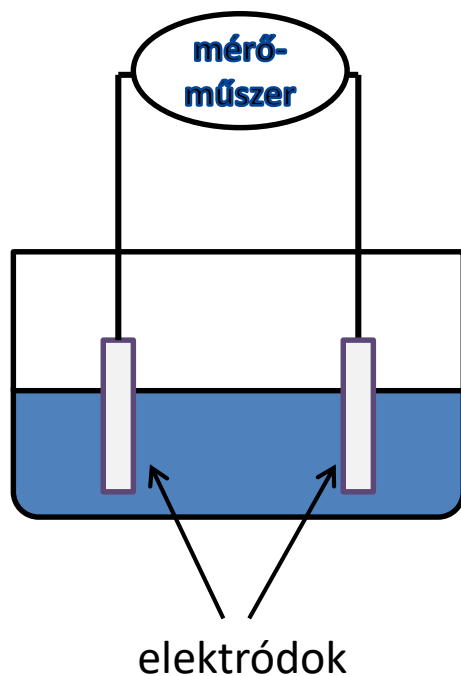


Elektrokémiai cella



Az elektrokémiai cellán átfolyó áram alapján:

1. $i < > 0$ dinamikus módszerek:

- voltametria: potenciosztát

- konduktometria: konduktométer

1. $i = 0$ statikus módszerek:

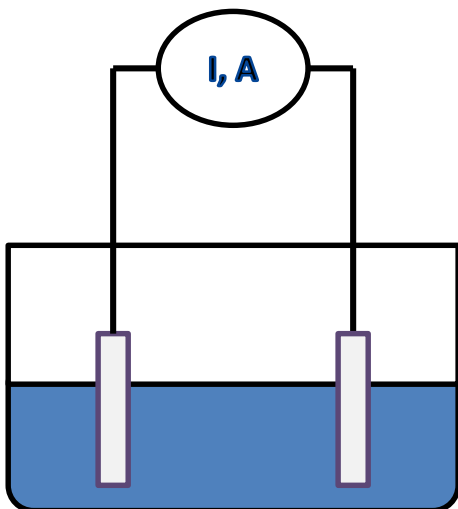
- potenciometria: nagy bemeneti ellenállású feszültségmérő

- határfelületi jelenségek a meghatározók

Konduktometria, vezetőképesség mérés

Ohm törvény: $R=U/I$

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



A mérőműszer az elektródokra adott feszültség függvényében méri az áramerősséget.

Biztosítani kell az elektródok geometriai helyzetét.

Az áram erősséget mérjük

vezetőképesség: $G = \frac{I}{U} = \kappa \frac{A}{l}$

$$\kappa = \frac{1}{\sigma} = \sum |z_i| u_i c_i \alpha_i$$

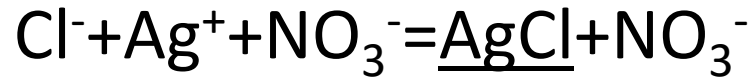
κ : fajlagosvezetőképesség

u_i : ion mozgékonyaság

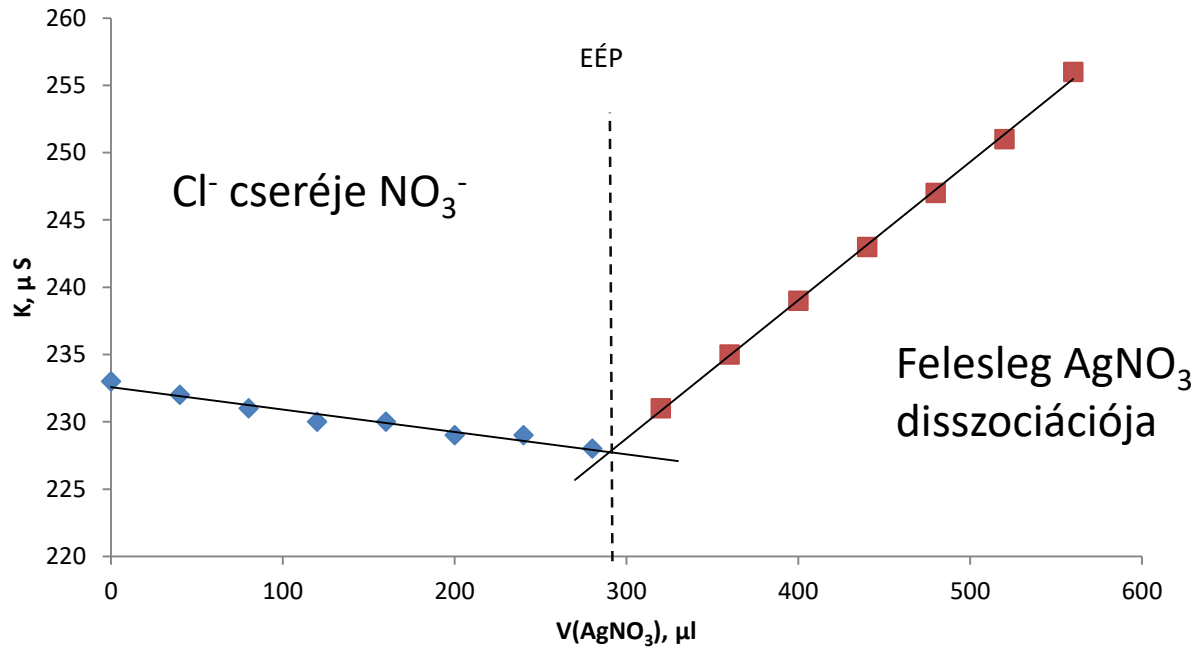
α_i : disszociációs fok

Ismert feszültséget kapcsolunk az elektródok közé

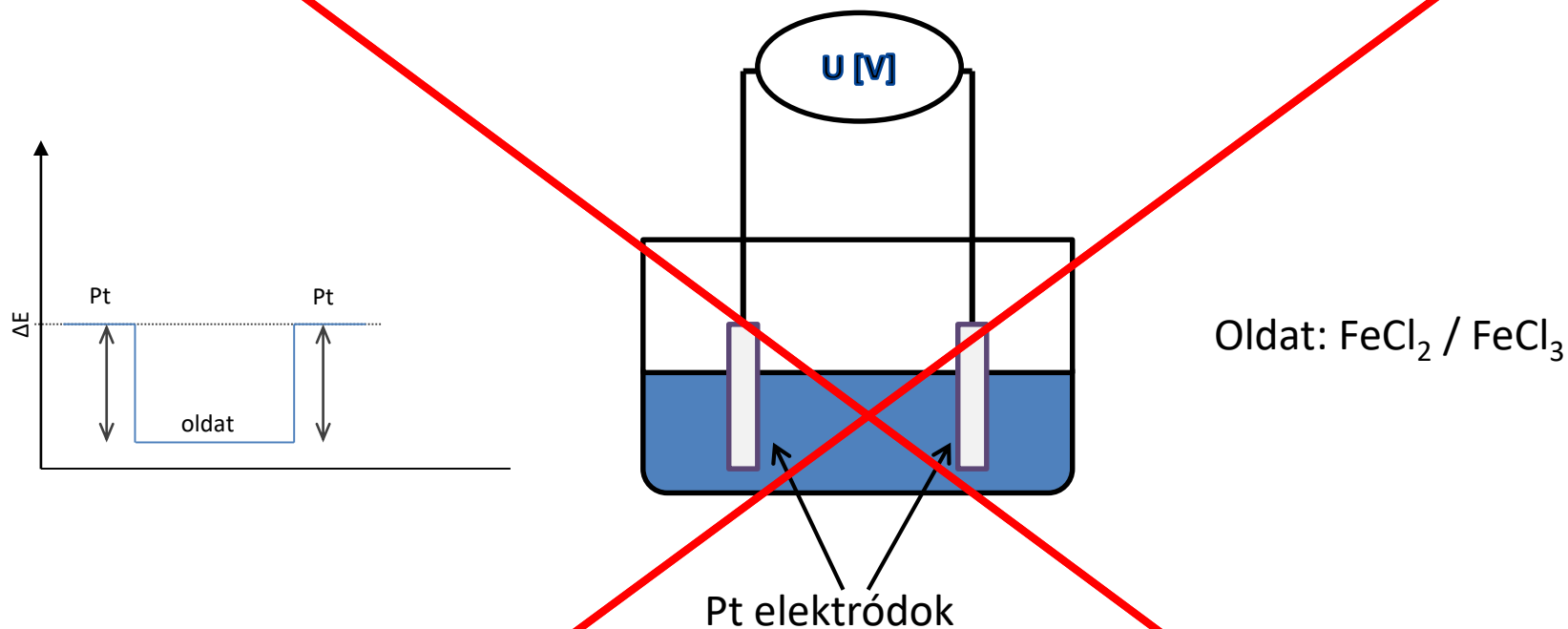
Csapvíz kloridion tartalmának meghatározása



$$u_{\text{Cl}^-} > u_{\text{NO}_3^-}$$



Potenciál különbség kétazonos elektród között



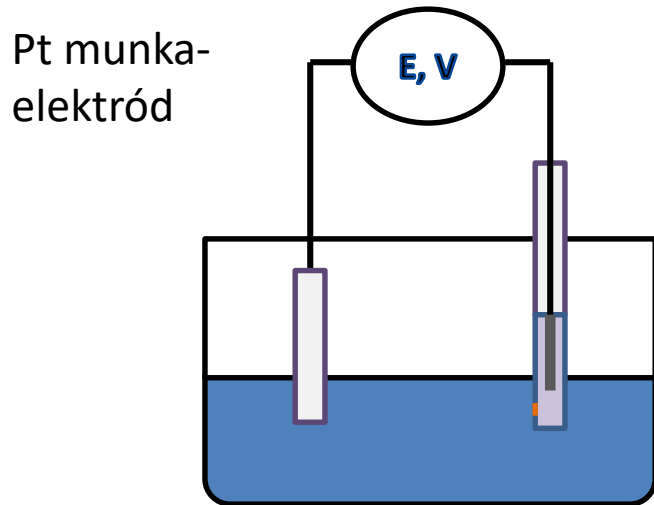
$$E_1 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{1F} \ln \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$$

$$E_2 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{1F} \ln \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$$

$$U = E_1 - E_2 = 0 \text{ V}$$

indirektpotenciometria, potenciometrikus titrálás

I=0 A



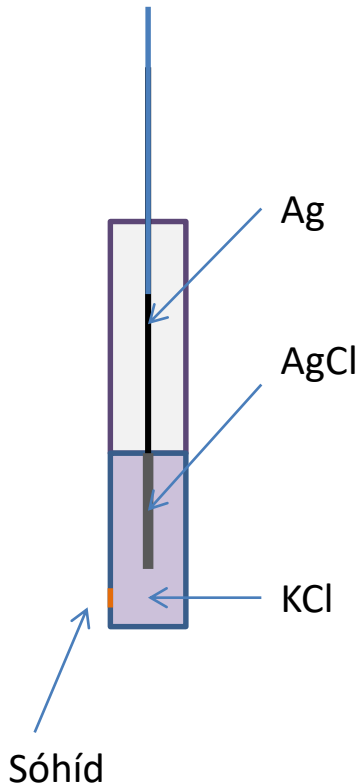
referencia
elektrod

Pt munkaelektrod potenciálja megegyezik az oldatban kialakuló redoxpotenciállal.

A referencia elektrod potenciálja állandó, nem függ az oldat összetételétől.

$$E = E_i^0 + \frac{RT}{z_I F} \ln \frac{c_i(ox)}{c_i(red)}$$

Referencia elektród



$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(Ag^+)}{a(Ag)}$$

$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln a(Ag^+)$$

$$L_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$$

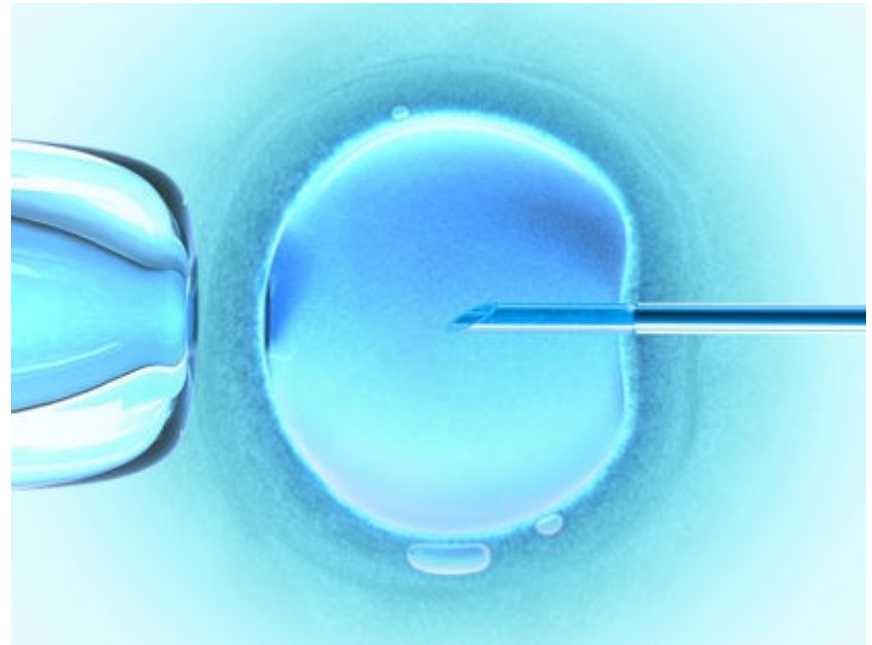
$$a_{Ag^+} = \frac{L_{AgCl}}{a_{Cl^-}}$$

$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{L_{AgCl}}{a_{Cl^-}} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln L_{AgCl} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{Cl^-}} = E_{AgCl/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{Cl^-}}$$

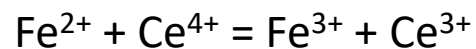
Az Ag|AgCl elektród potenciálja állandó, nem függ a minta oldat összetételétől még az Cl⁻ ionok koncentrációja nem változik



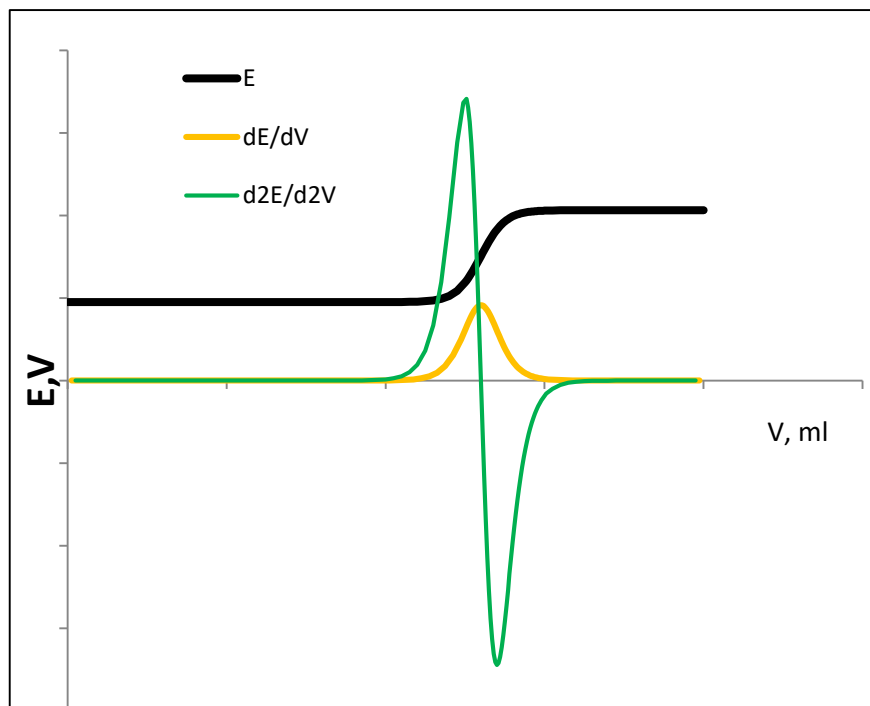
$$E = E_i^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{c_i(ox)}{c_i(red)}$$



Fe(II)-ionok meghatározása



savas közegben Ce(IV)szulfáttal titrálunk.



$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{1F} \ln \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$$

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + \frac{RT}{1F} \ln \frac{c(\text{Ce}^{4+})}{c(\text{Ce}^{3+})}$$

aktivitás

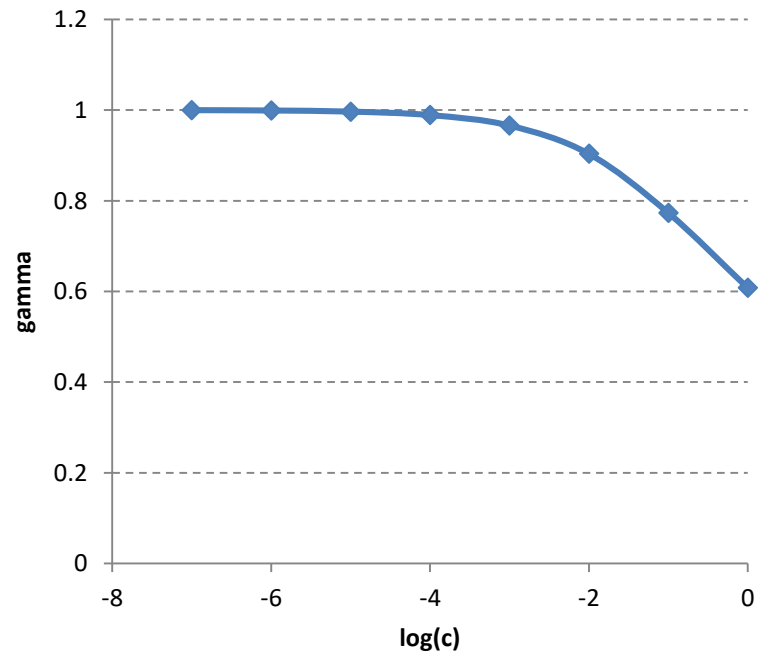
$$a = \gamma c$$

$$\lg \gamma = \frac{-0,51z^2 \sqrt{I}}{1 + \alpha \sqrt{I} / 305}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_1^N z_n^2 c_n$$

ion	α , pm
Na ⁺	450
K ⁺	300
H ⁺	900
Ag ⁺	250
Mg ⁺	800
Pb ⁺	450
NO ₃ ⁻	300
OH ⁻	350

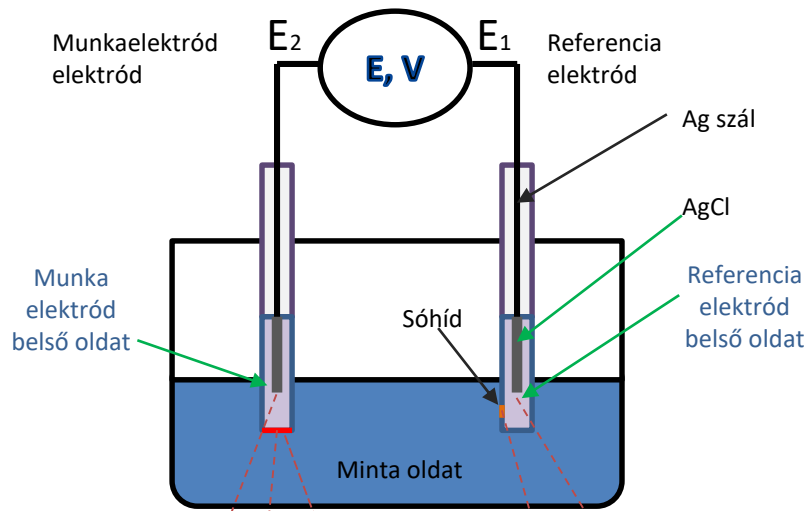
Na⁺ aktivitási együtthatója NaCl oldatban



Semleges só hatása a pH-ra:

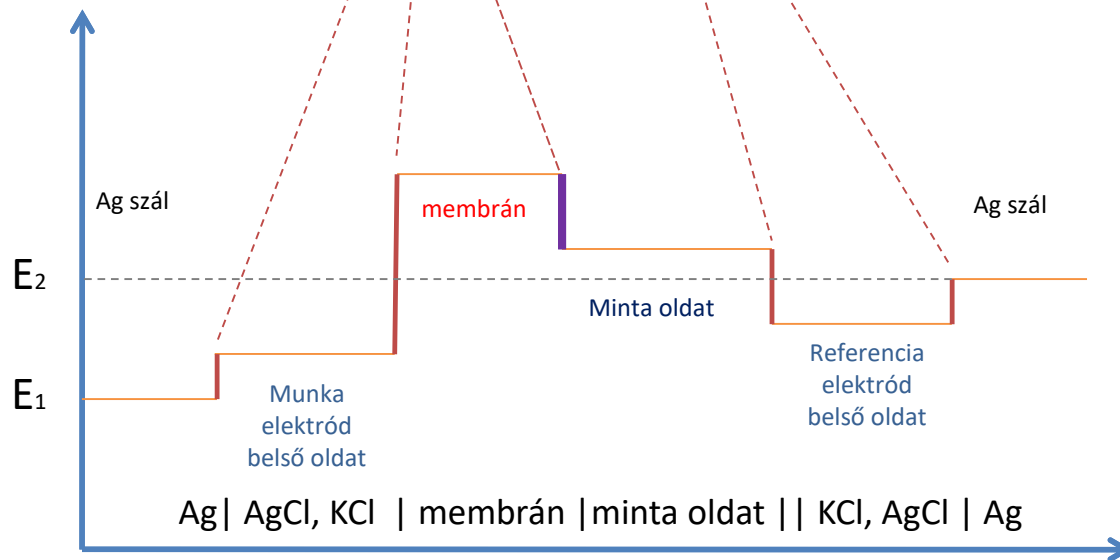
0.1 M NaCl oldatban $\gamma_{H^+} = 0.828$

1 mM HCl pH = $-\lg(0.828 \cdot 10^{-3}) = 3.08$



A mérőműszer által mért jel:

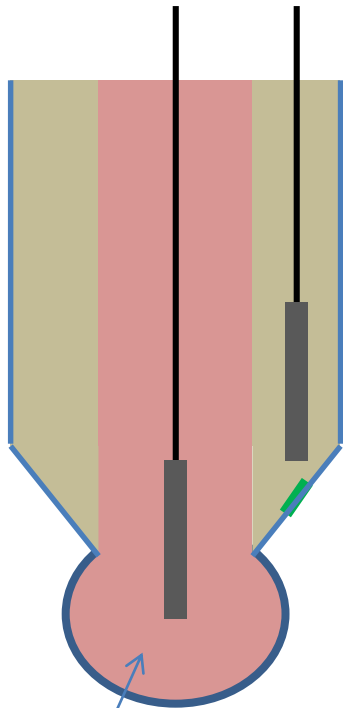
$$E = E_2 - E_1$$



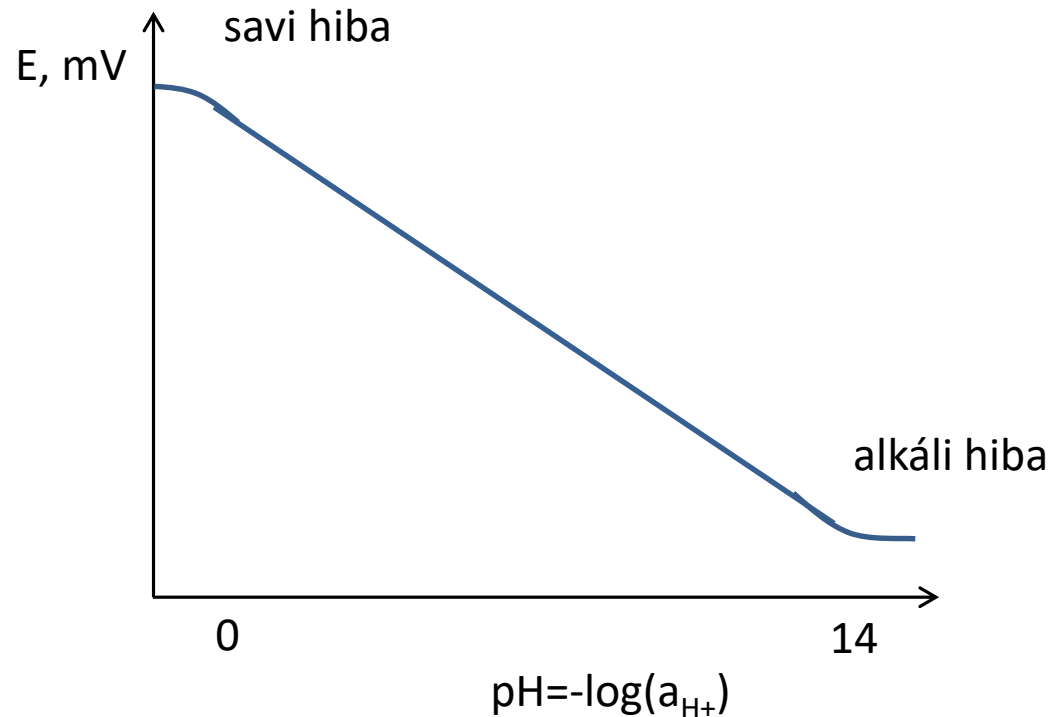
A minta összetételétől függő potenciál lépcső

Konstans potenciál lépcsők, értékük nem függ a minta összetételétől

Kombinált üvegelektrod



belsőoldat: pH puffer
és KCl



$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E^0 + 0.059V \cdot \lg a_{H^+} = E^0 - 0.059V \cdot pH$$

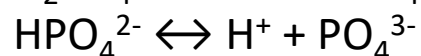
Kóla foszforsav tartalmának meghatározása



$$pK_{s1} = 2,1$$

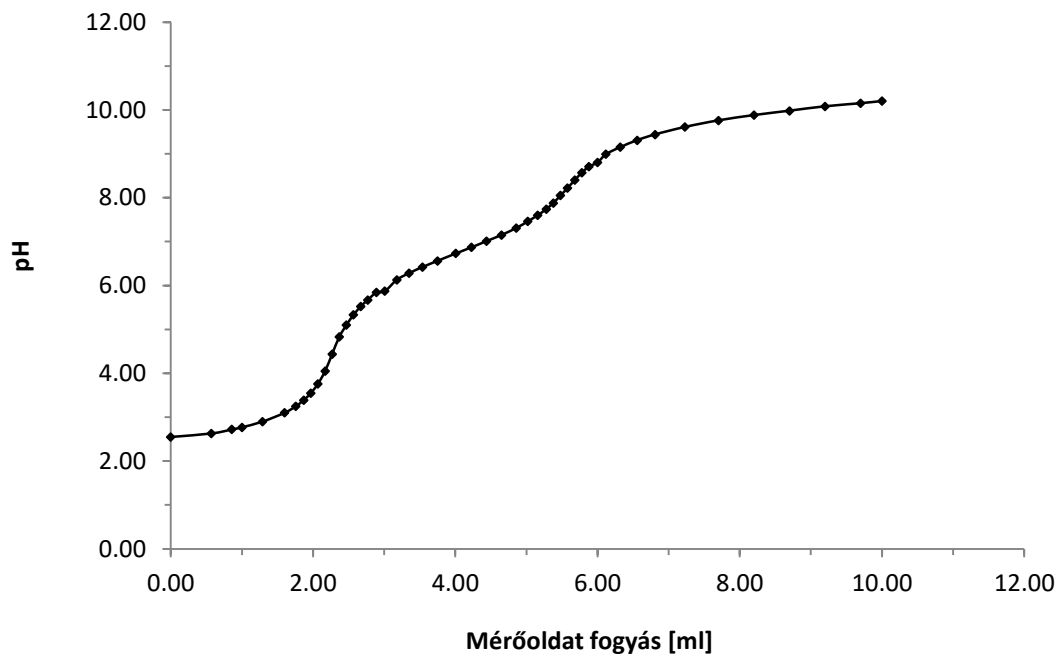


$$pK_{s2} = 7,2$$

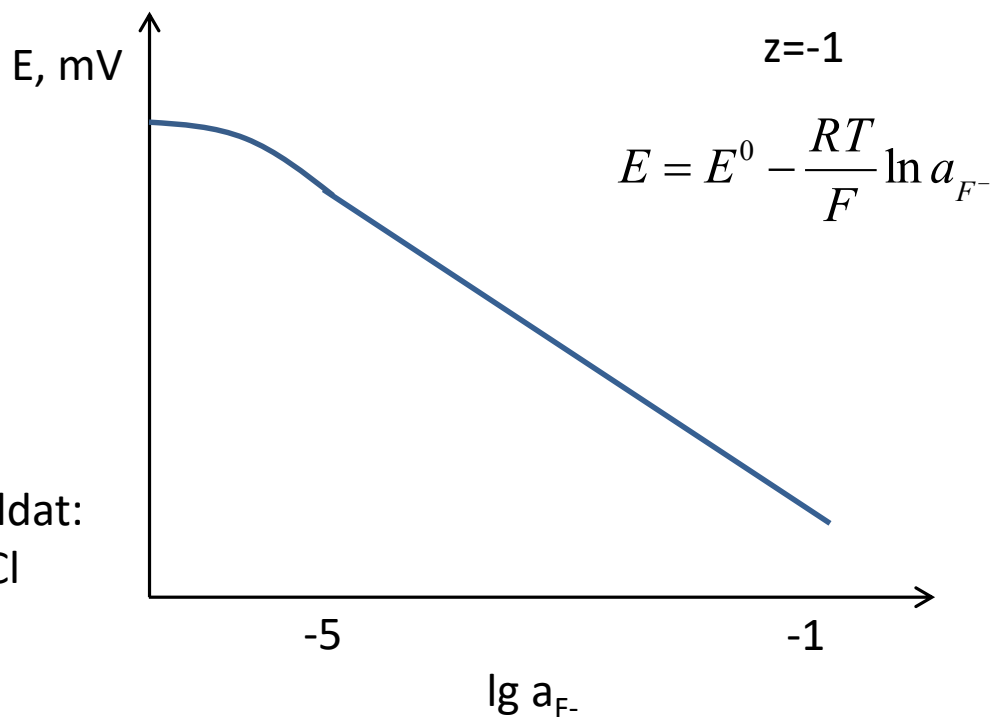
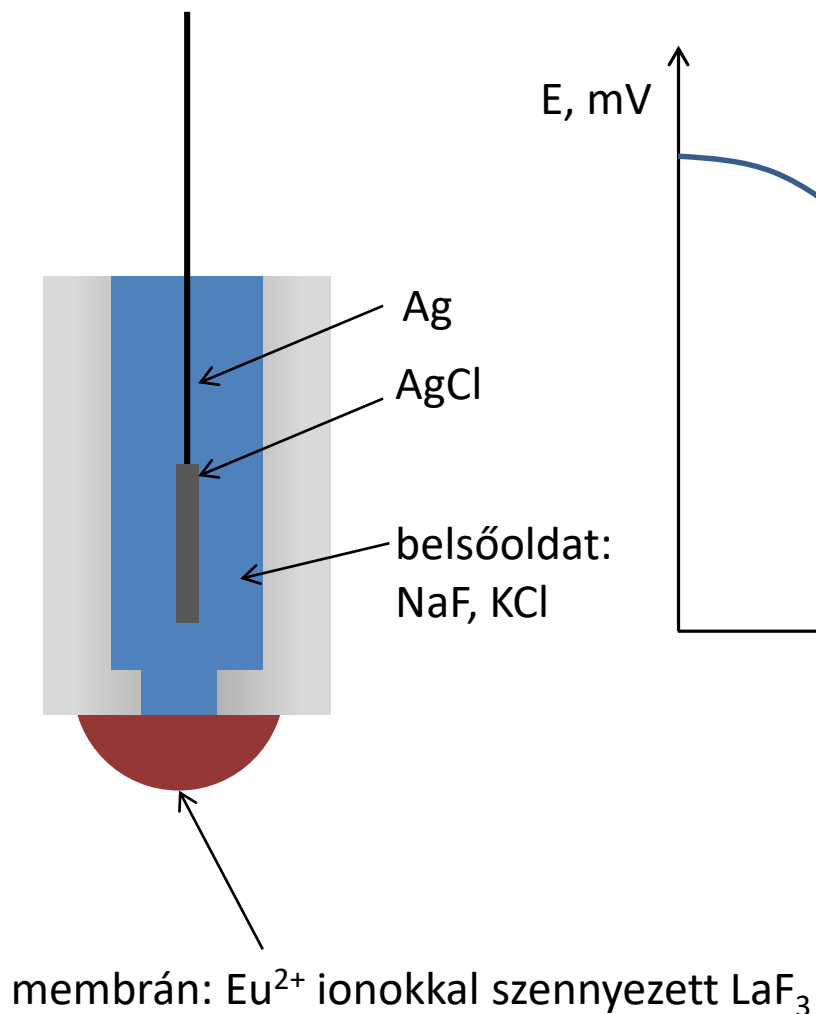


$$pK_{s3} = 12,3$$

0.05 M NaOH titráljuk ($\text{pH} = 14 + \lg(0.05) = 12.7$)



Fogpaszta F⁻-ion tartalmának meghatározása



TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer)

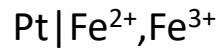
pH puffer
NaCl
citrát

OH⁻ zavarás
ionerősség
Al³⁺, Fe²⁺

Elektródok

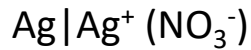
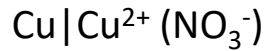
Elektroncsere-egyensúlyon alapuló elektródok

Redoxi-
elektródok



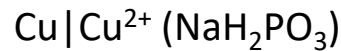
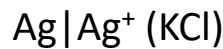
$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{1F} \ln \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$$

Elsőfajú
elektródok



$$E = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$

Másodfajú
elektródok



$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln c(\text{Ag}^+)$$

z: oxidációs számváltozás
E⁰: standard redukciós potenciál

Ioncsere-egyensúlyon alapuló elektródok (ionszelektív)

Szilárd membrán
elektródok

pH üveg-
elektród

F⁻ ionszelektív
elektród

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$

z: az ion töltésszáma
E⁰: cellaállandó

Folyadék membrán
elektródok

K⁺ szelektív
elektród