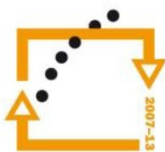




EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



**OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost**

INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního oboru Aplikovaná chemie

Reg. č.: CZ.1.07/2.2.00/15.0247

Lecture vocabulary:



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

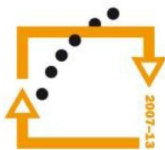


**OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost**

INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



**OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost**

INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ

Introduction to Physical Chemistry

Lecture 9

- Electrochemistry
 - Faraday laws
 - potentiometry



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ

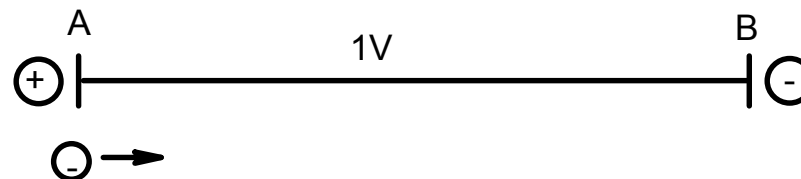
THE CHARGE AND CURRENT

- Electrochemistry studies the processes which involve charge
- The charge is a source of electric field

Element of charge: $1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

The energy change is $\pm 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ if we move the charge across the potential drop of 1V

If we do the same with 1 mol of charges, we obtain...



The current is the change of charge per time

$$I = \frac{dQ}{dt}$$

FARADAY'S LAWS (1834)



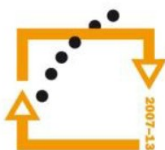
evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ

“The chemical power of a current of electricity is in direct proportion to the absolute quantity of electricity which passes”

“Electrochemical equivalents coincide, and are the same, with ordinary chemical equivalents”

$$\frac{m}{M} = \frac{Q}{zF}$$

$$m = \frac{MI t}{zF}$$

$$m = \frac{M \int_{t=0}^t I dt}{zF}$$

Area under current-time curve (and frequently the current-potential curve also) is the charge!! This way can be deduced how much material was transformed.





evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ

THE NERNST EQUATION

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}$$

$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{zF} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

$$\frac{2.303RT}{F} = 0.059V$$

(at 25°C)





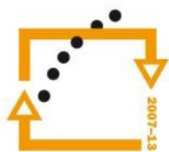
evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

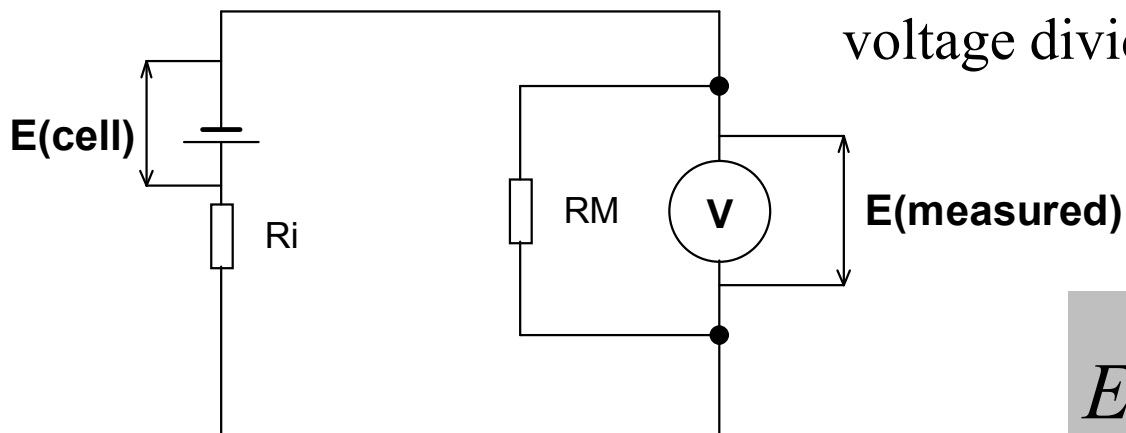


OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ

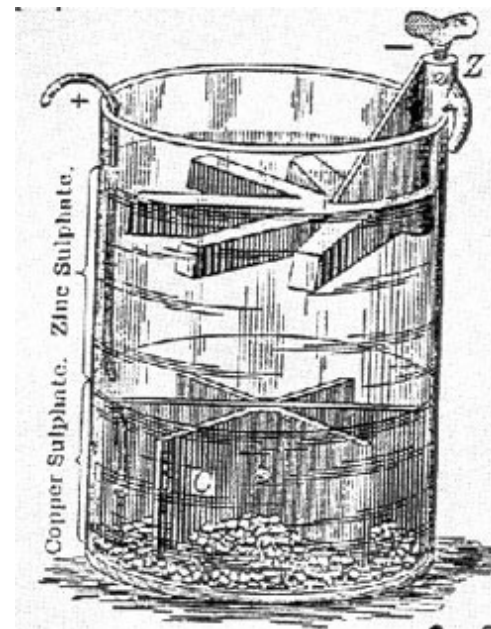
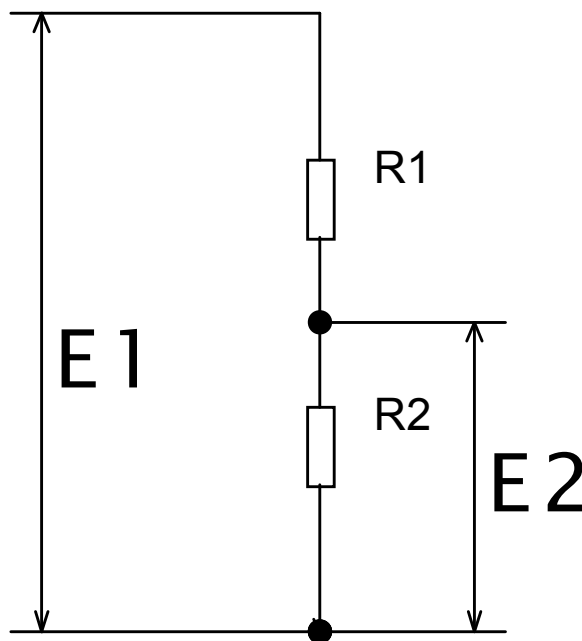
POTENTIOMETRY

Cell and voltmeter behaves as a
voltage divider circuit



$$E_2 = E_1 \frac{R_2}{R_1 + R_2}$$

$$E_{measured} = E_{cell} \frac{R_M}{R_M + R_i}$$





evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ

ELECTRODES OF THE FIRST KIND

The term electrode is here used in a sense of a half-cell.

Metal immersed into the solution of its own soluble salt. The potential is controlled by the concentration of the salt.

$$E = E_{Me/Me^+}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^+}$$

Zn in $ZnCl_2$, Ag in $AgNO_3$, Cu in $CuSO_4$ etc.

Non-metallic electrodes – gas electrodes (hydrogen and chlorine electrode)

ELECTRODES OF THE SECOND KIND



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE

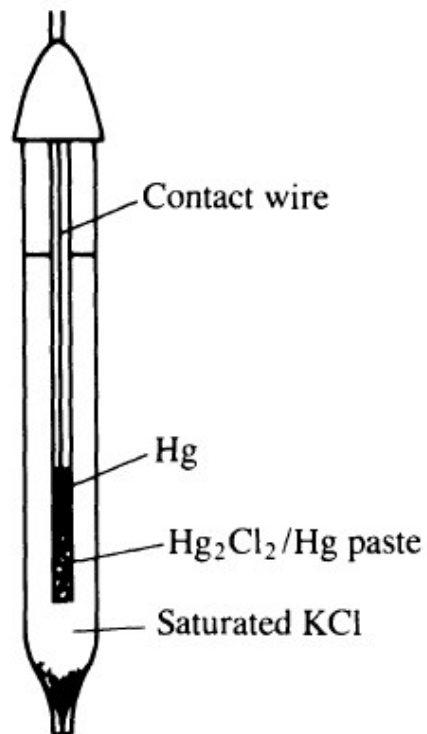


MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

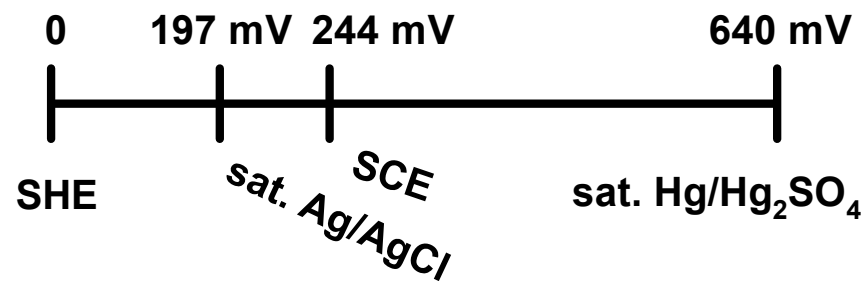
INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ



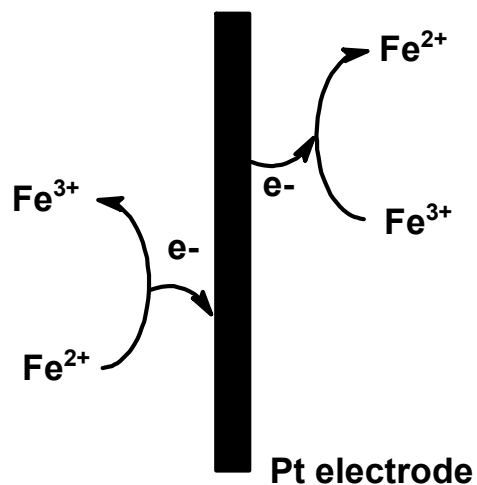
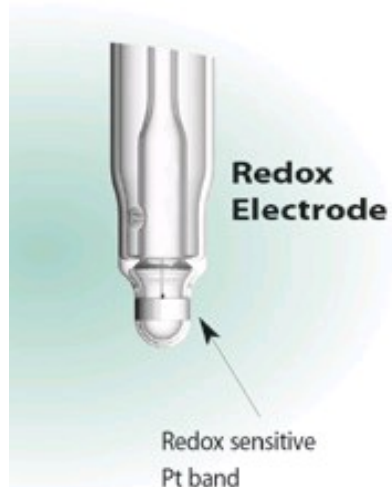
Argentochloride $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl} ||$

Calomel $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl} ||$

Mercurysulphate $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_4 | \text{K}_2\text{SO}_4 ||$



REDOX ELECTRODES



The electrode serves as an electron sink

Redox combo



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



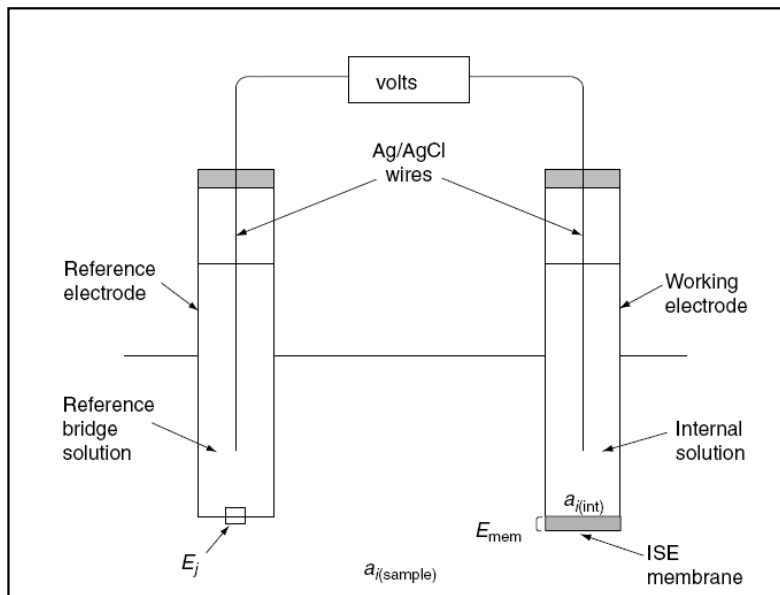
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

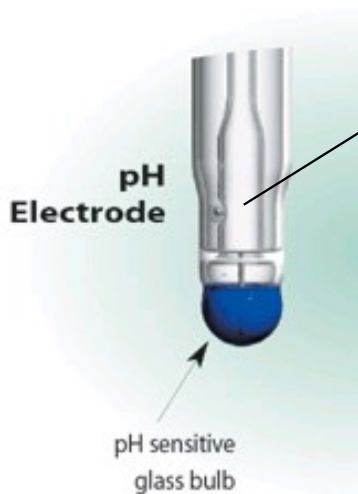
INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ

ION SELECTIVE ELECTRODES

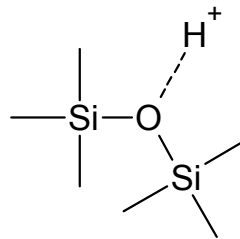


Membrane potential reflects the gradient of activity of the analyte ion in the inner and outer (sample) solutions.

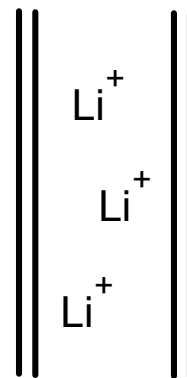
- The trick is to find a membrane material, to which an analyte is selectively bound. The membrane must be conductive (a little bit, at least), but it should not leak



Liquid junction for reference electrode (sometimes is high)



Nikolski eq.



hydrated Haugaard layers

Li ions partially free

400 MΩ

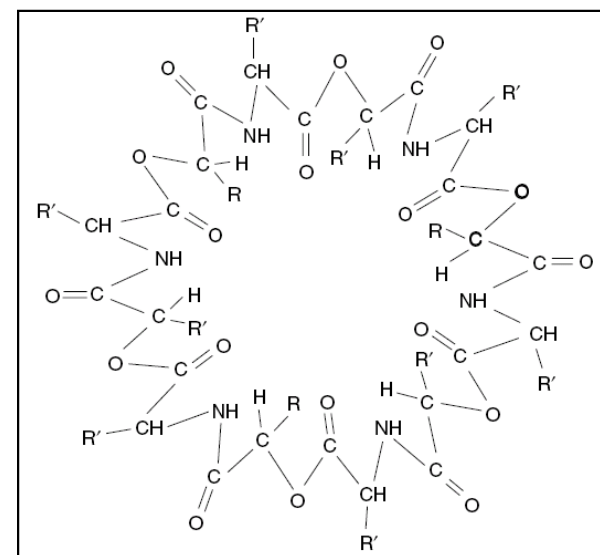
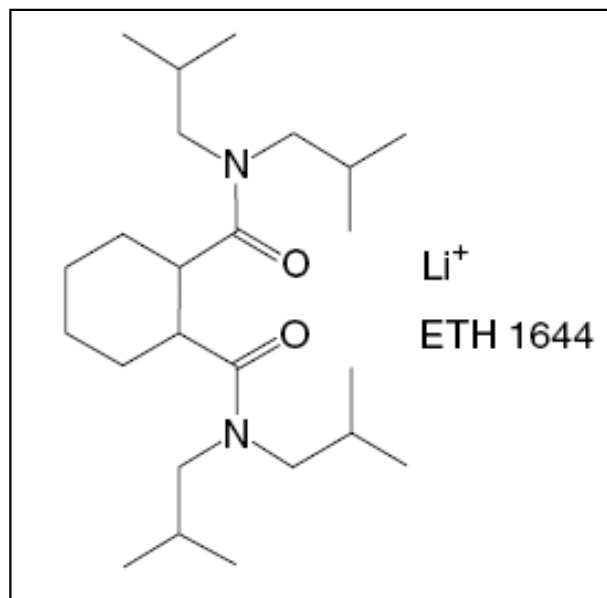
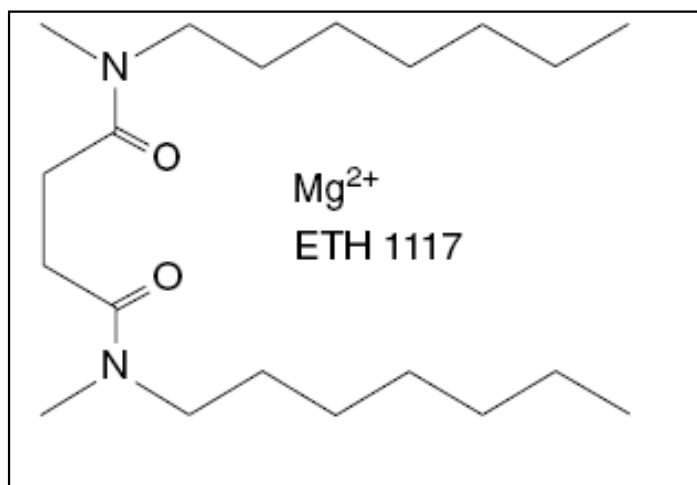
$$E = E_{assym} + \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+} + X \cdot \frac{RT}{F} \ln a_{Na^+}$$

MEMBRANES FOR ISEs

• **Glass membranes** (H^+ , for other cations change in the composition of glass membrane (Al_2O_3 or B_2O_3 in glass to enhance binding for ions other than H^+ (Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ and Ag^+))

• **Crystalline Membranes** (single crystal of or homogeneous mixture of ionic compounds cast under high P, $d \sim 10$ mm, thickness: 1-2 mm. Conductivity: doping or nonstoichiometry, Ag^+ in $AgCl$ or Ag_2S , Cu^+ in Cu_2S . Fluoride electrode: determines F^- , LaF_3 crystal doped with EuF_2).

• **Liquid membranes** (organic, immiscible liquid held by porous (PVC) membrane with ion exchange properties or neutral macrocyclic compounds selectively binding the analyte in their cavities)





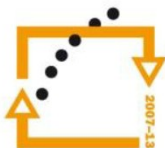
evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ

POTENTIOMETRY AND PHYSICAL CHEMISTRY

1. Activity coefficients determination
2. Solubility products determination
3. Ion product of water determination



Ionic product of water: $1.008 \cdot 10^{-14}$ (25°C) – good agreement with conductivity measurement



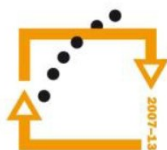
evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

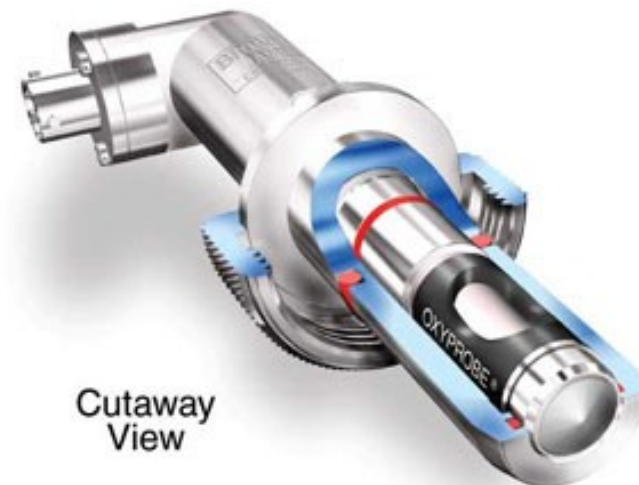


OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

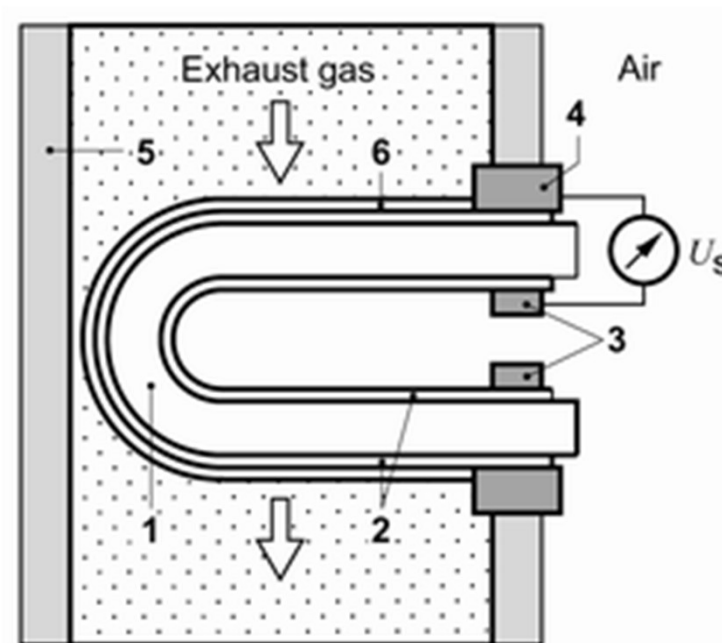
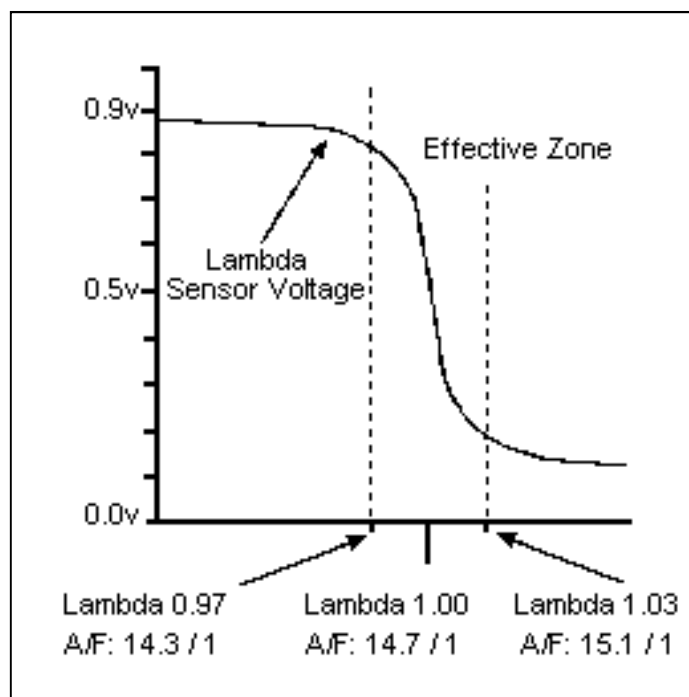
INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ

Lambda sensor

- Potentiometric sensor similar to pH electrode
- ZrO_2 membrane, working temperature $350^\circ C$
- Porous platinum electrode
- $\lambda < 1$: rich fuel



Cutaway View





evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



**OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost**

INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ

