierea punctului de echivalență nu este atât de evident. În așa cazuri se trasează derivata de ordin I (figura 7.5 a) sau derivata de ordin II (figura 7.5 b);



(a)



(b)

Figura 7.5. Curbele derivate de titrare potențimetrică a – de ordinul întâi, b – de ordinul doi.

Avantajele metodei potențimetrică indirecte:

- poate fi utilizată pentru toate tipurile de reacții din titrimetria clasică (acido-bazice, redox, de precipitare, de complexare), în care cel puțin una dintre speciile participante la reacția de titrare este legată, direct sau indirect, de un sistem redox reversibil;
- poate fi utilizată cu succes la analiza soluțiilor colorate sau care conțin suspensii, deoarece în acest caz nu este necesară utilizarea unui indicator pentru stabilirea punctului final al titrării;
- sunt utilizate în volumetria bazată pe reacții de neutralizare pentru determinarea punctului de echivalență în cazul titrărilor în medii neapoase. În cazul acestor titrări folosirea indicatorilor este limitată deoarece modul de comportare al unui indicator este diferit de la un solvent la altul,
- pot fi determinate concentrații ale speciilor de analizat de ordinul $10^{-6} - 10^{-4}$ mol/L, cu o precizie de $\pm 3\%$.

Dezavantajele metodei potențimetrică indirecte:

- spre deosebire însă de metodele titrimetrice clasice, în titrarea potențimetrică timpul necesar analizei este mult mai mare;
- acuratețea rezultatelor depinde de precizia determinării grafice a punctului de echivalență.

