

Denumirea disciplinei: **Metode instrumentale de analiza**

Profil: Chimie  
 Specializarea: Chimie  
 Anul de studiu: 2  
 Semestrul: 4  
 Titularul disciplinei: Conf. dr. Vatca Gheorghe

**Obiectivele disciplinei:**

Cursul are ca obiectiv principal introducerea in bazele analizei instrumentale prin prezentarea principiilor generale si tratarea metodelor electrochimice, potentiometrice, voltametrice, coulombmetrice, amperometrice si polarografice. Se vor accentua cunostintele legate de electrozi (tipuri, caracteristici, mod de constructie) si biosenzori. Cunostintele teoretice vor fi aprofundate la partea de laborator prin utilizarea unor aplicatii practice din domeniul analizei instrumentale.

Programa analitica		
Tipul activitatii	Continutul	Ore alocate
Curs		
1	Analiza instrumentala. Principii generale.	2
2	Metode electrochimice. Principii si clasificare.	2
3	Metode potentiometrice. Principiul metodei. Reactii de oxido – reducere. Ecuatia lui Nerst. Potential de reducere.	4
4	Electrozi. Clasificare, electrozi de referinta, indicatori, electrozi ioni sensibili.	4
5	Biosenzori. Definire, clasificare, caracterizarea biosenzorilor.	3
6	Biosenzori cu celule. Principiu de functionare si caracteristici. Tipuri de biosenzori cu celule. Aplicatii.	3
7	Celule electrochimice. Celula galvanica, electrolitica.	2
8	Aplicatii potentiometrice. Determinarea activitatii si concentratiei. Determinarea pH – ului direct si indirect. Potentiometrie directa si indirecta. Aparatura in titrarea potentiometrica.	6
9	Metode voltametrice de analiza. Principiul metodei, aparatura si aplicatii. Voltametria ciclica.	6
10	Coulometrie. Separari electrolitice. Aparatura si aplicatii.	4
11	Metode amperometrice de analiza. Principiul metodei, aparatura, performanta.	3
12	Metoda polarografică de analiză. Tehnici polarografice noi.	3
	<b>TOTAL</b>	<b>42</b>
Laborator		
1	Norme de tehnica securitatii muncii in laboratorul de analiza instrumentala.	2
2	Recoltarea si prelucrarea probelor.	4

3	Metode de dezagregare a probelor solide (sol, roci, alimente, vegetație)	2
4	Determinarea pH-ului. Metoda colorimetrică și metoda electrometrică. Experimental efectuează analize pe diferite probe de sucuri ape minerale, apa potabilă apa plată, zăcăntă, iaurt. Exactitate prin repetabilitate pe 2 probe diferite. Prezentarea grafică și interpretarea rezultatelor	2
5	Metoda de calibrare a pH-metrului cu soluții etalon de calibrare în trei puncte. Întocmirea diagramei de dispersie a rezultatelor individuale pentru valori ale pH-ului. obținute pe 2 probe diferite. Prezentarea sub formă grafică a rezultatelor experimentale.	2
6	Determinarea conductivității. Metoda de calibrare a conductometrului cu soluții etalon de calibrare. Experimental se efectuează determinări pe probe de apă potabilă, sucuri, ape minerale. Exactitate prin repetabilitate pe 2 probe diferite. Prezentarea grafică a rezultatelor experimentale.	2
7	Diagrama de dispersie a rezultatelor individuale pentru valori ale conductivității. Experimental s-au folosit 2 soluții de sare cu concentrații de 1 și 2 %.	2
8	Determinarea potențimetrică a punctului de echivalență în titrările acido-bazice. Titrarea manuală în prezență de indicatori, cu măsurarea pH-ului în funcție de volumul de reactiv adăugat. Aciditate, experimental se utilizează sucuri, apă minerală, apă potabilă. Reprezentarea grafică, $pH=f(V_{HCl} 0.1N)$ . Determinarea punctelor de echivalență prin metoda grafică pentru FF și MO.	4
9	Metoda electrogravimetrică de analiză. Dozarea electrogravimetrică a cuprului	2
10	Analiza vinului. Determinarea densității la vinuri. Determinarea alcoolului din vinuri cu alcoolmetru. Determinarea temperaturii și a zahărului din vinuri cu termozaharometru. Experimental se utilizează vin alb, vin roșu.	2
11	Ședință de recuperare	2
12	Test final de verificare a cunoștințelor.	2
	TOTAL	<b>28</b>

## Bibliografie

1. A.M. Josceanu – Scurtă incursiune în analiza instrumentală, Ed. Ars Docendii, București 2001
2. Vatca Gheorghe – Lucrari practice de analiza instrumentala, Ed. Risoprint, Cluj – Napoca, 2002
3. Kedeky, L. – Senzori electrochimici, Ed. Scrisul Romanesc, Craiova 1982
4. I. Slavici – Aparate de analiză fizico-chimică, Ed. Tehnică., Bucuresti 1982
5. G. Vătcă – Metode instrumentale de analiză, Ed. Risoprint, Cluj-Napoca, 2006

# METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

## PRINCIPIUL ȘI CLASIFICAREA METODELOR ELECTROANALITICE

Metodele electroanalitice cuprind un grup de metode analitice cantitative, care se bazează pe unele proprietăți electrice ale soluțiilor, determinate fie de transportul de masă prin soluție, fie de reacțiile electroactive ale unor specii, reacții care au loc la suprafața unui electrod imersat în soluția de analizat. Metodele electroanalitice prezintă următoarele avantaje, comparativ cu alte metode instrumentale de analiză:

- proprietatea electrică este determinată de concentrația și starea de oxidare a speciei analizate (specia electroactivă);
- aparatura necesară este simplă, comparativ cu cea folosită în analizele optice;
- rezultatul analizei este exprimat prin activitate și mai puțin prin concentrație.

Clasificarea metodelor electroanalitice se poate face după:

- natura mecanismului de transport de masă prin soluție;
- parametrii electrici care pot fi controlați sau măsurați în decursul analizei (curent, tensiune, timp, etc.);

### Transportul de masă

Transportul de masă prin soluție spre suprafața unui electrod are loc prin trei mecanisme, în funcție de forța (gradientul) sub care are loc fenomenul. În funcție de aceasta, avem:

**1. Transportul de masă în difuziune** are loc sub acțiunea unui gradient de concentrație, care apare între masă soluției și suprafața electrodului unde are loc o reacție electroactivă. În zona adiacentă catodului apare un strat de difuziune,  $\delta$ , în care are loc o scădere a concentrației a speciei electroactive (figura 2.1.).

Transportul de masă prin difuzie este specific soluțiilor aflate în stare staționară (neagitate).

Legea care descrie transportul de masă prin difuziune este **Legea lui Fick**, care exprimă proporționalitatea directă dintre viteza de difuziune și gradientul de concentrație care apare în soluție.

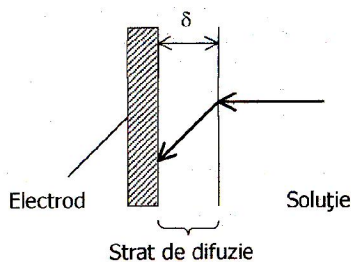
$$\frac{dl}{dt} = K(C_0 - C_e) \quad (2.1.)$$

unde:

$C_0$  – concentrația speciei electroactive în masa soluției;

$C_e$  – concentrația speciei electroactive la suprafața electrodului (concentrația de polarizare);

$K$  – constantă de viteza;



**Figura 2.1. Reprezentarea schematică a transportului de masă prin difuziune**

Concentrația  $C_e$  de la suprafața electrodului este determinată de potențialul electrodului.

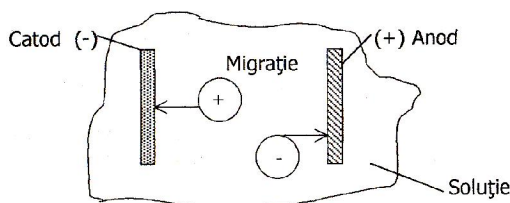
**Etapa determinantă de viteză este difuzia** și nu reacția electrochimică de la suprafața electrodului. Dacă potențialul electrodului este suficient de mare,  $C_e \rightarrow 0$  iar relația (2.1.) va avea forma:

$$\frac{dl}{dt} = K \cdot C_0 \quad (2.2.)$$

**2. Transportul de masă prin migrație** se face sub acțiunea unui câmp electric.

Ionii migrează spre electrodul de semn contrar, unde se descarcă și conduc la obținerea unor specii chimice noi. Anionii migrează spre anod, iar cationii spre catod.

(Figura 2.2.)



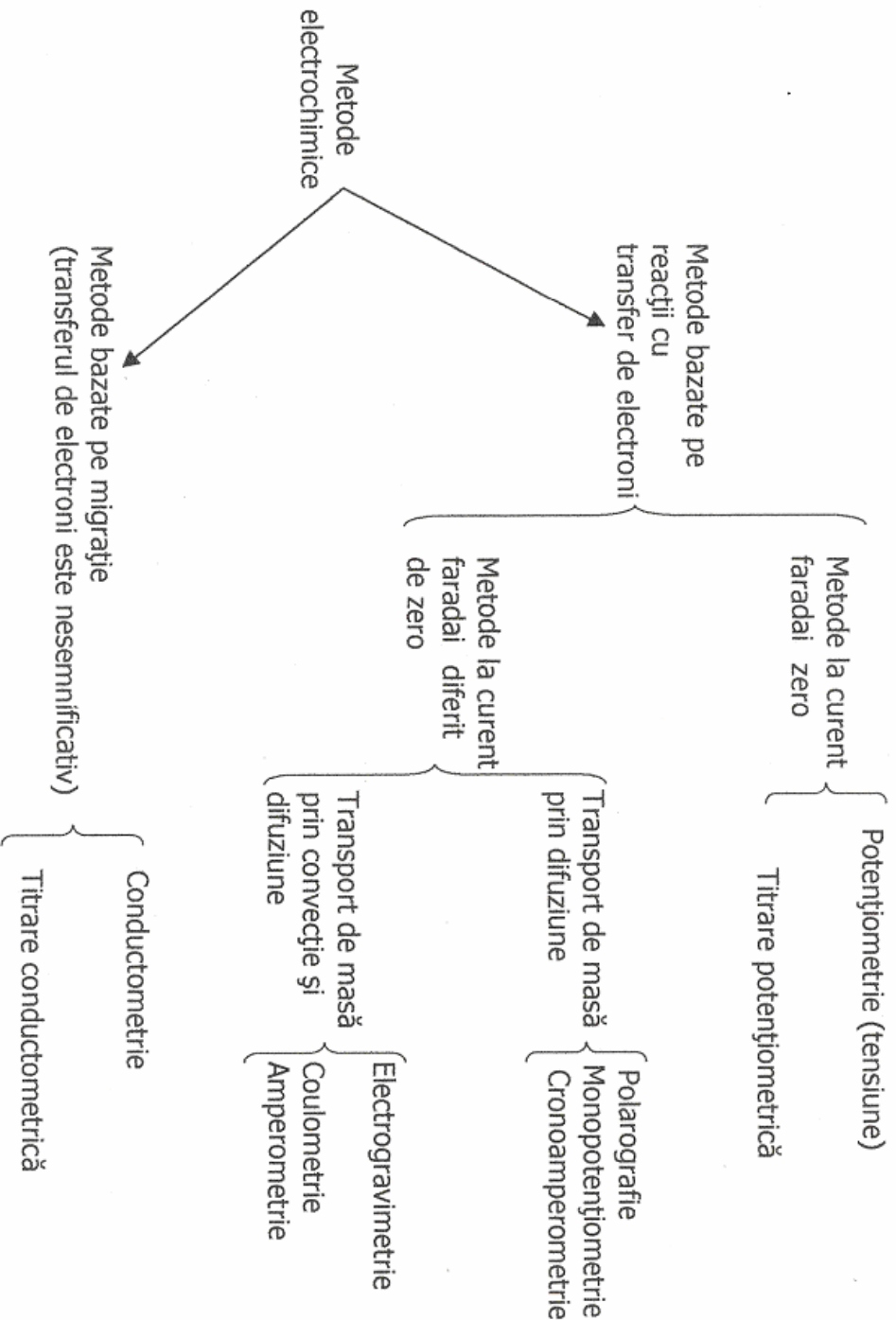
**Figura 2.2. Reprezentarea schematică a transportului de masă prin migrație**

**3. Transportul de masă prin convecție** are loc în cazul agitării soluției, a prezentei unui gradient de temperatura sau, a unui gradient de densitate a soluției.

Transportul de masă are loc, de obicei, simultan prin cele trei mecanisme, dar întotdeauna ponderea unuia este mai mare.

În metodele bazate pe reacții cu transfer de electroni, etapa determinată de viteză poate fi reacția electroactivă, sau, transportul de masă.

În Figura 2.3. se prezintă clasificarea metodelor electroanalitice în funcție de transportul de masă din soluție, de natura parametrului electric măsurat și de ponderea proceselor electroactive.



**Figura 2.3. Clasificarea metodelor electroanalitice**

# METODE POTENȚIOMETRICE DE ANALIZĂ

Metode potențimetrice sunt acele metode electroanalitice de analiză care se bazează pe măsurarea potențialului unei celule electrochimice la curent faradai zero (prin soluție nu trece curent electric).

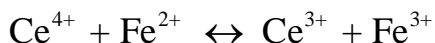
În celula respectivă are loc o reacție de oxido-reducere, sau, un schimb de ioni între două soluții, separate printr-o membrana care determină potențialul celulei.

Concentrația speciilor chimice din celulă este exprimată prin intermediul potențialului lor, care se poate calcula din **Ecuatia lui NERNST**.

## 3.1. REACTII DE OXIDO-REDUCERE. ECUATIA LUI NERNST. POTENTIALUL DE REDUCERE

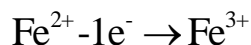
Reacția de oxido-reducere este reacția în urma căreia reactanții își schimbă stările de oxidare, în urma unui proces de oxidare sau de reducere.

**Exemplu:**



Reacția de mai sus poate fi privită ca sumă a două reacții parțiale:

- o reacție de oxidare, în urma căreia crește numărul de oxidare a ionului de fier, de la  $\text{Fe}^{2+}$  la  $\text{Fe}^{3+}$ , ca urmare a cedării unui electron:

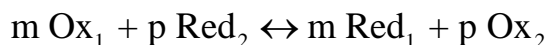


- o reacție de reducere, în urma căreia scade numărul de oxidare a ionului de ceriu, de la  $\text{Ce}^{4+}$  la  $\text{Ce}^{3+}$ , ca urmare a acceptării unui electron:



Specia chimică a cărei stare de oxidare scade se numește **agent oxidant** ( $\text{Ce}^{4+}$ ), iar cea a cărei număr de oxidare crește, se numește **agent reducător** ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Astfel, oxidantul se reduce, iar reducătorul se oxidează. În urma unei reacții de oxido-reducere are loc un transfer de electroni de la agentul reducător la cel oxidant.

În general, o reacție redox poate fi scrisă astfel:

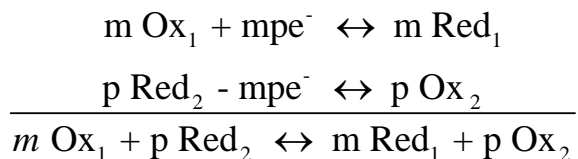


unde:

$\text{Ox}_1$  și  $\text{Ox}_2$  – speciile oxidate;

$\text{Red}_1$  și  $\text{Red}_2$  – speciile reduse.

Reacția generală a unui proces redox poate fi descompusă în două reacții parțiale, care implică, fiecare, câte un cuplu redox (forma oxidată și forma redusă):



Reactivitatea unui cuplu redox este determinată de tendința lui de a pierde sau câștiga electroni, tendința exprimată cu ajutorul **Ecuatiei lui Nernst**, care pentru un sistem redox de tipul :



va avea forma:

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (3.1.)$$

unde:

$E_{ox/red}^0$  - potențialul standard de reducere, [V];

R – constantă universală a gazelor, [8,314 J.(mol·K)];

F – constantă lui Faraday, [99,484 C/Eg];

T – temperatura, [K]

n – numărul de electroni implicați în reacție (cedați sau acceptați), [adimensionați];

$a_{ox}$ ,  $a_{red}$  – activitatea formei oxidate, respectiv reduse, din soluție, [mol/l].

Activitatea unei specii este legată de concentrația ei prin relația:

$$a = f \cdot C \quad (3.2.)$$

unde:

C – concentrația molară a speciei, [mol/l].

f – factor de activitate

**Relația lui Nernst** poate fi scrisă și sub forma:

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^0 + \frac{2,30RT}{nF} \log \frac{f_{ox} C_{ox}}{f_{red} C_{red}} \quad (3.3.)$$

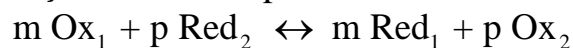
În soluții diluate:

$$f_{ox} = f_{red} \cong 1 \quad (3.4.)$$

iar relația (3.3.) va avea forma:

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^0 + \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{C_{ox}}{C_{red}} \quad (3.5.)$$

Aplicând **Relația lui Nernst** pentru sistemul redox:



se obțin expresiile:

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 + \frac{2,303RT}{mpF} \log \frac{[\text{Ox}_1]^m}{[\text{Red}_1]^m} \quad (3.6.)$$

$$E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 + \frac{2,303RT}{mpF} \log \frac{[\text{Ox}_2]^p}{[\text{Red}_2]^p} \quad (3.7.)$$

Potențialul reacției se obține facând diferența:

$$E_{\text{reacție}} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} - E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} \quad (3.8.)$$

și se obține **Ecuția lui Nernst pentru o reacție redox**:

$$E_{\text{reacție}} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 - E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 + \frac{2,303RT}{mpF} \log \frac{[\text{Ox}_2]^p [\text{Red}_1]^m}{[\text{Red}_2]^p [\text{Ox}_1]^m} \quad (3.9.)$$

Desfășurarea reacției chimice depinde de diferența dintre cele două potențiale redox,  $E^\circ$ . Cu cât această diferență este mai mare, cu atât reacția este mai rapidă și transformarea mai completă. La echilibru:

$$E_{\text{reacție}} = 0 \quad (3.10.)$$

Iar constanta de echilibru a reacției,  $K$ , va avea forma:

$$K = \frac{[\text{Ox}_2]^p [\text{Red}_1]^m}{[\text{Red}_2]^p [\text{Ox}_1]^m} \quad (3.11)$$

înlocuind relația (2.13.) în ecuația (2.11.) se obține expresia:

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 - E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 = \frac{2,303RT}{mpF} \log K \quad (3.12.)$$



de unde rezulta:

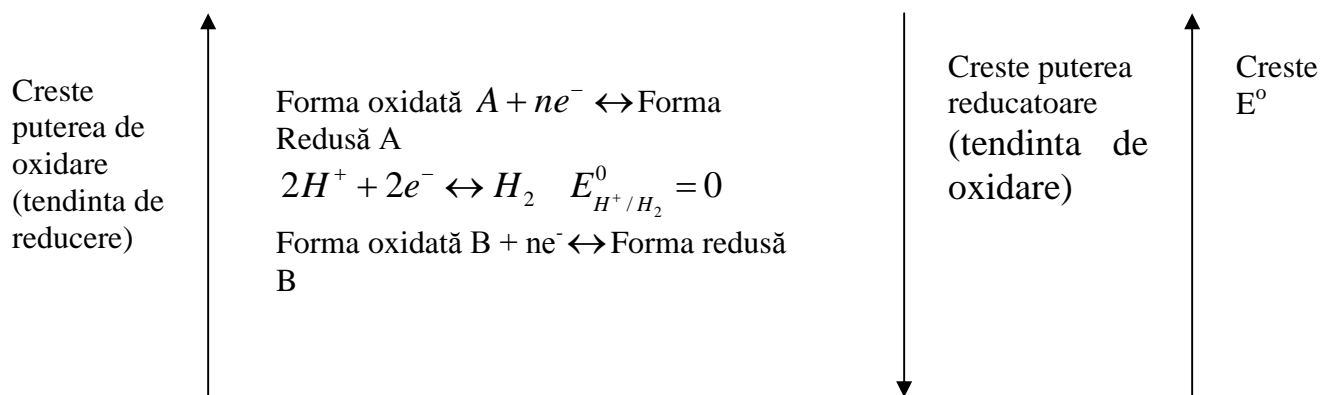
$$K = 10^{\frac{mpF(E_{ox_1/Red_1}^0 - E_{Ox_2/Red_2}^0)}{2,303RT}} \quad (3.13.)$$

Entalpia liberă de reacție,  $\Delta G$ , pentru o reacție redox va avea expresia:

$$\Delta G = -nFE = -2,303RT \log K \quad (3.14.)$$

În cazul în care, unul dintre participanții la reacție este în stare gazoasă, se exprimă concentrația componentului în raport cu presiunea acestuia. Dacă componentul este în stare solida sau lichida (nemiscibil cu soluția), activitatea sau concentrația să se considere egală cu unitatea.

Valoarea  $E_{red/ox}^{\circ}$  reprezintă **potențialul standard de reducere** pentru semireacția redox, scrisă în sensul reacției de reducere, conform nomenclurii IUPAC. Aceste potențiale sunt tabelate în raport cu potențialul de reducere al hidrogenului, care, conform convenției IUPAC, se consideră egal cu zero. În partea superioară a tabelului sunt scrise semireacțiile cu potențialele de reducere pozitive, iar în partea inferioară, semireacțiile cu potențiale negative de reducere (Figura 3.1.)



**Figura 3.1. Variatia potențialelor de oxidare și reducere**

Condițiile de definire a potențialului standard de reducere sunt:

- Activitatea speciilor solubile participante la reacție este egală cu unitatea;
- Activitatea ionului  $H^+$  din soluție este egală cu unitatea ( $pH=0$ );
- Presiunea parțială a tuturor gazelor este egală cu 1 atm;

- Temperatura este de 25°C;
- Nu trebuie să fie prezenți în sistem agenții de complexare.

### Exemplu de potențiale standard de reducere:



Dacă se înlocuiesc parametrii:  $T=298\text{ K}$ ,  $R= 8,314\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$  și  $F =96.485\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$  în **Ecuția lui Nernst** (3.1.), aceasta devine:

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad (3.15.)$$

Dacă potențialul  $E_{\text{ox/red}}^0$ , este definit în alte condiții decât cele standard, în locul lui se folosește potențialul  $E_{\text{ox/red}}^0$ , denumit **potențial standard formal**. Acest potențial cuprinde următoarele influențe:

1. Influența prezenței electrolitului, prin tăria ionică a ionilor conținuți
2. Influența naturii acidului
3. Influența agenților de complexare