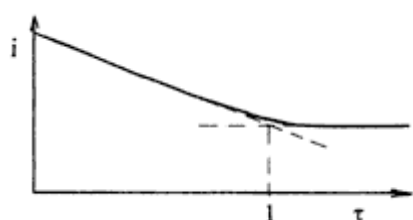


- **polvlnový potenciál**
 - hodnota potenciálu pri polovičnej hodnote limitného difúzneho prúdu
 - $E_{1/2} = E^0$
 - jeho veľkosť nezávisí od koncentrácie depolarizátora
 - s koncentráciou depolarizátora sa mení len výška vlny
- **polarografické maximá**
 - náhly vzrast prúdu nad hodnotu difúzneho prúdu spôsobený vírením roztoku, čím sa k povrchu kvapky dostáva viac elektroaktívnej látky
 - existujú 2 druhy vírivých maxim:
 - **I.druhu**
 - v oblasti polvlnového potenciálu (ostré)
 - **II.druhu**
 - v oblasti limitného prúdu (oblý tvar)
 - **odstránenie**
 - použitie povrchovo aktívnej látky (bránenie vírenia)
 - vo vodných roztokoch sa vzdušný O_2 redukuje v 2 stupňoch za vzniku katodického prúdu (odstránenie reakciou s Na_2SO_3 , Na_2CO_3)
 - $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$
 - $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
- **kvalitatívna analýza**
 - hodnota $E_{1/2}$ je pre danú látku konštantná (tabuľkovo spracované hodnoty)
 - identifikácia neznámej látky (depolarizátora):
 - **metóda vzťažnej vlny**
 - použitie iónov, ktorých hodnoty $E_{1/2}$ sú známe (napr. Tl^+)
 - **prikvapkávacia metóda**
 - zvýšenie polarografickej vlny
 - stanovenie obmedzené anodickým rozpúšťaním Hg a elektrolýzou rozpúšťadla, resp. základného elektrolytu
- **kvantitatívna analýza**
 - na základe Ilkovičovej rovnice $\bar{I}_d = \kappa \cdot c$
 - veľkosť I_d (výška vlny) je priamo úmerná koncentrácii depolarizátora
 - vyhodnotenie:
 - metóda kalibračnej krivky (sériové analýzy)
 - závislosť výšky vln od c štandardných roztokov vzorky
 - metóda štandardizovaného prídavku
 - úprava vzorky pred analýzou
- **využitie polarografie**
 - stanovenie stopových množstiev látok (10^{-8} M), presnosť 0,5% -3%
 - stanovenie všetkých látok, ktoré podliehajú elektrochemickej reakcii
 - kvantitatívna analýza kationov
 - stanovenie anorganickej zlúčeniny s O, N
 - analýza organických látok so skupinou schopnou redukcie
 - napr. CO, nenasýtená väzba, NO_2^- , NO^- , aldehydy, ketóny
 - farmácia, lekárstvo, biochémia, životné prostredie (pesticídy)

Ampérometrické titrácie

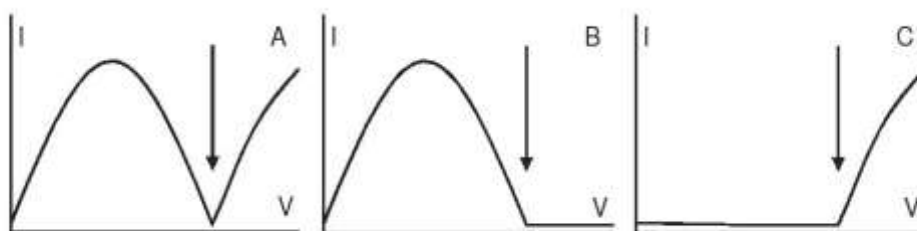
- sledujú závislosť limitného difúzneho prúdu od objemu pridaného odmerného činidla
 - využitie závislosti limitného difúzneho prúdu od koncentrácie depolarizátora
 - meria sa hodnota elektrolytického prúdu prechádzajúceho medzi polarizovateľnou (indikačnou) a nepolarizovateľnou (referenčnou) elektródou
- meranie sa uskutočňuje**
 - pri konštantnom napätí a sledujú sa zmeny prúdu
 - ampérometrické titrácie**
 - pri konštantnom prúde a sledujú sa zmeny napätia
 - potenciometrické titrácie**
- na umožnenie indikácie ekvivalentného bodu musí byť aspoň jedna z látok elektroaktívna (sledovaná látka, odmerný roztok alebo oboje)
- meranie sa uskutočňuje pri napätí, pri ktorom je dosiahnutý limitný difúzny prúd
- ekvivalentný bod sa určí v priesečníku 2 lineárnych vetiev



analyt	titračné činidlo
Pb^{2+}	SO_4^{2-}
$E = -1,0 \text{ V} = \text{konšt.}$	

Biamperometria

- amperometrická titrácia s 2 polarizovateľnými elektródami pri konštantnom napätí
- systém môže byť
 - reverzibilný** – prebieha katodický aj anodický dej
 - ireverzibilný** – prebieha len jeden z dejov



Obrázek 2: Biamperometrické titrační křivky. Na ose Y je vyneseno indikační proud, na ose X je vyneseno objem titračního činidla (v případě klasických titrací) či čas (v případě coulometrických titrací). Vyhodnocení konce titrace je naznačeno šipkou.

A: titrace reverzibilního systému reverzibilním

B: titrace reverzibilního systému ireverzibilním

C: titrace ireverzibilního systému reverzibilním

- napr. stanovenie jódu:
 - $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (krivka B)
 - $\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ (reverzibilný systém)
 - $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- \leftarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (ireverzibilný systém)
- využitie:**
 - stanovenie vody podľa Fischera
 - stanovenie viacerých organických a anorganických látok

- kovy, aldehydy, ketóny, vitamíny, kyslé organické farbivá
- indikácia ekvivalentného bodu pri zrážacích, komplexotvorných a redox titráciách

Coulometria

- elektroanalytická metóda založená na meraní elektrického náboja Q potrebného na uskutočnenie elektrochemickej reakcie
- je založená na **Faradayových zákonoch**
 - $m = A \cdot I \cdot t = A \cdot Q$ kde A – elektrochemický ekvivalent (množstvo látky uvoľnenej pri každom coulombe)
 - $m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F}$ n – počet vymenených elektrónov
- elektrochemická reakcia musí prebiehať na pracovnej elektróde (Pt, Au, Hg) so 100% pracovným výťažkom, bez vedľajších procesov (t.j. len 1 reakcia)
- **prúdový výťažok**
 - reálne množstvo vzniknutého produktu/teoretické množstvo
- coulometrická analýza môže prebiehať:
 - pri konštantnom potenciáli pracovnej elektródy – **potenciostatická coulometria**
 - pri konštantnom prúde – **coulometrická titrácia**
- **coulometrická titrácia**
 - **priama**
 - látka priamo reaguje na jednej z elektród
 - **nepriama**
 - prúd sa používa na výrobu reakčného činidla t.j. stanovovaná látka reaguje s činidlom vznikajúcim priamo na elektróde zo základného roztoku
- nepriama:
 - stanovenie nenasýtených väzieb v uhľovodíkoch, mastných kyselinách
 - $R_2C = CR_2 + Br_2 \rightleftharpoons R_2BrC - CR_2Br$
 - $2Br^- + 2e^- \rightleftharpoons Br_2$
 - stanovenie Fe^{2+} pomocou Ce^{4+} soli
 - $Ce^{3+} - e^- \rightleftharpoons Ce^{4+}$
 - $Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$
- **využitie:**
 - stanovenie množstva Q, ktoré sa spotrebuje počas reakcie použitím Faradayových zákonov
 - coulometrické titrácie
 - analyzátory (Cl^- , S^{2-} , SO_2 vo vzduchu)

Elektrogravimetria

- metóda, pri ktorej sa stanovovaná látka vylúči na pracovnej elektróde a z prírastku hmotnosti sa zistí jej množstvo
- **zariadenie**
 - elektrolýzer so zdrojom jednosmerného prúdu
 - elektródy vo forme Pt-sieťok
 - elektrolýza pri konštantnom prúde a napätí
- **rozkladné napätie**
 - minimálne napätie, ktoré treba dodať na elektródy, aby došlo k rozkladu elektrolytu alebo vylúčeniu kovu

- **6 elektroanalytických tried**
 - **pozitívny štandardný elektródový potenciál**
 - z kyslých roztokov na Pt-elektródu
 - Au, Ag, Pt, Pd, Cu
 - **negatívnejší potenciál ako H elektróda**
 - z kyslého prostredia na Hg elektródu
 - Cd, Zn, In
 - **negatívny štandardný potenciál**
 - z amoniakálnych roztokov
 - Fe, Co, Ni
 - **negatívny štandardný potenciál**
 - vylučujú sa na Hg elektróde
 - Pb, Tl, Mo, Cr
 - **alkalické kovy a zeminy**
 - z neutrálnych roztokov na Hg elektródu
 - **anióny tvoriace s anódou ťažko rozpustné zlúčeniny**
- **využitie:**
 - stanovenie väčšiny kovov aj nekovy

Konduktometria

- metóda umožňujúca stanoviť koncentráciu iónov v roztoku na základe merania vodivosti
- **vodiče:**
 - **I. triedy**
 - kovy
 - **II. triedy**
 - elektrolyty
- **merný odpor** (kovy)
 - $R = \rho \frac{l}{S}$ ρ – merný odpor, l/S – odporová kapacita
- **elektrická vodivosť** G
 - $G = \frac{1}{R}$ (siemens)
- **merná vodivosť** (konduktivita) ($S \cdot m^{-1}$)
 - $\kappa = G \frac{l}{S}$ $\kappa = \frac{1}{\rho}$
- **mólová vodivosť**
 - $\lambda = \frac{\kappa}{c}$
 - pre silné elektrolyty
 - $\lambda = \lambda_K + \lambda_A$
 - pre slabé elektrolyty
 - $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$ λ_0 – medzná mólová vodivosť
 - $\lambda_0 = l_+ + l_-$ $l_{+(-)}$ – pohyblivosť katiónov (aniónov)
- **zariadenie:**
 - **konduktometer**
 - 2 Pt-elektrody uzatvorené do skleného valčeka
 - temperovanie teploty
 - kalibrácia pomocou štandardu (0,01 M HCl)

- stanovenie odporovej kapacity nádoby
- odčítanie vodivosti na stupnici
- **využitie:**
 - **priama konduktometria**
 - stanovenie c alebo m analytov na základe zmerania vodivosti roztoku (obsah solí vo vode, minerálnych látok)
 - **konduktometrické titrácie** (acidobázické, argentometria)
 - indikácia ekvivalentného bodu
- **zmena vodivosti**
 - ak zmiešame **2 roztoky, ktoré spolu nereagujú**
 - vodivosť sa zvýši, lebo sa zvýši počet iónov v roztoku
 - ak zmiešame **2 roztoky, ktoré spolu reagujú**
 - **vodivosť sa nemení**
 - ak sú nahradené ióny s rovnakou pohyblivosťou
 - $\text{AgNO}_3 + \text{BaCl}_2$
 - **vodivosť klesá**
 - ak sa nahradí ión s vyššou pohyblivosťou iónom s nižšou pohyblivosťou
 - $\text{HCl} + \text{NaOH}$
 - **vodivosť stúpa**
 - neutralizácia slabých kyselín alebo slabých zásad
- príklad: konduktometrická titrácia – silná kyselina/silná zásada

