

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

Anorgaanilise keemia kateeder



ELEKTROODIPROTSESSID

Füüsikalise keemia praktikum

Teine, parandatud trükk

TARTU 1985

Koostanud Vello Past, Aksel Koorits, Johannes Raudsepp

Kinnitatud füüsika-keemiateaduskonna nõukogus
30. oktoobril 1985.a.

S a a t e k s

Käesolev väljaanne sisaldab abimaterjale füüsikalise keemia praktikumiks elektromotoorjõudude mõõtmise, potentiomeetria ja elektrodiprotsesside kineetika uurimise alalt. Ta on kasutatav õppevahendina kõikidel erialadel, kus õpitakse füüsikalist keemiat. V. Past on koostanud 1. ptk. tervikuna, 2. ptk. teoreetilise osa, tööde nr. 2 ja 5 juhendid ning 3. ptk. teoreetilise osa ja töö nr. 4 juhendi. A. Koorits on kirjutanud 2. ptk. tööde nr. 1 ja 3 juhendid, J. Raudsepp aga juhendid 2. ptk. tööle nr. 4 ning 3. ptk. töödele nr. 1 - 3.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ.
Практикум по физической химии.
Изд. 2-е, исправл.
Составители Велло Паст и др.
На эстонском языке.
Тартуский государственный университет.
СССР, 202400, г.Тарту, ул.Юликооли, 18.
Vastutav toimetaja H. Keis.
Paljundamisele antud 19.11.1985.
Formaat 60x84/16.
Rotaatoripaber.
Masinakiri. Rotaprint.
Tingtrükipoognaid 5,58.
Arvestuspoognaid 4,86. Trükipoognaid 6,0.
Trükiarv 500.
Tell. nr. 1158.
Hind 15 kop.
TRÜ trükikoda. ENSV, 202400 Tartu, Pälsoni t. 14.

1. peatükk

GALVAANIELEMENDI ELEKTROMOTOORJÕUD

1.1. Elektromotoorjõu tekkimine

Kahe elektrolüüdilahuses oleva metallelektroodi klemmide ühendamisel täheldatakse saadud galvaanielemendi välisvooluringis elektrivoolu. Voolu tekkimine näitab, et galvaanielemendi elektrodide potentsiaalid on erinevad.

Termodünaamikast on teada, et tasakaalulise süsteemi iga komponenti iseloomustab tema keemiline potentsiaal μ_i . Laenguga osakestest (ioonidest) koosnevate komponentide korral kasutatakse μ_i asemel elektrokeemilist potentsiaali $\tilde{\mu}_i$, mis arvestab osakeste laengut z_i ja antud faasi elektrilist potentsiaali φ :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi . \quad (1.1)$$

F on Faraday konstant.

Tasakaalutingimuse kohaselt on elektrokeemilise potentsiaali muutus ionide ülekandel kahe tasakaalus oleva faasi vahel võrdne nulliga: $\Delta \tilde{\mu}_i = 0$. Kuna keemilise potentsiaali muutus $\Delta \mu_i$ sel juhul ei ole null, siis peab laenguga osakesi sisaldavate faaside vahel alati olema teatav potentsiaalihüpe:

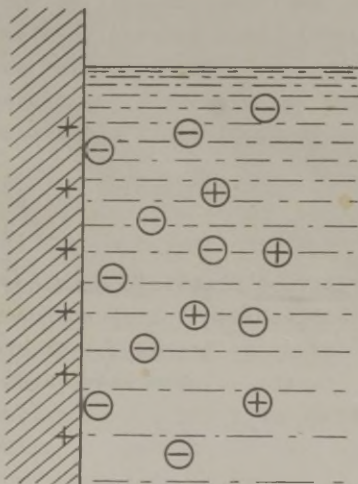
$$\Delta \varphi = - \frac{\Delta \mu_i}{z_i F} . \quad (1.2)$$

Elektrilise potentsiaali erinevuse olemasolu erisuguste faaside (metallide, elektrolüüdilahuste) kokkupuutekohas on täiesti üldine nähtus, mida põhjustab laenguga osakeste ümberjaotumine faaside vahel ja teatava elektrilise struktuuri teke faaside piiril. Faaside piirpinna elektrilise struktuuri võrdkujuks võib võtta plaatkondensaatori, mille kahe võrdvastupidise laenguga plaadi vahel on teatav potentsiaalihüpe. Laengute ümberjaotumise tulemusena tekib faaside piiril (metall I - metall II, metall - elektrolüü-

dilahus, elektrolüüdilahus I - elektrolüüdilahus II) kaks vastasmärgilise laenguga kihti, mistõttu seda moodustist nimetatakse elektriliseks kaksikkihiks.

Elektronide väljumisel metallifaasist omandab viimane positiivse laengu, kuna metalliga kokkupuutuv faas (vaakum) on negatiivse laenguga. Tõmbejõudude tõttu on mõlema faasi laenguliig kogunenud faaside piirpinna lähedusse, moodustades seal eri laenguga kihid. Elektroni väljumistendentsi metallist vaakumisse iseloomustab kvantitatiivselt elektroni väljumistöö. Kahe metalli kontakti korral siirdub osa elektrone väiksema väljumistööga metallist suurema väljumistööga metalli. Seejuures tekib metallipaarile iseloomulik kontaktipotentsiaalide vaheline, mis on üheks elektromotoorjõu (emj.) komponendiks.

Metalli kokkupuutel metalliioone sisaldava lahusega toimub faaside vahel iseeneslik ioonide üleminekuprotsess.

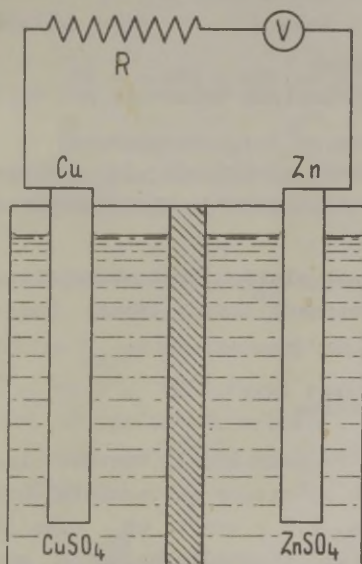
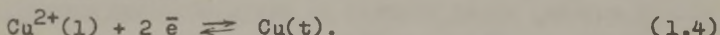
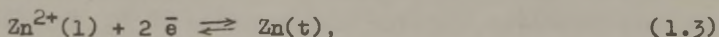


Joon. 1. Elektrilise kaksikkihi ehitus.

Aktiivse metalli (näit. tsingi) kristallivõrest väljuvad katioonid lahusesse, andes metallile negatiivse ja lahusele positiivse laengu. Elektrokeemiliselt väheaktiivsetel metallidel (näit. vaskel) on ülekaalus tendents metalliioonide siirdumiseks lahusest metallifaasi, mille tulemusena metall omandab positiivse ja lahus negatiivse laengu. Metall laenguliig on koondunud tema pinnale, katioonide või anioonide liig lahuses paigutub samuti faaside piirpinna lähedusse. Ioonide vastas-

tikuse tõukumise ja soojusliikumise tõttu ei ole ioonide kiht lahuses üldiselt mitte kompaktne, vaid difuusse ehitusega (joon. 1). Tekkinud elektrilise kaksikkihi tõttu on metalli ja lahuse elektrilised potentsiaalid erinevad ning iooni üleminekul metallist lahusesse või vastupidi tuleb ületada potentsiaalihüppe $\Delta\varphi$. Elektroodide ja lahuse vahel olevad potentsiaalihüpped on emj. teiseks koostisosaks.

On kerge veenuda selles, et elektrilise kaksikkihi tekkimine takistab teda esilekutsunud ioonide ülemineku protsessi ja soodustab vastassuunalist reaktsiooni. Teatava aja möödumisel võrdsustuvad päri- ja vastassuunalise protsessi kiirused ning püstitub elektrokeemiline tasakaal metalli ja lahuse vahel. Tasakaaluolukorda väljendatakse võrrandite abil:

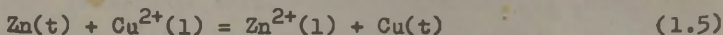


Joon. 2. Vask-tsinkelemendi skeem.

Tsingi puhul on tasakaal (1.3) nihutatud vasakule (metallil on lahusest negatiivsem potentsiaal φ) ja vase puhul paremale (metallil on positiivsem φ kui lahusel).

Kui tsinkelektrood ühendada juhtme abil vaskelektroodiga, saadakse galvaanielement (joon. 2), milles protsessid (1.3) ja (1.4) kulgevad tsingi lahustumise ja vase sadenemise suunas ning ühendusjuhet mööda liiguvad elektronid negatiivsema potentsiaaliga tsingilt positiivsema potentsiaaliga vasele. Sel viisil saadakse

se vask-tsinkelemendis elektrienergiat keemilise reaktsiooni



kulgemisel vabaneva Gibbsi energia ΔG arvel.

Reaktsiooni (1.5) praktiliselt pöörduvaks kulgemiseks on tarvis reaktsiooni kiirus muuta võimalikult väikeseks, mida saavutatakse näiteks galvaanielemendi välisahela takistuse R suurendamisega. Pööratavalt töötava galvaanielemendi korral muutub kogu keemilise reaktsiooni energia ΔG elektrienergiaks. Mõõtmisel saadakse sel juhul elektrodide vahel maksimaalne potentsiaalide erinevus, mida nimetatakse galvaanielemendi elektromotoorjõuks. Elektromotoorjõud on tasakaaluliste elektrodide potentsiaalide erinevus ning seetõttu on ta termodünaamiline suurus, mille väärtus ei olene mõõtmise meetodist.

Ülaltoodu põhjal saame koostada valemi

$$E = (\Delta\varphi_2 - \Delta\varphi_1) + {}_1V_2, \text{ lahuse} \quad (1.6)$$

mis arvestab emj. E põhikomponente:

1) metallide kontaktipotentsiaalide erinevust, nn. vol-
tapotentsiaali ${}_1V_2$,

2) potentsiaalihüppeid kummagi elektroodi ja lahuse kokkupuutepinnal olevates elektrilistes kaksikkihtides ($\Delta\varphi_1$ ja $\Delta\varphi_2$).

Esimene emj. komponent oleneb elektrodide materjalist, ei olene aga lahusest. Teine komponent oleneb lahuse koostisest.

1.2. Galvaanielemendi termodünaamika

Elemendi emj. E ja l mooli aine reageerimisele vastava ülekantud laengu zF korrutis määrab pööratava galvaanielemendi elektrilise töö, mis tingimustes $P, T = \text{const}$ on arvuliselt võrdne Gibbsi energia muuduga elemendis kulgevas reaktsioonis, seega

$$zFE = -\Delta G. \quad (1.7)$$

Järelikult saab keemilise reaktsiooni Gibbsi energiat ΔG leida laengute ülekande elektrilise töö abil, mille arvutamine ei ole raske, kui on teada E . Võrrandis (1.7) tähistab z elementaarreaktsioonis osalevate elektronide arvu (reaktsioonis (1.5) $z = 2$). Elektrokeemiliste mõõtmiste suure täpsuse tõttu on emj. kaudu määratud ΔG väärtused täpsemad teistel meetoditel leitud ΔG väärtustest.

Termodünaamikast on teada, et ΔG tuletis temperatuurri järgi on võrdne entroopia muuduga ΔS , seega

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right)_p = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (1.8)$$

Kui galvaanielemendis kulgeb reaktsioon tahkete ja vedelate ainete osavõtul, võib osatuletise võrrandis (1.8) asendada täistuletisega.

Reaktsioonientalpia ΔH arvutatakse avaldisest

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S, \quad (1.9)$$

mis ΔG ja ΔS asendamisel võrranditest (1.8) ja (1.7) omandab kuju

$$\Delta H = - zFE + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (1.10)$$

Elektromotoorjõud on seotud elemendis kulgeva reaktsiooni tasakaalukonstandiga. Vastava võrrandi saamisel lähtutakse reaktsiooni isotermi võrrandist

$$\Delta G = - RT \ln K_a + RT \ln \frac{\prod a_j}{\prod a_i}, \quad (1.11)$$

milles K_a on reaktsiooni termodünaamiline tasakaalukonstant, $\prod a_j$ ja $\prod a_i$ tähistavad reaktsiooni produktide ja lähteainete aktiivsuste korrutisi.

Arvestades ΔG avaldist (1.7), saab (1.11) ümber kirjutada

$$E = \frac{RT}{zF} (\ln K_a - \ln \frac{\prod a_j}{\prod a_i}). \quad (1.12)$$

Kui reaktsioonist osavõtvate komponentide aktiivsused

on võrdsed ühega, siis on elemendi emj. võrdne standardse elektromotoorjõuga E^0 , mis on otseselt seotud tasakaalu-konstandiga

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a. \quad (1.13)$$

Seega saab pöörduva elemendi emj. ja selle temperatuurikoefitsiendi määramise teel määrata kõiki elemendis kulgevat reaktsiooni iseloomustavaid termodünaamilisi suursusi. Temperatuurikoefitsient määratakse emj. temperatuurisõltuvuse uurimise põhjal, kusjuures eeldatakse, et

$$\frac{dE}{dT} \approx \frac{4E}{\Delta T}. \quad (1.14)$$

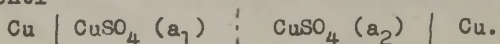
ΔE on emj. muutus temperatuuri muutumisel ΔT võrra. Lähenemisvalem (1.14) on seda täpsem, mida väiksem on ΔT , sest ainult kitsas T -de vahemikus on $E = f(T)$ lineaarne.

1.3. Kontsentratsioonielemendid

Eristatakse keemilisi ja kontsentratsioonilisi galvaani-elemente. Esimeste tunnuseks on summaarse keemilise muundumise olemasolu elemendist voolu tarbimisel. Keemilise elemendi näiteks on ülalkäsitletud vask-tsinkelement.

Kontsentratsioonielementide töötamisel ei toimu summaarset keemilist reaktsiooni, sest ühel elektroodil kulgeb sel juhul pärisuuneline, teisel aga temale vastassuuneline reaktsioon. Kui elemendi ühesugused elektroodid asetsevad erisuguse kontsentratsiooniga lahustes, tekib välis-ahelas vool energia arvel, mis vabaneb aine ülekandumisel suurema kontsentratsiooniga lahusest väiksema kontsentratsiooniga lahusesse. Kontsentratsioonielement koostatakse ka samas lahuses olevatest elektroodidest, mis erinevad elektrookeemiliselt aktiivse aine sisalduse poolest elektroodis (näit. amalgaamelemendid) või reageeriva gaasi rõhu poolest (gaaselemendid).

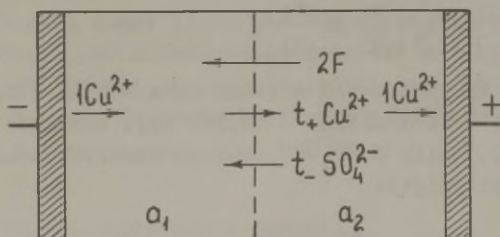
Vaatleme näitena vaskelektroodidega kontsentratsioonielementi



a_1 ja a_2 tähistavad CuSO_4 -lahuste keskmisi aktiivsusi. Kui $a_1 < a_2$, siis toimub voolu võtmisel elemendis aine ülekandeprotsess parempoolse (positiivse) elektroodi ruumist vasakpoolse (negatiivse) elektroodi ruumi:



Aine ülekanne kontsentratsioonieleendis toimub tänu elektrodiprotsessidele (Cu^{2+} -ioonide sadenemine metallina positiivsel ja vase üleminek metallist lahusesse negatiivsel elektroodil) ning ionide liikumisele läbi vedelike piirpinna. Joonis 3 näitab ionide liikumise skeemi 2F



Joon. 3. Vaskelektroodidega kontsentratsiooniele-
mendi töötamise skeem.

elektrihulga läbiminekul vask-kontsentratsioonielemendist. Skeem kinnitab järeldust, et protsessi tulemuseks on elektrolüüdi ülekanne, ilma et seejuures muutuks lahuse elektro-neutraalsus.

Gibbsi energia muut elektrolüüdi ülekandeprotsessis leitakse võrrandist

$$\Delta G = RT \ln \frac{a_1}{a_2}. \quad (1.15)$$

Teiselt poolt võrrandist (1.7) tulenevalt

$$\Delta G = -2FE. \quad (1.16)$$

Ühendades viimased avaldised, saame kontsentratsiooniele-
mendi emj. võrrandi

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1} . \quad (1.17)$$

Elektrolüüdi vaba difusiooni tulemusena läbi kahe lahuse eralduspinna tekib sellel tavaliselt veel täiendav potentsiaalihüpe - nn. difusioonipotentsiaal, mida ei arvesta võrrand (1.17). Difusioonipotentsiaal esineb mitte ainult kontsentratsioonielementides, vaid ka keemilistes galvaanielementides, milles on eri lahuste vahelisi piirpindu.

Difusioonipotentsiaali φ_d kahe CuSO_4 -lahuse piirpinnal saab arvutada võrrandist

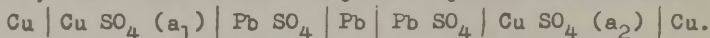
$$\varphi_d = (t_- - t_+) \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1} , \quad (1.18)$$

milles t_- ja t_+ tähistavad aniooni ja katiooni ülekandearvusi. Liites φ_d avaldise (1.18) emj. esialgse võrrandiga (1.17), saame CuSO_4 ülekandega kontsentratsioonielementi emj. üldavaldise

$$E_t = E + \varphi_d = t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} . \quad (1.19)$$

Lihtsamatel juhtudel saab difusioonipotentsiaali küll arvutada, kuid tavaliselt püütakse mõõta emj. tingimustes, kus φ_d on kõrvaldatud või selle mõju on viidud miinimumini.

Difusioonipotentsiaali kõrvaldamiseks tuleks kaotada elektrolüüdilahustevahelised piirpinnad elemendis. Selliseid piirpindu ei sisalda nn. ülekandeta kontsentratsioonielement, mida võib käsitletud juhul kujutada skeemi abil:



Elektrolüüdi ülekanne toimub selles elemendis ainult elektrookeemiliste reaktsioonide kulgemise tõttu, mida summaarselt väljendab võrrand



Vasakult paremale kulgeb reaktsioon positiivse (parempool-

se) elektroodi ruumis, vastassuunas aga negatiivse (vasakpoolse) elektroodi ruumis.

Et elektrolüüdilahuste piirpindu pole paljudel juhtudel võimalik kaotada, siis tuleb otsida teid difusioonipotentsiaali vähendamiseks. Kõige lihtsamaks ja levinumaks difusioonipotentsiaali vähendamise võtteks on elektrolüüdilahuste ühendamine elemendis küllastatud KCl- või KNO_3 -lahusega täidetud elektrolüütilise silla abil. Et K^+ -, Cl^- - ja NO_3^- -ioonide liikuvused on peaaegu võrdsed, siis on küllastatud KCl või KNO_3 ja mingi elektrolüüdilahuse piirpinnal esinev difusioonipotentsiaal väga väike ja seda võib mitte arvestada.

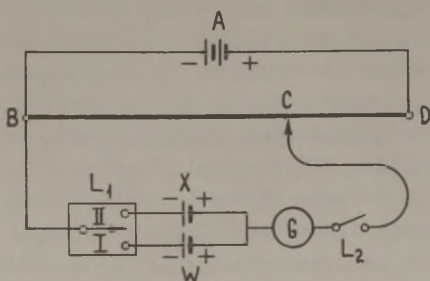
H^+ -ioonide suure liikuvuse tõttu on happe- ja soolalahuste piirpinnal difusioonipotentsiaal tavaliselt kõrge. Näit. HCl ja KCl 0,1 M lahuste piiril on $\varphi_d = 27$ mV. Kui nimetatud lahused ühendada küllastatud KCl-lahuse abil, siis väheneb difusioonipotentsiaal 1,1 mV-ni.

1.4. Elektromotoorjõudude mõõtmine

Elektromotoorjõu mõõtmine peab toimuma tingimustes, kus vool uuritavat elementi mõõtmise ajal praktiliselt ei läbi, sest paljud galvaanielemendid ei tööta enam pööratavalt, kui me nendest voolu läbi juhime. Sellelt seisukohalt sobib elemendi emj. määramiseks hästi nn. kompensatsioonimeetod. Selle meetodi põhimõte on lihtne: uuritava elemendi emj-la vastandatakse välise vooluallika (aku) poolt tekitatud pingelangus, mille suurus on täpselt teada ja mida saab soovikohaselt muuta. Uuritavast elemendist ja sellele vastu lülitatud akust koostatud vooluahelasse lülitatakse voolu kindlakstegemiseks tundlik galvanomeeter. Pingelangust muudetakse seni, kuni saavutatakse olukord, kus galvanomeeter voolu ei näita. Sel juhul pingelangus on täpselt võrdne uuritava elemendi emj-ga.

Praktiliselt toimub emj. mõõtmine kompensatsioonimeetodil joonisel 4 toodud skeemi kohaselt.

Skeem koosneb kahest vooluringist - peaahelast BADB ja kõrvalahelast BXCB. Aku A pingele U_A langeb piki skaalaga varustatud ühtlase läbimõõduga takistustraati BD (pingelangust väikese takistusega ühendusjuhtmetel AB ja AD võib mitte arvestada). Ohmi seaduse põhjal on pingelangus traadi osal võrdeline selle osa pikkusega. Kasutades mööda takistustraati liikuvat liugkontakti C, võime aku pingele



Joon. 4. Elemendi elektromotoorjõu mõõtmise skeem kompensatsioonimeetodil.

jaotada mitmesugusteks osadeks. Kui aku pingele U_A vastab pikkus $\overline{BD}$, siis punktide B ja C vahelisele pingelangusele U_{BC} vastab osa aku pingest, mis on võrdeline pikkusega $\overline{BC}$:

$$U_{BC} = U_A \cdot \frac{\overline{BC}}{\overline{BD}}.$$

Kui liugkontakti nihutamisega on saavutatud olukord, kus galvanomeeter G voolu ei näita, siis on kõrvalahelasse lülitatud elemendi X emf. E_X võrdne pingelangusega juhtmeosal BC, s. o. U_{BC} -ga. Järelikult võime kirjutada

$$E_X = U_A \cdot \frac{\overline{BC}}{\overline{BD}}. \quad (1.20)$$

Sel viisil saaksime mõõta emf. väärtusi, kui aku pinget täpselt teaksime ja kui see pinge mõõtmise ajal ei muutuks. Aku pinge ei saa aga pikema aja vältel konstantseks jääda. Seepärast tuleb aku pinge kontrollimiseks kõrvalahelasse lülitada veel täpselt teada oleva ja püsiva emf-ga võrdluselment, mida nimetatakse normaalelemendiks (vt. allpool).

Elemendi emf. mõõtmiseks viime lüliti L_1 esmalt asen-

disse I ja leiame liugkontakti asendi, mis vastab voolu puudumisele galvanomeetri ahelas. Tähistades selle liugkontakti asendi C_1 -ga, võime normaalelemendi W emj. E_W avaldada valemist

$$E_W = U_A \cdot \frac{\overline{BC}_1}{\overline{BD}}. \quad (1.21)$$

Edasi leiame lüliti L_1 asendi II puhul uuritava elemendi emj. kompensatsioonile vastava punkti C . Et mõlema elemendi (W ja X) emj. mõõtmise ajal (mõne minuti vältel) aku pinge praktiliselt ei muutu, siis võime ühendada valemid (1.20) ja (1.21), lugedes U_A konstantseks:

$$E_X = E_W \cdot \frac{\overline{BC}}{\overline{BC}_1}. \quad (1.22)$$

Seega on uuritava elemendi emj. E_X määramiseks tarvis teada normaalelemendi emj. E_W ja uuritava elemendi ning normaalelemendi emj. kompensatsioonipunkte C ja C_1 . Ei ole tarvis teada aku pinget, tähtis on vaid, et see mõõtmise vältel ei muutuks. Tavaliselt kontrollitakse aku pinget kompensatsioonipunkti C_1 asendi järgi. Kui 2 - 3-minutise vaheaja järel määratud punkti C_1 asendid langevad 1 jaotuse piires ühte, siis võib aku pinge konstantseks lugeda ja mõõtmist alustada. Soovitav on pärast aku vooluringi lülitamist oodata mõõtmise alustamisega 10 - 15 minutit, sest pärast sisselülitamist aku pinge mõnevõrra langeb.

Lüliti L_2 abil lülitatakse uuritav element või normaalelement vooluringi vaid hetkeks, sest neid elemente ei ole soovitatav koormata pikema aja vältel. Liugkontakti C nihutamisel piki takistustraat BD leitakse kontakti asend, kus vool kõrvalahelas puudub. Kompensatsioonipunkti kontrollitakse liugkontakti väikese nihutamisega kord vasakule, kord paremale, mispuhul nullinstrumendi osuti peab kalduma kõrvale kord ühes, kord teises suunas.

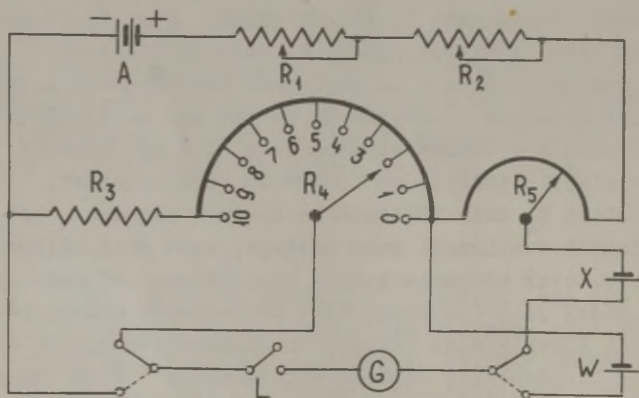
Antud aparatuuri korral on kompensatsioonimeetodi täpsus kõige suurem, kui kompensatsioonile vastav liugkontakti asend on sillatraadi keskosas. Mõnel juhul (näiteks kont-

sentratsioonielementide korral) tuleb mõõta väikesi emj. väärtusi. Et saavutada väikeste emj-de mõõtmisel vajalikku täpsust, lülitatakse sel puhul kõrvalahelasse järjestikku uuritava elemendiga normaalelement.

Oletame, et aku pinget on 2 V. Sillatraadi pikkus on tavaliselt 1 m. Pingelangus sillatraadi 1 millimeetril on seega 0,002 V. Et liugkontakti asendit saame fikseerida täpsusega kuni 0,5 mm, siis ei ületa emj. määramise täpsus antud juhul 0,001 V. Elektrimotoorjõu mõõtmise täpsuse tõstmiseks tuleks sillatraati pikendada.

Elektromotoorjõu mõõtmisel kasutatakse enamasti potentsiomeetreid. Potentsiomeetrid võimaldavad määrata emj. tavaliselt täpsusega 10^{-4} - 10^{-5} V, mis on elektrokeemiliste mõõtmiste korral piisav. Eritüüpi potentsiomeetrite täpsus ulatub 10^{-8} voldini.

Potentsiomeetri töötamise põhimõttest annab ettekujutuse joonisel 5 toodud lihtsa potentsiomeetri II-4 skeem.



Joon. 5. Lihtsa potentsiomeetri põhimõtteline skeem.

Akumulaatori A vooluringi on järjestikku lülitatud takistused R_1 , R_2 , R_3 , R_4 ja R_5 . Takistus R_5 kujutab endast skaalaga varustatud ühtlast takistustraati. R_4 koosneb kümnest üksiktakistusest, millest igaüks on suuruselt võrdne takistusega R_5 . R_1 ja R_2 on reostaadid aku ahela voolutugevuse ligikaudseks ja täpsemaks reguleerimiseks. R_3 on liisatakistus.

Normaalelement W lülitatakse takistustele R_3 ja R_4 . Muutes takistusi R_1 ja R_2 , võib saavutada olukorra, kus aku pingelangus takistustel R_3 ja R_4 on võrdne normaalelemendi emj-ga ja kõrvalahelasse lülitatud galvanomeeter G voolu ei näita. Kui normaalelemendi emj. on 1,018 V, siis on aku pingelangus takistustel R_3 ja R_4 samuti 1,018 V. Et pingelangus ahela osadel on võrdeline nende ahelaosade takistustega, siis on pingelangus takistusel R_4 1,00 V, takistusel R_3 0,018 V ja takistusel R_5 0,10 V. R_5 skaala on jaotatud 100 osaks, seega vastab igale skaalajaotisele pingelangus 1 mV.

Lülitame kõrvalahelasse uuritava elemendi, mille elektromotoorjõudu me soovime mõõta. Jättes voolutugevuse aku vooluringis muutmatuks ja muutes liugkontakti asendit takistusel R_5 ning lüliti asendit takistusel R_4 , määrame kompensatsioonipunkti, s. o. voolu puudumise kõrvalahelas. Lüliti asendi järgi takistusel R_4 ja liugkontakti asendi järgi takistusel R_3 saame potentsiomeetri skaalalt otseselt lugeda elemendi emj. millivoltides.

Täpsemate potentsiomeetrite korral koosneb kompenseeriv takistus (R_3 , R_4 , R_5) suurest hulgast väga täpselt määratud üksiktakistustest. Selliste potentsiomeetrite (näit. P-307, P-375, ПІТБ-1) kasutamise juhendeid võib leida vastavast kirjandusest.

Suure sisetakistusega elementide emj. mõõtmisel kasutatakse lamppotentsiomeetreid, mida kirjeldatakse allpool.

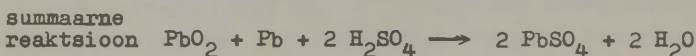
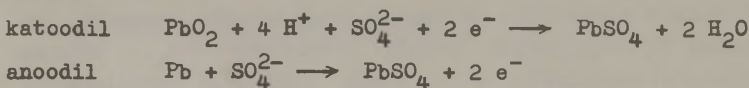
Galvaanielemendi emj. mõõtmisel kasutatakse nullinstрумendina enamasti galvanomeetrit. Tavaliste määramiste juures rahuldab osutiga galvanomeeter, mille tundlikkus on keskmiselt 10^{-7} A jaotise kohta. Täpsematel mõõtmistel va-

litakse nullinstrumendiks peegelgalvanomeeter, mille tundlikkus on 10^{-8} - 10^{-10} A jaotise kohta, või võimendiga ühendatud galvanomeeter.

1.5. Keemilised vooluallikad. Akud ja galvaanielemendid.

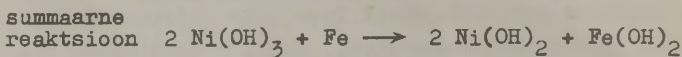
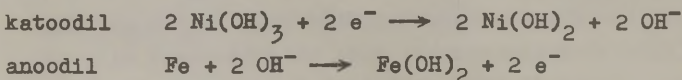
Keemilistes vooluallikates saadakse elektrienergiat keemilises reaktsioonis toimuva Gibbsi energia vähenemise arvel (vt. valem (1.8). Keemilisi vooluallikaid jaotatakse galvaanielementideks ja akudeks. Esimestes saadakse elektrienergiat elektrokeemiliselt aktiivsete ainete ühekordsel reageerimisel. Galvaanielement töötab senikaua, kuni temas on veel elektrokeemiliselt aktiivseid aineid. Akusid saab kasutada korduvalt, sest nende võimet toota elektrienergiat saab laadimisel taastada.

Praktiliselt enam kasutatakse pliiakut ja raud-nikkelaakut. Pliiakus on elektrokeemiliselt aktiivseteks aineteks PbO_2 ja Pb , mille reageerimise arvel saadakse elektrivoolu. Voolu võtmisel kulgevad akus reaktsioonid:



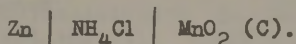
Aku laadimisel välise voolu abil kulgevad reaktsioonid vastupidises suunas.

Raud-nikkelakus on elektrokeemiliselt aktiivseteks aineteks Fe ja $Ni(OH)_3$, mis voolu võtmisel akust astuvad reaktsioonidesse:



Aku laadimisel regenereeritakse Fe ja $\text{Ni}(\text{OH})_3$ vastassuunas toimuvate reaktsioonide tulemusena.

Galvaanielementidest on igapäevases elus enam levinud nn. L e c l a n c h é e l e m e n d i d , millest on koostatud tavaline taskulambipatarei. Selle elemendi koostist näitab skeem



Voolu võtmisel toimub Zn oksüdatsioon ja MnO_2 reduktsioon. Galvaanielementi laadida ei ole võimalik.

Laboratooriumides kasutatakse Westoni normaalelementi, mis on tavaliselt võrdluselementiks elektromotoorjõudude määramisel. Normaalelementina omab Westoni element rea eeliseid teiste elementidega võrreldes.

1. Westoni elemendi emj. ei muutu nõrkade voolude läbijuhtimisel elemendist. Tugevamate voolude läbijuhtimisest tuleb hoiduda, sest sel juhul muutub elemendi emj. ja hili-semal seismisel enam ei taastu. Täiesti lubamatu on Westoni elemendi elektrodide lühistamine.

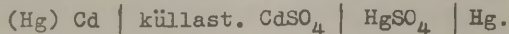
2. Westoni elemendi emj. ei muutu pikaajalisel seismisel.

3. Westoni elementi on lihtne valmistada, kasutatavad ained on kergesti puhastatavad.

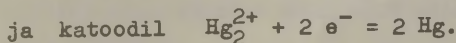
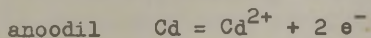
4. Westoni elemendi emj. sõltub vähe temperatuurist.

Westoni elemendi ehitus on näidatud joonisel 6. Elemendi negatiivseks elektrodiks on 12,5-% kaadmiumamalgaam, positiivseks elektrodiks Hg_2SO_4 -pastaga kaetud elavhõbe. Elektrolüüdina kasutatakse küllastatud CdSO_4 -lahust.

Westoni elemendi ehitust võib kujutada järgmiselt:



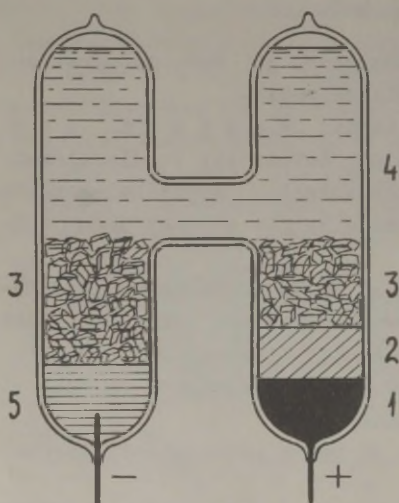
Voolu võtmisel või välise voolu läbijuhtimisel kulgevad elemendis pööratavad protsessid:



Küllastatud CdSO_4 -lahusega täidetud Westoni elemendi emj. on temperatuuril 20°C 1,0183 V. Teistel temperatuuridel vahemikus 15°C kuni 25°C leitakse emj. valemist

$$E_w = 1,01830 - 3,8 \cdot 10^{-5}(t-20). \quad (1,23)$$

Normaalelemendina kasutatakse ka Westoni elementi, milles elektrolüüdiks on 4 °C juures küllastatud CdSO_4 -lahus. Selle nn. küllastamata Westoni elemendi emj. on 20 °C juures 1,0186 V ega sõltu praktiliselt temperatuurist.



Joon. 6. Westoni normaalelement
(1 - elavhõbe-, 2 - Hg_2SO_4 -
pasta, 3 - CdSO_4 kristal-
lid, 4 - CdSO_4 küllastatud
lahus, 5 - kaadmiumamal-
gaam).

Töö nr. 1. Galvaanielemendi emj. ja selle temperatuurikoefitsiendi määramine ning termodünaamiliste suuruste arvutamine

1. Tööülesanne.

Valmistada galvaanielement ja määrata elemendi emj. mitmesugustel temperatuuridel. Arvutada elemendis kulgevad reaktsiooni iseloomustavad termodünaamilised suurused ΔG , ΔS ja ΔH ning tasakaalukonstant K_a .

2. Töö käik.

Uurimiseks võib soovitada ühte järgmistest elementidest:

vask-tsinkelementi

$\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \text{ (küllast. lahus)} \mid \text{CuSO}_4 \text{ (küllast. lahus)} \mid \text{Cu}$;
hõbe-hõbekloriid-kalomelelementi

$\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{KCl (küllast. lahus)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}$;

Clarki elementi

$(\text{Hg}) \text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \text{ (küllast. lahus)} \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4 \mid \text{Hg}$.

Alljärgnevalt kirjeldatakse Clarki elemendi valmistamist.

Elemendianum pestakse korralikult ja kuivatatakse. Tsingi lahustamisel vastavas hulgas puhastatud elavhõbedas valmistatakse 10-% Zn-amalgaam. Tsingi lahustumise kiirendamiseks võib elavhõbedat ettevaatlikult soojendada (tõmbe-kapis). Pärast jahtumist viiakse amalgaam elemendianuma ühte harusse. Anuma teise harusse valatakse niipalju elavhõbedat, et platinast kontakttraat oleks elavhõbedaga kaetud. Elavhõbe kaetakse Hg_2SO_4 -pasta kihiga. Pasta valmistamiseks hõõrutakse küllastatud ZnSO_4 -lahusega niisutatud Hg_2SO_4 uhmris vähese hulga elavhõbedaga hästi segamini. Anum täidetakse küllastatud ZnSO_4 -lahusega, millele on lisatud ZnSO_4 kristalle. Anuma mõlemad pooled suletakse korkidega, korgid kaetakse õhukese parafiinikihiga. Enne kasutuselevõtmist peab element mõni päev seisma, et emj. omandaks püsiva väärtuse.

Uuritav element paigutatakse statiivi külge kinnitatult vesitermostaati. Termostaadi temperatuuri reguleeritakse termoregulaatori abil täpsusega $\pm 0,1$ °C. Enne emj. väärtuse fikseerimist tuleb elementi temperatuuri ühtlustamiseks 20 - 30 minutit antud temperatuuril hoida. Kui seejärel emj. väärtus 5 minuti jooksul ei muutu rohkem kui 0,1 mV võrra, võib elemendi emj. püsivaks lugeda ja mõõtmist alustada.

Elemendi emj. määratakse kompensatsioonimeetodil vähemalt 0,1-mV täpsusega temperatuuride vahemikus 15 - 35 °C iga 5 kraadi järel. Täpne emj. väärtus on soovitatav leida 3 - 4 üksikmõõtmise aritmeetilise keskmisena, kusjuures üksikmõõtmiste tulemused ei tohi erineda rohkem kui $5 \cdot 10^{-5}$ V.

3. Ohutustehnika elavhõbedaga töötamisel.

Elavhõbedaurud on väga mürgised. Nende lubatud piirkontsentratsioon õhus on 0,01 mg/m³.

Kõik tööd lahtise elavhõbedaga ja amalgaamidega tuleb läbi viia spetsiaalselt tööks elavhõbedaga eraldatud kohas. Kõik operatsioonid elavhõbedaga tuleb teha kõrgema servaga pann-aluste kohal, et vältida elavhõbeda sattumist laboratooriumilauale või põrandale. Juhuslikult mahaläinud elavhõbedatilgake korjatakse otsekohe üles amalgameeritud vasktraadi abil.

Elavhõbedat või amalgaami sisaldavat elemendianumat ei tohi kallutada või hoida teisiti kui püstiasendis statiivi külge kinnitatult. On kategooriliselt keelatud elavhõbedajääkide viimine valamusse. Need jäägid kogutakse selleks ettenähtud paksuseinalistesse kinnistesse klaasnõudesse.

Laboratooriumi võib sattuda lahtine elavhõbe ka elavhõbedat sisaldavate riistade (termomeetrite, manomeetrite, kalomelelektroodide jt.) purunemisel. Seetõttu tuleb nende riistadega töötamisel olla eriti ettevaatlik.

4. Termodünaamiliste suuruste arvutamine.

Leitud keskmistest emj. väärtustest koostatakse graafik $E = f(T)$ ja määratakse graafikult $\frac{dE}{dT}$ (vt. võrrand

(1.14). Koostatakse elemendis kulgeva keemilise reaktsiooni võrrand ja leitakse reaktsiooni elementaaraktist osavõtivate elektronide arv z . Võrrandite (1.7), (1.8) ja (1.10) alusel arvutatakse elemendis kulgeva reaktsiooni jaoks termodünaamilised suurused ΔG , ΔD ja ΔH . Koostatakse nende suuruste temperatuurist sõltuvuse graafikud. Arvutustulemuste ja võrrandi (1.10) alusel selgitatakse ΔH ja ΔG vahetorda antud elemendi töötamisel.

Leitud ΔG väärtus võetakse võrdseks standardse Gibbsi energia muuduga antud reaktsioonis: $\Delta G = \Delta G^0$ (põhjus!). Et sel juhul $E = E^0$, siis saab võrrandi (1.13) põhjal arvutada elemendis kulgeva reaktsiooni tasakaalukonstanti K_a katsetemperatuuridel. Iseloomustatakse K_a sõltuvust temperatuurist.

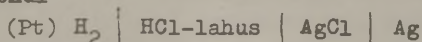
Katsetulemused esitatakse tabelina:

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	E, V	$\frac{dE}{dT}, \frac{\text{V}}{\text{K}}$	$\Delta G, \frac{\text{J}}{\text{mol}}$	$\Delta S, \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$	$\Delta H, \frac{\text{J}}{\text{mol}}$	K_a

Töö nr. 2. Elektrolüüdi aktiivsuskoeffitsientide määramine emj. mõõtmise teel

1. Tööülesanne.

Määrata HCl-lahuste keskmine aktiivsuskoeffitsient ülekandeta elemendi



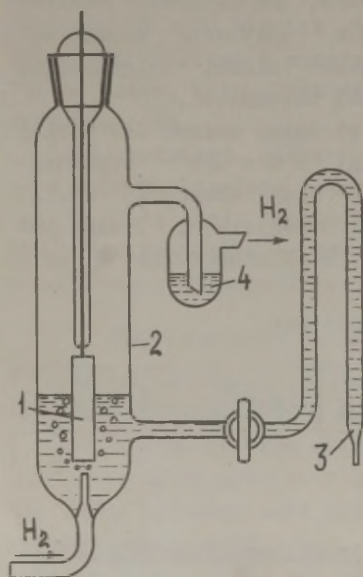
emj. mõõtmise teel erineva HCl kontsentratsiooni puhul.

2. Töö käik.

Valmistatakse 5 - 6 erineva kontsentratsiooniga lahust. Tiitrimise teel määratakse lahuste molaarsed kontsentratsioonid. HCl-lahused küllastatakse värskelt valmistatud AgCl-ga. Seejärel koostatakse element vesinikelektroodist ja hõbe-hõbekloriidelektroodist.

Vesinikelektroodina kasutatakse platineeritud plaati-

naelektroodi vesinikuga küllastatud lahuses (joon. 7). Vesinikelektroodi saamiseks sukeldatakse platineeritud elektrod lahusesse, millest juhitakse läbi vesinikku, kuni



Joon. 7. Vesinikelektrood

(1 - platineeritud plaatinaelektrood, 2 - elektrodianum, 3 - HCl-lahusega täidetud elektrolüütsild, 4 - vesilukk).

pesemist veega polariseeritakse elektroodi AgCl-kattekihi saamiseks anoodselt lahjendatud HCl-lahuses. Enne kasutamist tuleb elektroodi pesta korralikult veega, et eemaldada kloriidiooni lisandid.

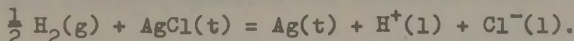
Iga HCl-lahuse korral määratakse emj. väärtus kompensatsioonimeetodil täpsusega 0,1 mV. Mõõtmistulemuste keskmine võetakse võrdne elemendi emj-ga antud kontsentratsiooni korral.

elektroodi potentsiaal on omandanud püsiva väärtuse (selleks kulub happeliste lahuste korral tavaliselt 10 - 15 min. ja leeliste lahuste korral 20 - 30 min.). Vesinik saadakse KOH-lahuse elektrolüüsil nikkelelektroodidega ja vabastatakse lisanditest juhtimisel üle plaatinakatalüsaatori ning kaltsiumkloriidi.

Hõbe-hõbekloriidelektrood valmistatakse plaatinaelektroodist, mis kaetakse elektrolüütiliselt õhukese hõbedakihi. Hõbetamine toimub $K[Ag(CN)_2]$ lahuses hõbeanoodiga kaatoodvoolu tihedusel umbes 1 mA/cm^2 . Elektrolüüsi teostatakse tõmbe all 1 - 2 tunni vältel, kuni elektroodil on tekkinud ühtlane hõbedakiht. Pärast

3. Aktiivsuskoeffitsientide arvutamine.

Uuritavas elemendis toimub keemiline muundumine vastavalt võrrandile



Kasutades võrrandeid (1.12) ja (1.13), saame koostada elemendi emj. võrrandi.

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}). \quad (1.24)$$

Siinjuures on arvesse võetud, et eraldi faase moodustavate ainete (Ag , AgCl , H_2) aktiivsused võib võrdsustada ühega.

Ioonide aktiivsuste korrutis on seotud keskmise aktiivsusega $a_{\pm}$

$$a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm}^2 \quad (1.25)$$

ning viimane on avaldatav keskmise aktiivsuskoeffitsiendi ja kontsentratsiooni korrutise kaudu

$$a_{\pm} = f \cdot m. \quad (1.26)$$

Arvestades (1.25) ja (1.26), saab võrrandi (1.24) esitada kujul

$$E = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln m - \frac{2RT}{F} \ln f$$

ehk

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln f. \quad (1.27)$$

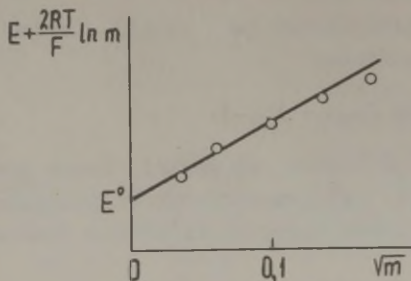
Võrrandi (1.27) vasakul poolel on eksperimentaalselt määratud suurused, paremal poolel olevad suurused E^0 ja f tuleb leida. Standardne emj. E^0 leitakse graafilise ekstrapoleerimise teel. Selleks koostatakse graafik $E + \frac{2RT}{F} \ln m$ sõltuvuse kohta m -st või $\sqrt{m}$ -st (vt. joon. 8). Sirge pikendamisel lõikumiseni ordinaatteljega, kus $m = 0$, leiame E^0 , sest

$$E^0 = (E + \frac{2RT}{F} \ln m)_{m=0}. \quad (1.28)$$

Teades E^0 väärtust, saame võrrandist

$$\log \gamma = \frac{E^0 - E - \frac{2RT}{F} 2,3 \log m}{\frac{2RT}{F} \cdot 2,3} \quad (1.29)$$

arvutada HCl-lahuse keskmise aktiivsuskoeffitsiendi eri kontsentratsioonidel.



Joon. 8. Standardse elektromotoorjõu graafiline määramine.

Tulemused esitatakse tabelina:

m	E	$E + \frac{2RT}{F} 2,3 \log m$	E^0	$\log \gamma$	γ	$a_{\pm}$

Mõõdetakse lahuse temperatuur, millest leitakse T. Koeffitsiendi $\frac{RT}{F} \cdot 2,3$ väärtuse võib leida tabelite abil.

Katsetulemustest koostatakse graafik γ sõltuvuse kohta kontsentratsioonist m.

Töö nr. 3. Kontsentratsioonielementide uurimine

1. Tööülesanne.

Valmistada kontsentratsioonielement, määrata elemendi emj. eri kontsentratsioonide korral ning võrrelda mõõdetud emj. väärtust arvestatud suurusega.

2. Töö käik.

Uuritakse ühte järgmistest kontsentratsioonielementidest:

$\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4(m_1) \mid \text{küllast. KCl-lahus} \mid \text{CuSO}_4(m_2) \mid \text{Cu},$
 $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4(m_1) \mid \text{küllast. KCl-lahus} \mid \text{ZnSO}_4(m_2) \mid \text{Zn},$
 $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{HCl}(m_1) \mid \text{küllast. KCl-lahus} \mid \text{HCl}(m_2) \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag},$
 $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{HCl}(m_1) \mid \text{küllast. KCl-lahus} \mid \text{HCl}(m_2) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg},$
 $(\text{Pt})\text{H}_2 \mid \text{HCl}(m_1) \mid \text{küllast. KCl-lahus} \mid \text{HCl}(m_2) \mid \text{H}_2(\text{Pt}),$
 $(\text{Pt})\text{H}_2 \mid \text{HCl}(m_1) \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{HCl}(m_2) \mid \text{H}_2(\text{Pt}).$

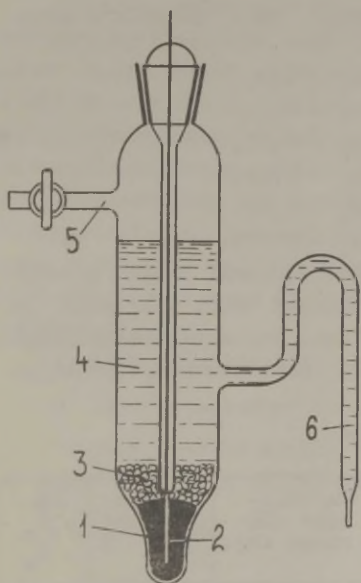
Uurimisele tuleva kontsentratsioonilemendi ning kontsentratsioonid m_1 ja m_2 annab praktikumi juhendaja.

Vaskelektroodina kasutatava vaskplaadi või -pulga pind puhastatakse liivapaberiga, vabastatakse etanooli ja di-

etüüleetri abil rasva- või õlilisanditest ning kaetakse seejärel elektrolüütiselt värske vasekihiga. Elektrolüüsi teostatakse CuSO_4 -lahuses mõne minuti vältel. Katoodiks on uuritav elektrod, anoodiks vaskplekk.

Tsinkelektroodiks on amalgaamitud tsinkpulk. Amalgaamimiseks kastetakse tsinkpulk $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -lahusesse. Ühtlase elavhõbedakihi saamiseks hõõrutakse pulga pinda filterpaberiga ja amalgaamitakse uuesti. Amalgaamimine on vajalik selleks, et vältida tsingi lahustumist ja oksüdeerumist õhuhapniku toimel.

Kalomelektroodi (vt. joon. 9) valmistamiseks valatakse poolelemendi anumasse puhastatud elavhõbe-



Joon. 9. Kalomelektrood (1 - elavhõbe, 2 - plaa-tinakontakt, 3 - Hg_2Cl_2 -pasta, 4 - KCl- või HCl-lahus, 5 - külgtoru, 6 - elektrolüütsild).

dat, kuni Pt-kontakttraat on elavhõbedaga täielikult kaetud. Elavhõbedale kantakse kiht pastat, mille valmistamiseks hõõrutakse uhmrís lahusega niisutatud Hg_2Cl_2 vähese hulga elavhõbedaga. Seejärel täidetakse anum vastava kontsentratsiooniga KCl - või HCl -lahusega.

(Pt) H_2 - ja $Ag/AgCl$ -elektroodi valmistamist on selgitatud eespool (vt. töö nr. 2).

Mõõdetakse valmistatud kontsentratsioonieleменти emj. erinevate lahjenduste korral. Mõõtmise täpsuse tõstmiseks on soovitatav määrata kompensatsioonimeetodil kontsentratsioonieleменти ja temaga järjestikku lülitatud normaalelementi summaarne emj. ja hiljem leida sellest uuritava elementi emj. väärtus (vt. p. 1.4.). Kui näiteks $m_1 = 1$ ja $m_2 = 0,2$, siis tuleb mõõta elementi emj. järgmiste kontsentratsioonipaaride korral:

- | | | |
|-------------|--------------|-----------------|
| 1. mõõtmine | $m_1 = 1$ | $m_2 = 0,2$, |
| 2. mõõtmine | $m_1 = 0,5$ | $m_2 = 0,1$, |
| 3. mõõtmine | $m_1 = 0,2$ | $m_2 = 0,05$, |
| 4. mõõtmine | $m_1 = 0,1$ | $m_2 = 0,02$, |
| 5. mõõtmine | $m_1 = 0,05$ | $m_2 = 0,01$, |
| 6. mõõtmine | $m_1 = 0,02$ | $m_2 = 0,005$. |

Kontsentratsioonieleменти emj. võrrandi põhjal arvutatakse kõikidel mõõtmistel teoreetilised emj. väärtused ja võrreldakse viimaseid katseandmetega. Kontsentratsioonieleменти emj. arvutamiseks vajalikud aktiivsuskoeffitsientide väärtused leitakse tabelitest.

Tulemused esitatakse tabelina:

Element	Kontsentratsioon		Lugem silla- traadil		Katseli- selt mää- ratud emj.	Arvuta- tud emj. E_a	$\Delta E = E_a - E_k$
	m_1	m_2	BC_1	BC			

Töö nr. 4. Rasklahustuva soola lahustuvuskorrutise
määramine emj. mõõtmise teel

1. Tööülesanne.

Koostada üks järgnevatest elektrokeemilistest elementidest:

Ag | AgCl | KCl (0,1 M) | KNO₃ (1 M) | AgNO₃ (0,1 M) | Ag,
Ag | AgBr | KBr (0,1 M) | KNO₃ (1 M) | AgNO₃ (0,1 M) | Ag,
Ag | AgI | KI (0,1 M) | KNO₃ (1 M) | AgNO₃ (0,1 M) | Ag
ning määrata emj. mõõtmise teel AgCl, AgBr või AgI lahustuvuskorrutis.

2. Töö käik.

Elemendi valmistamiseks võetakse eelnevalt pinnalt puhastatud Ag-elektrood ning sukeldatakse 0,1 M AgNO₃-lahusesse. Teise elektroodianumasse valatakse 0,1 M K-halogeniidilahus, millele lisatakse 1 - 2 tilka AgNO₃-lahust, et tekiks hõbehalogeniidi hägu. Lahusesse viiakse hõbe-hõbehalogeniidelektrood, mille valmistamine toimub vastavalt Ag/AgCl-elektroodi valmistamise eeskirjale (vt. töö nr. 2). Mõlema elektroodi lahused ühendatakse 1 M KNO₃-lahusega täidetud elektrolüütsilla abil. Tuleb jälgida, et mõlema elektroodi lahused oleksid ühesuguse temperatuuriga (temperatuur registreeritakse).

Tehakse vähemalt kolm emj. paralleelmõõtmist.

3. Lahustuvuskorrutise arvutamine.

Uuritav element kuulub kontsentratsioonielementide hulka, mille emj. võib väljendada võrrandiga

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (1.30)$$

kus a_1 on Ag⁺-ioonide aktiivsus küllastatud hõbehalogeniidilahuses ja a_2 -Ag⁺-ioonide aktiivsus 0,1 M AgNO₃-lahuses. a_2 võetakse võrdseks AgNO₃-lahuse keskmise aktiivsusega, mille leidmiseks kasutatakse tabelis toodud väärtust $\gamma^{\pm} = 0,72$ (t = 20 °C).

Elektromotoorjõu väärtusest arvutatakse võrrandi (1.30) põhjal a_1 . Lahustuvuskorrutis K_1 leitakse avaldisest

$$K_1 = a_1 \cdot a_3, \quad (1.31)$$

milles a_3 on halogeniidioonide aktiivsus 0,1 M KCl-, KBr- või KI-lahuses.

Ka a_3 loetakse võrdseks vastava lahuse keskmise aktiivsusega, mille arvutamisel kasutatakse f^+ tabeliandmeid (keskmise aktiivsuskoeffitsiendi väärtused 0,1 M KCl-, KBr- ja KI-lahuses on vastavalt 0,76, 0,78 ja 0,80).

Olles kirjeldatud viisil määranud hõbehalogeniidi küllastatud lahuses Ag^+ -ioonide aktiivsuse a_1 eksperimentaalselt ning halogeniidioonide aktiivsuse a_3 arvutuslikult, saame avaldisest (1.31) otsitava lahustuvuskorrutise.

2. peatükk

POTENTSIOMEETRIA

2.1. Elektrodipotentsiaali mõiste

X Galvaanielement koosneb kahest elektroodist, millest ühel kulgeb redutseerimis- ja teisel oksüdeerimisreaktsioon. Elektroodireaktsioonide võrrandite (1.3), (1.4) kombineerimisel saadakse elemendis toimuva keemilise muundumise võrrand (1.5). Seega on elektrood suhteliselt iseseisev galvaanielemendi osa ja on mõisteta- katse siduda elektroodiga teatavat osa emj-st. Nii jõuamegi elektrodipotentsiaali mõisteni. Elektrodipotentsiaal iseloomustab elektroodireaktsioone (1.3) ja (1.4) samavõrd, kui elemendi emj. iseloomustab elemendis kulgevat summaarset reaktsiooni (1.5). Seejuures oletatakse, et elektrodipotentsiaalide erinevus määrab emj. väärtuse

$$E = E_2 - E_1 \quad (2.1)$$

kus E_1 ja E_2 tähistavad elektrodipotentsiaale.

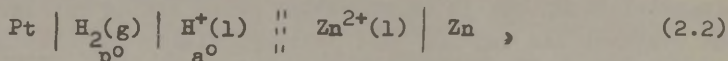
loodud avaldist tuleb pidada formaalseks, sest võrrand (1.6) näitab, et peale ühe või teise elektroodiga seotud suuruste $\Delta \varphi_1$ ja $\Delta \varphi_2$ sisaldab emj. veel mõlema elektroodi materjalist olenevat suurust $1V_2$.

Üksikelektroodi absoluutset elektrodipotentsiaali ei ole võimalik määrata. Kasutatakse aga suhtelisi elektrodipotentsiaale, mis on väljendatud mingi universaalse võrdluselektroodi suhtes, mille potentsiaal on võetud võrdseks nulliga. Selliseks universaalseks võrdluselektroodiks on standardne vesinikelektrood, s. t. atmosfäärirõhul (0,1013 MPa) vesinikuga küllastatud ja ühega võrdse vesinikioonide aktiivsusega* lahusesse sukeldatud platineeritud platinalelektrood $Pt | H_2 (p^0 = 0,1 \text{ MPa}) | \text{lahus} (a_{H^+}^0 = 1)$.

* Tegelikult kasutatakse tugevate hapete lahuseid, milles $a_{H^+} = 1$, kuigi teoreetiliselt peaks olema lahuses $a_{H^+} = 1$.

Rahvusvahelise kokkuleppe kohaselt loetakse emj. arvuliselt võrdseks elemendi skeemi parempoolse elektrodidi potentsiaaliga, kui vasakpoolseks elektrodiks on standardne vesinikelektrood, mille potentsiaal võetakse võrdseks nulliga. Järelikult on elektrodipotentsiaal sisuliselt teatava elemendi emj., millest on ka tingitud nende suuruste ühesugune tähistamisviis (elektrodipotentsiaal antakse tavaliselt elektrodidi iseloomustavate sümbolitega sulgudes).

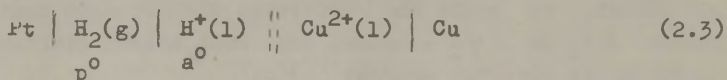
Näiteks tuleb tsinkelektrodidi potentsiaali leidmiseks koostada galvaanielement



mis koosneb standardsest vesinikelektrodidist ($p^0 = 0,1 \text{ MPa}$, $a_{\text{H}^+}^0 = 1$) ning tsinkelektrodidist Zn^{2+} -soola lahuses.[§] Elemendi emj. (seega ka tsinkelektrodidi potentsiaal) on negatiivne. Kui Zn^{2+} -ioonide aktiivsus lahuses on võrdne ühega, siis on elemendi emj. võrdne $-0,763 \text{ V}$, mida loetakse tsinkelektrodidi standardpotentsiaaliks, seega

$$E^0 (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,763 \text{ V}.$$

Vaskelektrodidi potentsiaali defineeritakse elemendi



elektromotoorjõuna. Vaskioonide ühega võrdse aktiivsusega lahuse puhul on elemendi emj. võrdne vaskelektrodidi standardpotentsiaaliga

$$E^0 (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,337 \text{ V}.$$

Arvestades võrrandit (2.1), saame leida vask-tsinkelemendi standardse emj.:

$$E^0 = 0,337 - (-0,763) = 1,100 \text{ V},$$

mis langeb hästi kokku otseselt mõõdetud emj. väärtusega.

[§] Kahte vertikaalset punktiirjoont :: kasutatakse elimineeritud difusioonipotentsiaaliga vedelike piirpinna määramiseks.

Elektroodipotentsiaali väljendab Nernsti võrrand, mis näiteks tüüpilise metallelektroodi korral omab kuju

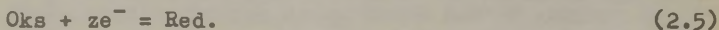
$$E(M^{Z+}/M) = E^0(M^{Z+}/M) + \frac{RT}{ZF} \ln a(M^{Z+}). \quad (2.4)$$

Järelikult sõltub elektrodipotentsiaal E^0 kaudu elekt-roodi elektrokeemilistest omadustest ja metalliioonide ak-tiivsuse $a(M^{Z+})$ kaudu lahuse koostisest.

Elektroodi standardpotentsiaali saab eksperimentaalselt määrata, uurides elektroodist ja standardsest vesinikelekt-roodist koosneva elemendi emj. sõltuvust lahuse kontsent-ratsioonist (vt. ptk. 1, töö nr. 2). Elektrodide E^0 vää-rtused võetakse tabelitest. Standardpotentsiaalide tabelite abil võib koostada väga mitmesuguste keemiliste reaktsioo-nide võrrandeid ning otsustada nende reaktsioonide suuna ja muundumise täielikkuse üle.

2.2. Elektrodide liigitamine

Mistahes elektroodil kulgeb redutseerimis-oksüdeerimisreakt-sioon, millest võtavad tavaliselt osa elektrokeemiliselt ak-tiivne elektroodi materjal ja lahuses olev reaktsioonivõi-meline komponent. Kasutades redoksreaktsioonist osavõtvate ainete märkimiseks sümboleid Oks ja Red, võime kirjutada elektrodireaktsiooni võrrandi üldkujul



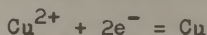
Elektroodipotentsiaali määrab tasakaal süsteemi redutseeri-tud ja oksüdeeritud osakeste vahel. Tasakaalupotentsiaali väljendab võrrand

$$E(\text{Oks}/\text{Red}) = E^0(\text{Oks}/\text{Red}) + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a(\text{Oks})}{a(\text{Red})}, \quad (2.6)$$

kus $a(\text{Oks})$ ja $a(\text{Red})$ tähistavad süsteemi oksüdeeritud ja redutseeritud vormide aktiivsusi. Kui redoksreaktsiooni mō-ned komponendid on tahked ained, mille keemiline potentsi-aal reaktsiooni vältel ei muutu, siis nende ainete aktiiv-sused loetakse võrdseks ühega.

On levinud elektrodide liigitamine elektrodiprotses-

sist osavõtvate ainete Oks ja Red iseloomu järgi. E s i -
m e s t l i i k i e l e k t r o o d i d e k s o n s e l -
lised elektrodid, kus Red-vormiks on elektroodi metall ja
Oks-vormiks vastavad lihtioonid. Näiteks määrab tasakaalu-
võrrand

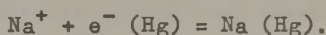


vaskelektroodi potentsiaali:

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cu}^{2+}). \quad (2.7)$$

Analoogiliselt võrrandile (2.7) võib koostada ka teis-
te metallelektroodide potentsiaali avaldised.

Analoogilised metallelektroodidele on amalgaamelekt-
roodid, millel kulgeb näiteks protsess



Na-amalgaamelektroodi potentsiaali võrrand esitatakse kujul

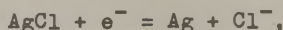
$$E(\text{Na}^+/\text{Na}(\text{Hg})) = E^0(\text{Na}^+/\text{Na}(\text{Hg})) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Na}^+)}{a(\text{Na})}, \quad (2.8)$$

kus $a(\text{Na})$ on naatriumi aktiivsus amalgaamis.

T e i s t l i i k i e l e k t r o o d i d e p u h u l
on elektrodimetall kaetud selle metalli rasklahustuva soo-
la või oksiidikihihiga, lahus aga sisaldab soola anioone, H^+ -
või OH^- -ioone. Mitmed teist liiki elektrodid on hästi re-
produtseeritava ja püsiva potentsiaaliga, mistõttu neid ka-
sutatakse praktikas võrdluselektroodidena.

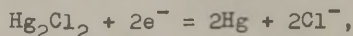
Alljärgnevalt tuuakse mõnede teist liiki elektrodide
potentsiaali avaldised ja elektrodireaktsioonide võrran-
did:

a) hõbe-hõbekloriidelektrood



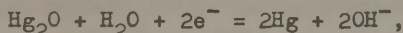
$$E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^0(\text{AgCl}/\text{Ag}) - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-); \quad (2.9)$$

b) kalomelelektrood



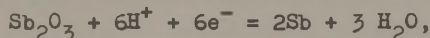
$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-); \quad (2.10)$$

c) elavhõbe-elavhõbeoksiidelektrood



$$E(\text{Hg}_2\text{O}/\text{Hg}) = E^0(\text{Hg}_2\text{O}/\text{Hg}) - \frac{RT}{F} \ln a(\text{OH}^-); \quad (2.11)$$

d) antimon-antimonoksiidelektrood

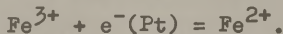


$$E(\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}) = E^0(\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}) + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}. \quad (2.12)$$

Õhus seisnud antimonelektrood on kaetud Sb_2O_3 õhukese kihiga. Sellise elektroodi potentsiaal on vastavalt võrrandile (2.12) ainult H^+ -ioonide aktiivsuse funktsioon. Pinnal olevate Sb-oksiidide koosseis ja omadused on muutlikud, mistõttu $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}$ -elektroodi potentsiaali väärtused ei ole nii hästi reprodutseeritavad kui teistel vaadeldud teist liiki elektroodidel.

Esimest ja teist liiki elektroodide korral võtab elektroodireaktsioonist otseselt osa elektroodimetall. Elektrookeemias kasutatakse tihti ka inertseid elektroode, mis ise reaktsioonist osa ei võta, kuid on vajalikud elektronide ülekandjatena lahuses või gaasifaasis olevate Oks- ja Redvormis ainete vahel. Selliseid elektroode tuntakse ~~redokselektroodide~~ nime all.*

Lihtsa redokselektroodi näitena vaatleme $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -elektroodi, mida iseloomustab inertse platinaelektroodi pinnal kulgev protsess

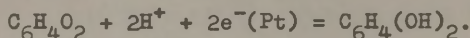


Pt-elektrood omandab Fe^{3+} ja Fe^{2+} sisaldavas lahuses potentsiaali, mille määrab võrrand

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})}. \quad (2.13)$$

* Siin räägitakse redokselektroodidest kitsamas mõttes, sest põhimõtteliselt on kõik (ka I ja II liiki) elektroodid redokselektroodideks.

Keerukamatest redoksreaktsioonidest võivad osa võtta ka vesinik- (või hüdroksiid-)ioonid. Praktiliselt tähtsust omab nn. kinhüdroonelektrood, millel kulgeb reaktsioon ki-
nooni (k) ja hüdrokinooni (hk) vahel:



Kinooni ja hüdrokinooni ekvimolekulaarsed segu ja H^+ -ioone sisaldavasse lahusesse viidud Pt-elektrood omandab potent-
siaali, mis iseloomustab ülaltoodud redokstasakaalu. Antud
juhul saame võrrandi (2.6) põhjal kirjutada

$$E(\text{k/hk}) = E^0(\text{k/hk}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{k}} \cdot a_{\text{H}}^2}{a_{\text{hk}}}. \quad (2.14)$$

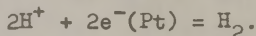
Et kinoon ja hüdrokinoon on vähelahustuvad molekulaarsed
ained, mille kontsentratsioon lahuses on ühesugune, võime
võtta $a_{\text{k}} = a_{\text{hk}}$ ja esitada avaldise (2.14) lihtsamal kujul

$$E(\text{k/hk}) = E^0(\text{k/hk}) + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}. \quad (2.15)$$

Et $E(\text{k/hk})$ ja lahuse pH vaheline sõltuvus võrrandi
(2.15) järgi on lineaarne, võib kinhüdroonelektroodi po-
tentsiaali määramise teel iseloomustada lahuse pH väärtust.

Redokselektroodide eraldi rühma moodustavad g a a s -
e l e k t r o o d i d. Ka antud juhul võetakse elektroodi
materjaliks plaatina. Elektroodile juhitud elektrookeemili-
selt aktiivne gaas kemisorbeerub elektroodi pinnal. Pt-
elektroodi adsorptsioonivõime tõstmiseks kaetakse selle
pind elektrolüütiliselt platinamusta kihiga.

Nii näiteks annab vesinikelektroodi platineeritud Pt-
elektrood, mis on sukelstatud vesinikuga küllastatud ja H^+ -
ioone sisaldavasse lahusesse. Elektroodil esineb tasakaal
vastavalt võrrandile

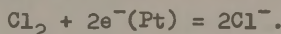


Vesinikelektroodi potentsiaal ei sõltu inertse elekt-
roodi materjalist, vaid ainult vesinikioonide aktiivsusest
lahuses ja vesiniku osarõhust lahuse kohal, seega

$$E(H^+/H_2) = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p(H_2)} . \quad (2.16)$$

Vastavalt kehtivale kokkuleppele on $E^0(H^+/H_2) = 0$.

Kloorelektroodi puhul leiab Pt-elektroodil aset reaktsioon lahustunud Cl_2 - ja Cl^- -ioonide osavõtul



Nernsti võrrand antakse kloorelektroodi korral kujul

$$E(Cl_2/Cl^-) = E^0(Cl_2/Cl^-) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cl^-}^2}{a(Cl_2)} . \quad (2.17)$$

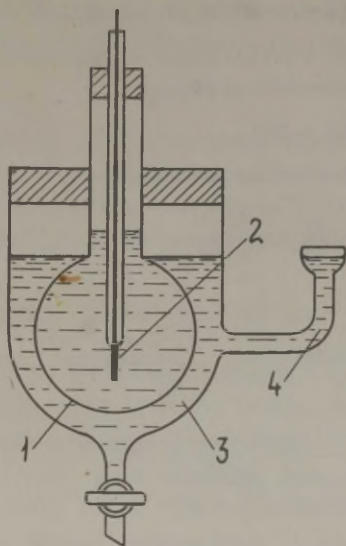
2.3. pH potentsiomeetriline määramine. Ioonselektiivsed elektroodid

Potentsiomeetria eesmärgiks on ionide aktiivsuse või kontsentratsiooni määramine potentsiaali mõõtmise teel. Mõõtmiseks tuleb valida sobiv indikaatorelektrood, mille potentsiaal sõltub Nernsti võrrandi järgi uuritavate ionide aktiivsusest. Kõige enam on tuntud pH potentsiomeetrilise määramise meetod, kus indikaatorelektroodidena leiavad kasutamist eelmises punktis vaadeldud vesinikelektrood (vt. valem (2.16)), kinhüdroonelektrood (vt. valem 2.15)), antimon-antimonoksiidelektrood (vt. valem (2.12)) ja teised.

Suurt praktilist väärtust omavad ioonselektiivsed elektroodid, mis on spetsiifiliselt tundlikud ainult määratavatele ionidele. Elektroodide ioonselektiivsed omadused on tingitud poolläbilaskvate membraanide kasutamisest.

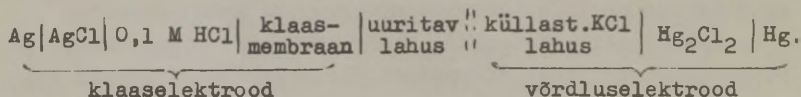
Laialdaselt on tuntud klaaselektroodi kasutamine pH potentsiomeetrilisel määramisel. Klaaselektroodi võtsid esimesena kasutusele F. Haber ja K. Klemensiewicz 1909. a. Elektrood kujutab endast erilisest klaasisordist (näiteks sordist, milles on 72 % SiO_2 , 8 % CaO , 20 % Na_2O) valmistatud õhukeseseinalist klaaskuulikest, mis on joodetud klaasitoru otsa (vt. joon. 10). Klaaskuulikesse on valatud teatava kontsentratsiooniga standardlahus (tavaliselt 0,1 M HCl)

ning lahusesse on viidud püsivat potentsiaali omav elekt-rood (tavaliselt hõbe-hõbekloriidelektrood).



Klaaselektrood sukeldatak-se tundmatu pH-ga lahusesse ja tema potentsiaal mõõde-takse võrdluselektroodi (näi-teks kalomelelektroodi) suh-tes. Klaaselektroodist ja kalomelelektroodist koosne-va elemendi üldskeem on järgmine:

Joon. 10. Klaaselektrood
(1 - õhukeseseinaline
klaaskuulike, 2 - hõbe-
hõbekloriidelektrood
0,1 M HCl-lahuses,
3 - uuritav lahus,
4 - klaaselektroodi
võrdluselektroodiga
ühendav elektrolüüt-
sild).



Klaaselektroodi potentsiaali saab avaldada vesinikioo-nide aktiivsuste suhte kaudu

$$E_{kl} = E_a + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (2.16)$$

kus a_1 on H^+ -ioonide aktiivsus sisemises lahuses ja a_2 on aktiivsus uuritavas (välimises) lahuses. Suurust E_a nimetatakse assümmeetriapotentsiaaliks. Asümmeetriapotentsiaal mis oleneb klaaskuulike välis- ja sisepinna erinevatest omadustest, on enamasti väike suurus ja seda saab arvesse võtta elektroodi kaliibrimisel.

Vesinikioonide aktiivsus sisemises lahuses on püsiv $a_1 = \text{const}$, seega võib võrrandi (2.18) ümber kirjutada kujul

$$E_{kl} = E_{kl}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}, \quad (2.19)$$

kus a_{H^+} on H^+ -ioonide aktiivsus uuritavas lahuses ja klaaselektroodi standardpotentsiaal $E_{kl}^0 = E_a - \frac{RT}{F} \ln a_1$. Et E_a on ajas muutuv suurus, tuleb klaaselektroodi standardpotentsiaal määrata elektroodi kaliibrimisel iga mõõtmise eel.

pH potentsiomeetrilisel määramisel on klaaselektroodil olulisi eeliseid vesinik- ja kinhüdroonelektroodi ees. Klaaselektroodi potentsiaal püstitub kiiresti. pH mõõtmiseks pole lahusesse tarvis viia kõrvalaineid. Klaaselektroodi potentsiaalile ei avalda mõju ei redutseerijad ega oksüdeerijad, nn. elektrodimürgid (As-, Sb-, Se-, Te-ühendid, sulfiidid, H_2S jt.), elektropositiivsete metallide ioonid, paljud kolloidsed ja orgaanilised ained. Klaaselektrood on edukalt kasutatav pH määramisel hägustes vedelikes, emulsioonides, mittevesilahustes ja bioloogilistes süsteemides.

Klaaselektroodi puuduseks on klaasmembraani suur oomiiline takistus, mistõttu klaaselektroodiga elemendi emj. määramiseks tuleb kasutada eriseadmeid: lamp- või transistorpotentsiomeetreid, elektromeetreid.

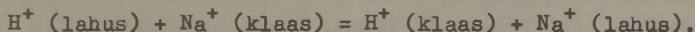
pH potentsiomeetrilisel määramisel kasutatavate indikaatorelektroodide omadusi on võrreldud alljärgnevas tabelis.

Klaasmembraani struktuuri aluseks on silikaat-skelett, mille moodustavad räni aatomite vahendusel seotud hapniku aatomid või ioonid. Skeleti tühikutes paiknevad suhteliselt liikuvad katioonid. Klaasi koostisse kuuluvad katioonid

pH potentsiomeetrilisel määramisel kasutatavate
indikaatorelektroodide omadusi

Omadus	I n d i k a a t o r e l e k t r o o d			
	vesinik	kinhüdroon	Sb_2O_3/Sb	klaas
pH vahemik	0-14	1-8	1-10	0-12 sõltub klaas- sisordist
Mõõtmis- täpsus (pH ühikut)	$\pm 0,002$	$\pm 0,002$	$\pm 0,1$	$\pm 0,02$
Mõõtmiseks vajalik aeg (min)	30-60	5	3	<1
Vesinik- elektroodi funktsiooni kehtivus	Kehtib	Kehtib	Üldiselt ei kehti, vajab kaliibrimi- mist	Kehtib, kuid vajab regu- laarset ka- liibrimist
Mõõteele- mendi si- setakistus	Madal	Madal	Madal	Kõrge
Puudused	Elektroodil on tugeva redutseeri- ja omadu- sed, lahuse küllastami- ne H_2 -ga ja potent- siaali püs- titamine on aeglane	Kitsam pH- de vahemik, soolaviga, kinhüdroon saastab lahust	Potentsiaa- li väärtus- te halb re- produtsee- ritavus, ajalise muu- tumise efekt, ka- liibrimise vajadus	Elektrood on kergesti purunev, ka- liibrimise vajadus, suur sise- takistus, leelisevi- ga
Mõõtmist segavad ained	Hapnik ja teised oksüdeerijad, redutseeruvad orgaanilised ained, elektropositiivsete metallide ioonid, jad "elektroodimürgid"	Oksüdeerijad ja redutseerijad, leelised, soolad, valgud, amiinid, kompleksimoodustajad	Oksüdeerijad, Cu^{2+} -ioonid, Cl_2 , H_2S , leelised, soolad, orgaanilised ained	Tugevalt leeliseline keskkond, mõned kolloidid, fluoriidid ja HF, elektroodi pinnale sadenevad ained

(näiteks Na^+) astuvad lahusega kokkupuutumisel osaliselt vahetusse lahuses olevate vesinikioonidega vastavalt võrrandile



Järelikult on piirpind klaas - lahus ainult katioone läbilaskev, kusjuures läbilaskvus oleneb ka katioonide mõõtetest. Ruumiliste takistuste tõttu ei saaioonivahetusreaktsioonist osa võtta liiga suured katioonid. Ülaltoodud vahetusreaktsioonist võtab osa üliõhukene klaasikiht membraani sise- ja välispinnal, elektrijuhtivuse membraani sisemuses määravad ikkagi Na^+ -ioonid.

Vaadeldesioonivahetusprotsesse klaaselektroodi välispinnal sõltuvalt lahuse koostisest, tuletas B. Nikolski klaaselektroodi potentsiaali võrrandi

$$E_{kl} = E_{kl}^0 + \frac{RT}{F} \ln (K a_{\text{Na}^+} + a_{\text{H}^+}), \quad (2.20)$$

kus K tähistab klaasi pindkihi ja lahuse vahel kulgevaioonivahetusprotsessi tasakaalukonstanti ($K = 10^{-10} - 10^{-14}$).

Happelises, neutraalses ja nõrgalt aluselises keskkonnas on $a_{\text{H}^+} \gg K a_{\text{Na}^+}$ ja klaaselektrood käitub nagu vesinikelektrood, sest klaaselektroodi potentsiaali määrab sel juhul võrrand (2.19).

Leeliselises keskkonnas kehtib tingimus $a_{\text{H}^+} \ll K a_{\text{Na}^+}$, mille arvestamisel võrrandis (2.20) saadakse valem

$$E_{kl} = E_{kl}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Na}^+}, \quad (2.21)$$

kus $E_{kl}^0 = E_{kl}^0 + \frac{RT}{F} \ln K$. Nendes tingimustes on klaaselektrood selektiivne Na^+ -ioonide suhtes ning teda võib kasutada nende ionide aktiivsuse määramiseks. Klaasisordi valikuga võib elektroodi töötamise seda piirkonda laiendada ja luua elektroode, mis on selektiivsed mitmesuguste leelismetallide katioonide ja ka teiste katioonide (Ag^+ , Tl^+ , NH_4^+) suhtes.

Peale klaaselektroodi on tuntud suur hulk teisiiooniselektiivseid elektroode. Kõikides nendes elektroodides kasutatakse poolläbilaskvaid membraane, milleks võivad olla

tahked või vedelad ioonidid, soolade monokristallid jm. Nii näiteks on F^- -iooni suhtes tundlikus elektroodis membraaniks LaF_3 monokristall, mis toatemperatuuril laseb selektiivselt läbi ainult F^- -ioone. Peale nimetatute võibioon-selektiivsete elektroodide abil määrata veel teiste halogeniidioonide, NO_3^- , ClO_4^- , S^{2-} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} jt. ionide aktiivsust lahuses.

On teada, et ensüümid erakordselt spetsiifiliselt toimivate katalüsaatoritena võivad esile kutsuda ainult ühe aine muundumist paljude teiste lähedaste omadustega ainete juuresolekul. Seda ensüümide omadust on ära kasutatudioon-selektiivsete elektroodide selektiivsuse tõstmiseks ja nende elektroodide rakendusala laiendamiseks mitmesuguste orgaaniliste ainete (glükoosi, karbamiidi, amiinohapete) kvantitatiivsel määramisel.

2.4. Elektroodipotentsiaalide määramine

Elektroodipotentsiaalide määramine on võimalik ainult elektromotoorjõudude mõõtmise teel. Selleks koostatakse element uuritavast elektroodist ja võrdluselektroodist. Määra-s selle elemendi emj. kompensatsioonimeetodil ja teades võrdluselektroodi potentsiaali, saame arvutada uuritava elektroodi potentsiaali väärtuse.

Võrdluselektroodina on kasutatav igasugune küllalt püsiva potentsiaaliga elektrod. Kui võrdluselektroodiks on vesinikelektrod ühega võrdse vesinikioonide aktiivsusega lahuses, jäävad elektroodipotentsiaali määramisel ära igasugused täiendavad arvutused, sest elemendi emj. on sel juhul arvuliselt võrdne uuritava elektroodi potentsiaaliga. Siiski on vesinikvõrdluselektroodi kasutamine paljudel juhtudel tülikas ja aegaviitev.

Võrdluselektroodidest on kõige enam tuntud kalomel-elektrod, mille valmistamist ja töötamist on kirjeldatud eespool (vt. 1. ptk. töö nr. 3 ja 2. ptk. punkt 2). Kasutatakse 0,1 M, 1 M ja küllastatud KCl-lahusega täidetud kalomelelektroode. Täpsete mõõtmistega on määratud kalomel-

elektroodi potentsiaalid mitmesugustel temperatuuridel. Täpse potentsiaali väärtuse saab arvutada järgmiste empiiriliste avaldiste alusel (kui katsetemperatuur on vahemikus 5...35 °C).

0,1 M KCl-lahus	$E = 0,335 - 7 \cdot 10^{-5} (T - 298)$
1,0 M KCl-lahus	$E = 0,2810 - 2,4 \cdot 10^{-4} (T - 298)$
Küllastatud KCl-lahus	$E = 0,2420 - 7,6 \cdot 10^{-4} (T - 298)$

Täpsete mõõtmiste puhul tuleb eelistada esimest elektroodi, mille potentsiaali temperatuurikoefitsient on kõige väiksem. Kõige mugavam on siiski küllastatud KCl-lahusega täidetud elektroodi kasutamine.

Võrdluselektroodidena leiavad kasutamist veel mitmed teised teist liiki elektrodid.

Potentsiaali määramisel püütakse võrdluselektrood valida nii, et elemendis poleks erinevate lahuste kokkupuutepindu ja difusioonipotentsiaali. Kui uuritav elektrood on kloriidiooni sisaldavas lahuses, siis kasutame võrdluselektroodina kalomelelektroodi või hõbe-hõbekloridelektroodi. Sulfaatiooni sisaldavas lahuses on võrdluselektroodiks kõige sobivam Hg_2SO_4/Hg -elektrood. Bromiid- või jodiidioonide esinemise korral mõõdetakse potentsiaal $AgBr/Ag$ - või AgI/Ag -elektroodi suhtes. Hüdroksiidide lahustes on võrdluselektroodiks Hg_2O/Hg -elektrood.

Kuigi elektrodipotentsiaali võrrandite (vt. punkt 2.2) järgi sõltub E selle iooni aktiivsuse logaritmist, mille suhtes antud elektrood töötab pööratavalt, siiski ei võimalda elektrodipotentsiaali mõõtmine määrata üksikute ioonide aktiivsust. Elektrodipotentsiaali mõõdetakse alati võrdluselektroodi suhtes, seega mõõdetakse tegelikult elektromotoorjõudu, mille määrab lahuse keskmine aktiivsus. Nii näiteks iseloomustab potentsiomeetriliselt määratud happe lahuse pH sisuliselt happe ionide keskmist aktiivsust (mida mõnel juhul võib lugeda ligikaudu võrdseks H^+ -ioonide aktiivsusega).

Töö nr. 1. pH kolorimeetriline määramine

1. Tööülesanne.

Määrata puhvermeetodil uuritava lahuse pH.

2. Töö käik.

Uuritava lahuse pH määramiseks tehakse kõigepealt indikaatorpaberiga kindlaks ligikaudne pH väärtus. Seejärel valitakse indikaator, mille pöördealas asub uuritava lahuse pH. Indikaatorite pöördealad on toodud tabelis.

Indikaator	Indikaatori pöördeala	Indikaatori värvus pöördeala äärtel
Tümooolsinine	1,2 - 2,8	punane - kollane
	8,0 - 9,6	kollane - sinine
Tropeoliin OO	1,3 - 3,0	punane - kollane
Metüüloranž	3,1 - 4,4	punakasoranž - kollakasoranž
Metüülpunane	4,2 - 6,3	punane - kollane
Broomkresoolpurpur	5,2 - 6,8	kollane - lilla
Broomtümooolsinine	6,0 - 7,6	kollane - sinine
Kresoolpunane	7,2 - 8,8	kollane - punane
Fenoolftaleiin	8,0 - 9,8	värvitu - punane

pH täpsemaks määramiseks valmistatakse valitud^{*} indikaatori pöördealas standardlahused iga 0,2 pH ühiku järel.

Standardlahuste valmistamiseks vajalike komponentide hulgad saame joonisel 37 (lisas) toodud kõveralt. Joonisel 37 esitatud graafikul on abstsissiteljel pH väärtused, ordinaatteljel aga I komponendi hulk 10 cm³ puhverlahuses^{***}.

^{*} Indikaatori valikut kontrollitakse järgmiselt. Katseklaasi valatakse 1 ml uuritavat lahust ja lisatakse 1 tilk valitud indikaatorit. Saadav värvus peab olema nn. se-gavärvus, s.t. äärmiste värvuste vahepealne.

^{***} Sõltuvalt puhversüsteemist võivad standardlahuste valmistamisel komponentide vahekorrad ka teistsugused olla.

Näiteks selleks, et valmistada standardlahust, mille $\text{pH} = 5$, tuleb mõõta $4,8 \text{ cm}^3$ I komponenti ($0,067 \text{ M Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ lahus) ja lisada $5,2 \text{ cm}^3$ II komponenti ($0,067 \text{ M KH}_2\text{PO}_4$ ja $0,067 \text{ M (COOH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lahus).

Pärast standardlahuste valmistamist lisatakse igale 2 - 3 tilka valitud indikaatori lahust. Puhtasse katseklaasi mõõdetakse 10 cm^3 uuritavat lahust ning lisatakse sellele samuti 2 - 3 tilka indikaatori lahust. Edasi võrreldakse, millise standardlahuse värvusega ühtib uuritava lahuse värvus. Lahused, mille värvused ühtivad, on võrdse pH -ga. Kui uuritava lahuse värvus on kahe standardlahuse värvuse vahepealne, on ka uuritava lahuse pH kahe standardlahuse pH -de keskmine.

Sellisel meetodil on võimalik määrata igasuguse värvitu lahuse pH täpsusega $\pm 0,1 \text{ pH}$ ühikut.

5.1

Töö nr. 2. pH potentsiomeetriline määramine

1. Tööülesanne.

Määrata uuritava lahuse pH vesinikelektroodi ja kinnihüdroonelektroodi abil.

2. Töö käik.

pH potentsiomeetrilise määramise indikaatorelektroode - vesinikelektroodi ja kinnihüdroonelektroodi - on kirjeldatud põhimõttelisest küljest punktides 2.2 ja 2.3.

Vesinikelektroodi valmistamist tutvustati ptk. 1 töös nr. 2. pH määramiseks vesinikelektroodi abil viiakse platineeritud plaatinaelektrood uuritavasse lahusesse ja juhitakse lahusest läbi vesinikku. Pärast lahuse küllastamist vesinikuga omandab vesinikelektroodi potentsiaal konstantse väärtuse, mis määratakse küllastatud KCl -lahusega kalomel-elektroodi suhtes. Lahuse pH arvutamisel lähtutakse valemist (2.16).

Vesinikelektroodi potentsiaali sõltuvuse vesinikiooni-
de aktiivsusest määrab valem

$$E(H^+/H_2) = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}. \quad (2.22)$$

Et $R = 8,314 \text{ J/K.mol}$ ja $F = 96487 \text{ C/mol}$, siis on lo-
garitmieelse koefitsiendi väärtus valemis (2.22):

$$\frac{RT}{F} 2,303 = 1,984 \cdot 10^{-4} T, \quad (2.23)$$

mis temperatuuril $T = 293 \text{ K}$ annab väärtuse $0,0582 \text{ V}$.

Eksperimentaalselt määratakse kalomel-vesinikelemendi elektromotoorjõud ja sellest arvutatakse pH. Kalomelelektroodi potentsiaal katsetemperatuuril leitakse punktis 2.4 toodud valemite abil.

pH määramiseks kinhüdroonelektroodi abil lisatakse väikeses keeduklaasis olevale uuritavale lahusele veidi kinhüdrooni ja segatakse lahustumise kiirendamiseks. Seejärel viiakse lahusesse platineerimata plaatinaelektrood ja mõõdetakse selle potentsiaal kalomelelektroodi suhtes. pH arvutamisel lähtutakse valemist (2.15).

Kinhüdroonelektroodi kasutamisel tuleb arvestada asjaolu, et elektrood on sobiv pH määramiseks happelises ja neutraalses keskkonnas ($pH < 8$). Mõõtmisi aluselises keskkonnas segab hüdrokinooni oksüdatsioon õhuhapniku toimel. Kui õhuhapniku mõju kõrvaldaksime, siis ikkagi ei kehtiks aluselises keskkonnas hapetele iseloomulik $E(k/hk)$ lineaarne sõltuvus pH-st. Põhjuseks on hüdrokinooni kui nõrga kahealuselise happe dissotsiatsioon, mis muudab redokspotentsiaali avaldist (2.14), kuna lahusesse tekivad aine täiendavad redutseeritud vormid $C_6H_4O_2H^-$ ja $C_6H_4O_2^{2-}$. Arvutus näitab, et nimetatud asjaolu tõttu muutub kinhüdroonelektroodi potentsiaal leeliselises keskkonnas ($pH > 12$) üldse lahuse pH-st sõltumatuks. On ilmne, et kinhüdroonelektroodi ei saa kasutada ka oksüdeerivas või redutseerivas lahuses.

Kinhüdroonelektroodi standardpotentsiaali väärtused kolmel temperatuuril on toodud tabelis.

Temperatuur °C	E° (k/hk)
15	0,7071
20	0,7034
25	0,6998

Mõõtmismetoodika omandamiseks on soovitatav esmalt teostada 2 - 3 määramist puhverlahustega, mille pH on teada. Seejärel saadakse õppejõult kontroll-lahus, mille pH tuleb määrata vesinik- ja kinnüdroonelektroodi abil. Kui arvutused tehtud, kontrollitakse vastust õppejõu juures. pH potentsiomeetrilise määramise viga ei tohi ületada 0,1 pH ühikut.

Mõõtmistulemused esitatakse tabelina:

Lahus	E	pH vesinik- elekt- roodi potent- siaali järgi	E_1 või E_2	pH kinnüd- roon- elektroo- di po- tentsiaa- li järgi	pH tege- lik väärtus	Viga
I puhverlahus						
II puhverlahus						
III puhverlahus						
Kontroll-lahus						

Töö nr. 3. pH määramine klaaselektroodiga

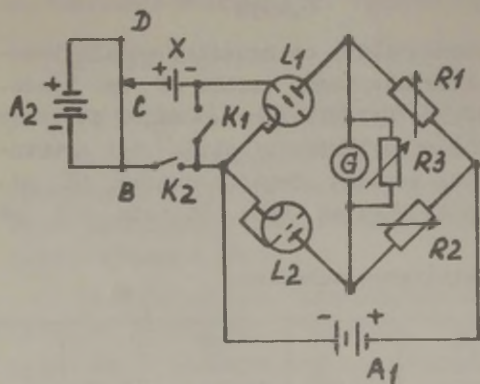
1. Tööülesanne.

Tutvuda lamppotentsiomeetri ehituse ja tööga ning määrata uuritava lahuse pH klaaselektroodiga.

2. Lamppotentsiomeetri põhimõtteline ehitus ja kasutamine.

Lamppotentsiomeetri põhimõtteline lihtsustatud skeem on esitatud joonisel 11. Trioodid L_1 ja L_2 ning muudetavad takistused R_1 ja R_2 on ühendatud sillaskeemi, mille toite-

voolu annab patareid A_1 . Silla tasakaalustamiseks kasutatakse galvanomeetrit G , mille tundlikkus on reguleeritav takistuse R_3 abil. Silla-



Joon. 11. Lamppotentsiomeetri skeem.

et galvanomeeter G näitab voolu puudumist. Silla tasakaaluoleku leidmisel kasutatakse algul väikest tundlikkust (R_3 on väike). Kui tasakaaluolek on ligikaudselt määratud, suurendatakse galvanomeetri tundlikkust (suurendatakse R_3) ning leitakse täpne tasakaaluasend.

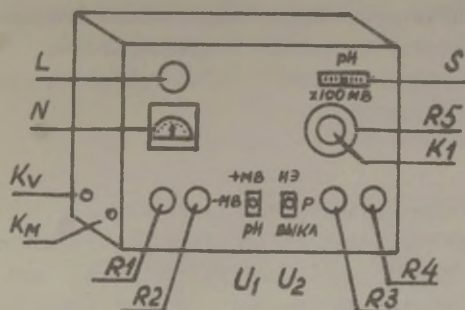
Seejärel vähendatakse uuesti galvanomeetri tundlikkust ning lülitatakse lambi L_1 võrele uuritava elemendi negatiivne elektrod (lülitati K_1 avatud, lülitati K_2 suletud). Selle tulemusena muutub lambi võre potentsiaal katoodi suhtes ning sild pole enam tasakaalus (galvanomeeter näitab voolu). Liikuva kontakti C nihutamisele leitakse reohordil BD liikuva kontakti selline asend, mille juures sild on jälle tasakaalus, s. t. uuritava elemendi emj. on kompenseeritud patareid A_2 pingelangusega sillatraadi osal BC . Teades liikuva kontakti asendit, võime seosest 1.22 arvutada elemendi emj. Täpsematel mõõtmistel võib kompenseerivaks seadmeks valida potentsiomeetri (näit. II-4, III TB-1).

Mõõtmistel võib kasutada ka laboratoorseid pH-meetreid (III-58, pH-260, pH-340 jt.).

se R_3 abil. Silla-skeemiga on ühendatud tavaline emj. mõõtmise kompensatsiooniskeem (1. ptk. joonis 4).

Uuritava elemendi emj. (x) määramine lamppotentsiomeetriga toimub järgmiselt. Lülitati K_1 abil lühistatakse lambi L_1 võre katoodiga. Takistuste R_1 ja R_2 muutmisele tasakaalustatakse sild, nii

Joonisel 12 on toodud pH-meetri JIII-58 esipaneeli skeem:



Joon. 12. pH-meetri JIII-58 esipaneeli skeem.

R_1 - võimendi nulli reguleeriv takistus;
 R_2 - klaaselektroodi asümmeetriat korrigeeriv takisti;
 R_3 - temperatuurikompensaator;
 R_4 - takistus potentsiomeetrilise ahela reguleerimiseks normaalelemendi järgi;
 R_5 - reohordi reguleerimisnupp;
 U_1 - ümberlülija mõõtmisteks +mV-, -mV- ja pH-ühikutes;

U_2 - ümberlülija potentsiomeetrilise ahela sisselülitamiseks ja reguleerimiseks normaalelemendi järgi;

L - signaallamp;

N - nullindikaator;

K_1 - lüliti mõõdetava elemendi lülitamiseks mõõtesüsteemi;

K_v - kalomelelektroodi lülituspesa;

K_m - klaaselektroodi lülituspesa;

S - mõõteskaala.

Töötamisel JIII-58-ga reguleeritakse 5 - 10 min. pärast võrguvoolu sisselülitamist takisti R_1 abil võimendaja nii, et nullindikaator voolu ei näita.

Potentsiomeetrilise ahela reguleerimisel asetatakse ümberlülija U_1 piirkonda, kus tahetakse mõõtmisi läbi viia. Mõõtmistel millivoltides asetatakse happelistes keskkondades ümberlülija indeksile +mV, aluselistes keskkondades aga indeksile -mV ning mõõtmistel pH-ühikutes indeksile pH.

Ümberlülija U_2 viiakse hetkeks asendisse H3 ning takisti R_4 abil reguleeritakse seade nii, et nullindikaator voolu ei näita.

Mõõtmistel millivoltides on temperatuuri kompensator ja klaaselektroodi asümmeetriakorrekter automaatselt väl- ja lülitatud.

Mõõtmistel pH ühikutes asetatakse temperatuuri kompensator R_3 jaotisele, mis vastab lahuse temperatuurile.

Märkus: Aparatuuri reguleerimisel tuleb jälgida, et lülili K_1 poleks sisse lülitatud.

3. Töö käik.

Klaaselektroodist, mis asetseb mõõdetavas lahuses, ja küllastatud KCl-lahusega kalomelelektroodist koostatakse element ning mõõdetakse lampipotentsiomeetri abil tema emj. Kõigepealt teostatakse mõõtmised tuntud pH-ga lahustes (4 - 5 lahust) ja saadud tulemuste alusel koostatakse kaaliibrimiskõver emj. sõltuvuse kohta pH-st.

Määrates nüüd uuritava lahuse korral emj., saame kaaliibrimiskõveralt pH väärtuse. Mõõtmistulemused kantakse tabelisse. Emj. mõõtmistel JII-58-ga pärast aparatuuri reguleerimist asetatakse ümberlülija U_2 asendisse P. Elektroodide nõusse valatakse mõõdetav lahus. Vajutades lüliliale K_1 , pööratakse reohordi R_5 seni, kuni nullindikaator voolu ei näita. Reohordi skaalalt saadakse lugem. Tulemused kantakse tabelisse:

Lahus	E	pH	Puhverlahuse koostis
I puhverlahus			
II puhverlahus			
III puhverlahus			
IV puhverlahus			
V puhverlahus			
Kontroll-lahus			

Mõõtmistel lampipotentsiomeetriga JII-58 saab mõõtmisi teostada ka otse pH-ühikutes. Seda aga siis, kui uuritava lahuse pH on ligikaudselt teada ($\pm 1,5$ ühikut). Pärast aparatuuri reguleerimist asetatakse elektroodide nõusse la-

hus, mille pH ei erine määratavast rohkem kui ± 1 ühik. Reohord R_5 asetatakse jaotisele, mis vastab puhverlahuse pH-le ning ümberlüüja U_2 asendisse P. Vajutades lülijale K_1 reguleeritakse klaaselektroodi asümmeetriakorrektooriga (R_2) olukord, kus nullindikaator voolu ei näita.

Seejärel asetatakse elektrodide nõusse uuritav lahus ning vajutades lülijale K_1 pööratakse reohordi R_5 seni, kuni nullindikaator voolu ei näita. Reohordi skaalalt loetakse uuritava lahuse pH.

Märkus: Töötamisel klaaselektroodiga tuleb silmas pida, et klaaselektrood on äärmiselt õrn ja vähimgi ettevaatamatus võib esile kutsuda õhukese klaaskile purunemise. Seepärast ei tohi klaaselektroodi anumast välja võtta. Anuma täitmine ja tühjendamine peab toimuma ainult külgavade kaudu.

Töö nr. 4. Potentsiomeetriline tiitrimine

1. Tööülesanne:

- a) Hapete segus komponentide hulga määramine.
- b) Antud redokssüsteemi ühe komponendi hulga määramine otsesel diferentsiaaltitrimisel.

2. Potentsiomeetrilise tiitrimise põhimõte.

Potentsiomeetriline tiitrimine põhineb indikaatorelektroodi potentsiaali mõõtmisel. Indikaatorelektrood on pöörduv (s. t. elektroodi potentsiaal sõltub vastava iooni aktiivsusest) kas tiitritava aine ionide või siis lisatava reagenti ionide suhtes. Happe - aluse tiitrimisel kasutatakse indikaatorelektroodina vesinik-, kinhüdroon-, klaas- või metalloksiidelektroodi (Sb, Bi). Indikaatorelektroodist ja võrdluselektroodist (konstantse potentsiaaliga elektrod) koostatakse keemiline vooluallikas, mille emf. tiitrimise käigus pidevalt mõõdetakse.

Potentsiomeetriline tiitrimine on oma kõrge tundlikkuse ja täpsuse poolest tunnustatud analüüsimeetod, võimaldades uurida mitmeid neutralisatsiooni-, sadestus- ja komp-

leksimoodustamise reaktsioone ning redokssüsteeme. Tiitrida on võimalik mitmekomponendilisi süsteeme ilma komponente eelnevalt eraldamata ja ka värvilisi ning häguseid lahuseid.

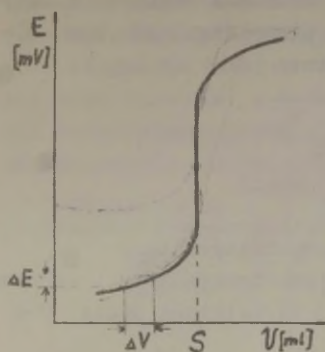
Meetodi puuduseks on aparatuuri keerukus, aeganõudvate graafikute joonestamine ja mõnel juhul indikaatorelektroodi tasakaalulise potentsiaali saabumise suhteliselt pikk aeg ning potentsiaali ebastabiilsus.

Tugeva happe tiitrimisel leelisega, viimase lisamisel algul indikaatorelektroodi potentsiaal muutub aeglaselt. Stõhhiomeetriapunkti läheduses hakkab potentsiaal kiiresti muutuma, läbinud stõhhiomeetriapunkti (lahuse $\text{pH} = 7$) aeglustub potentsiaali muutumine.

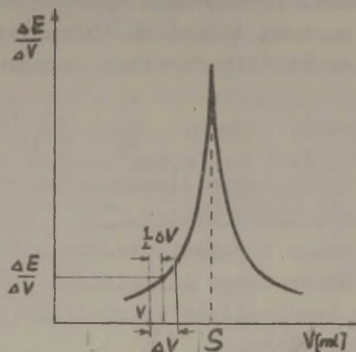
Indikaatorelektroodi potentsiaali muutust iseloomustab alltoodud tabel ja graafik (joon. 13), mis on koostatud 50 cm^3 $0,1 \text{ M HCl}$ tiitrimisel $0,1 \text{ M NaOH}$ -lahusega temperatuuril 20°C . Indikaatorelektroodiks on vesinikelektrood, sealjuures on arvestatud, et vee ionkorrutis $K_w = 10^{-14}$ ja aktiivne kontsentratsioon on võrdne tegeliku kontsentratsiooniga.

Juurdelisatud NaOH ruumala $V \text{ cm}^3$	Lahuse pH	Indikaator- elektroodi potentsiaal $-E \text{ (mV)}$	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$
0	1,0	58	
45	2,3	133	1,67
49	3,0	174	10,2
45,5	3,3	191	34,0
49,9	4,0	232	102
49,95	4,3	249	340
50,0	7,03	408	3180
50,05	9,76	566	3180
50,1	10,06	583	340
50,5	10,76	624	102
51	11,06	641	34
55	11,76	682	10

Stõhhiomeetriapunkti S (graafikul kõvera käänpunkt) täpsemaks määramiseks kasutatakse diferentsiaalset graafi-



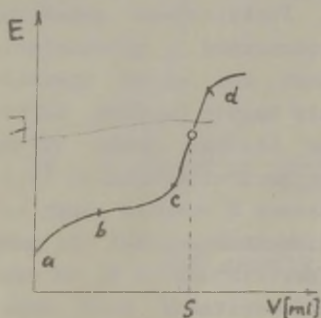
Joon. 13. Potentsiomeetrilise tiitrimise graafik (tugev hape + tugev alus).



Joon. 14. Potentsiomeetrilise tiitrimise diferentsiaalgraafik.

kut (joon. 14), kus ordinaatteljele on kantud potentsiaali muutus juurdelisatud leelise ruumalauhiku kohta $-\frac{\Delta E}{\Delta V}$.

Diferentsiaalse graafiku joonestamisel tuleb ordinaadi väärtus $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ kanda abstsisssteljele vastavalt $V + \frac{1}{2} \Delta V$ väärtusele. Mida väiksem valitakse ΔV väärtus (tavalise büreti kasutamisel $\Delta V = 0,1 \text{ cm}^3$), seda täpsem graafik saadakse.



Joon. 15. Potentsiomeetrilise tiitrimise graafik (nõrk hape + tugev alus).

Nõrga happe tiitrimisel leelisega potentsiaali muutus stõhhiomeetriapunkti juures on mõnevõrra väiksem kui tugeva happe tiitrimisel (joon. 15). Joonisel kõvera ab-osas potentsiaal kasvab seetõttu, et leelise lisamisel tekkinud sool mõjustab nõrga happe dissotsiatsiooni (H^+ -ioonide kontsentratsioon väheneb). Lõigul bc on tege-

mist puhverlahuse tekkimisega. Puhverdamisvõime tõttu H^+ -ioonide kontsentratsioon ja elektroodi potentsiaal leelise lisamisel muutub vähe. Nimetatud suurused hakkavad tunduvalt muutuma stöhhiomeetriapunkti alas lõigul cd, kus H^+ -ioonide kontsentratsioon on arvutatav

$$C_{H^+} = \sqrt{\frac{K_d \cdot K_w}{C}}$$

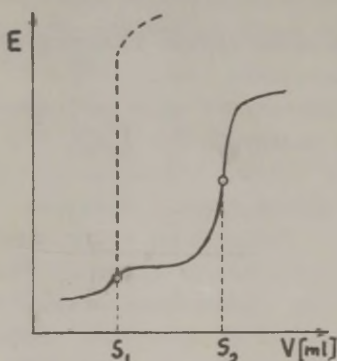
K_d - nõrga happe dissotsiatsioonikonstant,

K_w - vee ionkorruutis,

C - soola kontsentratsioon stöhhiomeetriapunktis.

Nõrga happe tiitrimisel stöhhiomeetriapunktis lahuse pH on leeliselises piirkonnas ($pH > 7$) tekkinud soola hüdrolüüsi tõttu.

Potentsiomeetriliselt on võimalik tiitrida nõrga ja tugeva happe segu, kui nende dissotsiatsioonikonstandid erinevad vähemalt 10^4 korda. Tiitrimisgraafiku (joon. 16) kõr-



Joon. 16. Potentsiomeetrilise tiitrimise graafik (nõrga ja tugeva happe segu + tugev alus).

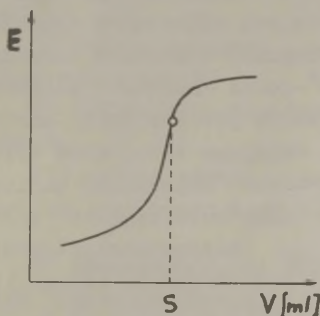
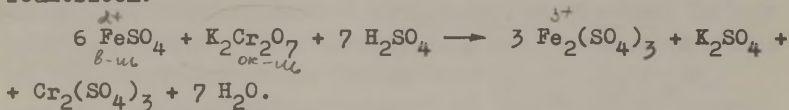
val esineb siis kaks käänupunkti (stöhhiomeetria-)punkti S_1 ja S_2 . Hapete segus on nõrga happe dissotsiatsioon täielikult tagasi tõrjutud H^+ -ioonide liia tõttu ning seepärast neutraliseeritakse algul tugev hape (stöhhiomeetriapunkt S_1). Punktiirjoon graafikul iseloomustaks potentsiaali muutust, kui oleks tegemist ainult tugeva happega. Hapete segus ilmuvad peale tugeva happe neutraliseerimist (S_1), lahusesse H^+ -ioonid nõrga happe dissotsieerumisel ja see-

Redokssüsteemide potentsiomeetrilisel tiitrimisel kasutatakse indikaatorelektroodina siledat inertmetallist (näiteks plaatina) elektroodi, mille potentsiaali määravad redoksprotsessist osavõtvad elektronid.

Järgnevas tabelis on toodud näitena redokssüsteemid, kus võib rakendada potentsiomeetrilist tiitrimist. Mõningates redokssüsteemides osaleb H^+ -ioon, seega niisuguste reaktsioonide kulgemiseks on vajalik happeline keskkond.

Tiitritav aine	Tiitritav aine	Keskkonna pH
$FeSO_4$	$K_2Cr_2O_7$	<7
$FeSO_4$	$KMnO_4$	<7
$FeSO_4$	$Ce(SO_4)_2$	<7 või 7
$FeSO_4$	$KBrO_3$	<7
KBr	$KMnO_4$	<7

Nii $FeSO_4$ tiitrimisel $K_2Cr_2O_7$ -lahusega kulgeb järgmine reaktsioon:



Tiitrimisgraafik (joon.17) ei pruugi olla sümmeetriline kõver, nii nagu happe - aluse tiitrimisel, sest kuni stöhhiomeetriapunktini on antud näite korral elektroodi potentsiaal määratud:

Joon. 17. Redokssüsteemi tiitrimise graafik.

$$E_1 = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Stõhhiomeetriapunktist alates vahetub redokssüsteem ja elektroodi potentsiaal on arvutatav:

$$E_2 = E^0 (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]} \quad y6.$$

Mida suurem on redokssüsteemide normaalpotentsiaalide erinevus, seda suurem on potentsiaali muutus stõhhiomeetriapunktis ja seda täpsemad on tiitrimise tulemused.

Toodud näites:

$$E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$$

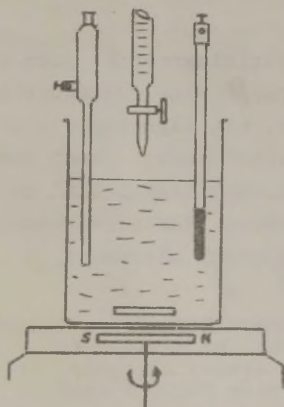
ja

$$E^0 (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}.$$

Erinevus $E^0 = 0,56 \text{ V}$, mis on küllaldase täpsusega määratav.

3. Tõõ kõik:

a) Hapete segu tiitrimine. Potentsiomeetriline tiitrimine erineb tavalisest tiitrimisest ainult stõhhiomeetriapunkti määramise viisilt.



Joon. 18. Potentsiomeetrilise tiitrimise nõu.

Potentsiomeetrilisel happe-aluse tiitrimisel määratakse stõhhiomeetriapunkt lahusesse sukeldatud H^+ -iooni suhtes pöörduva elektroodi potentsiaali muutusest. Segajaga varustatud tiitrimisnõusse mõõdetakse uuritav lahus ning sukeldatakse võrdlus- ja indikaatorelektroodid (joon. 18). Vajaduse korral lisatakse vett niipalju, et elektrootroodid oleksid lahusega kaetud.

Moodustunud galvaanielemendi emj. mõõdetakse tiitrimise käigus igakordsel tiitrimislahuse lisamisel. Elektromotoorjõudu mõõdetakse kõrgoomilise elekt-

roonilise voltmeetriga või kompensatsioonimeetodil (vt. 1.4). Kompensatsioonimeetodil mõttes, kui aku pinge on konstantne, võib arvestada, et elektroodi potentsiaal on võrdeline reohordi lugemi väärtusega ning neid andmeid võib otsest kasutada graafikute joonestamiseks.

Esimesel tiitrimisel tehakse kindlaks stõhhiomeetria-punktide ligikaudsed asukohad. Selleks lisatakse büretist tiitrimislahust $0,5$ või $1,0 \text{ cm}^3$ kaup ja tehakse kindlaks potentsiaali muutuse suurimad väärtused. Järgmistel tiitrimistel lisatakse büretist niipalju tiitrimislahust, et esimese stõhhiomeetriapunktini jääks veel lisada umbes $0,5 \text{ cm}^3$, ning edasi tiitritakse $0,05$ või $0,1 \text{ cm}^3$ kaup. Peale stõhhiomeetriapunkti läbimist teostatakse veel 5 kuni 6 mõt-mist. Järgnevalt lisatakse tiitrimislahust peaaegu teise stõhhiomeetriapunktini ja toimitakse nii nagu esimesel juhul. Sel viisil saadakse graafiku stõhhiomeetriapunktide ümbruse täpseks joonestamiseks küllaldane arv punkte. Tiitrimist korratakse, kuni stõhhiomeetriapunktid ühtivad $0,1\text{-cm}^3$ täpsusega. Igakordsel tiitrimislahuse lisamisel tuleb oodata, kuni elektroodi potentsiaal stabiliseerub.

Tiitrimistulemuste tabeli põhjal joonestatakse graafikud:

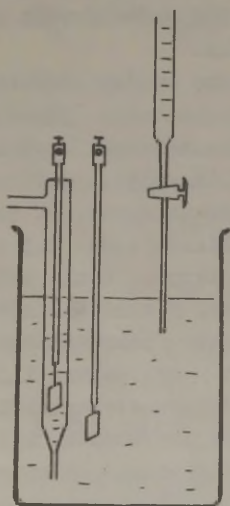
1) E (või reohordi lugemi) sõltuvus lisatud tiitrimislahuse ruumalast V;

2) diferentsiaalne tiitrimiskõver: $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ sõltuvus ruumalast V.

Järgnevalt arvutatakse tiitritava lahuse kontsentratsioon ja lahustunud aine hulk.

b) Oksüdeerija või redutseerija kontsentratsiooni ja hulga määramine otsesel diferentsiaaltiitrimisel. Otsese diferentsiaaltiitrimise seadeldis on toodud joonisel 19. Lahusesse on sukeldatud kaks siledat plaatinaelektroodi. Üks elektroodidest asub vabalt lahuses, teine aga kitsa avaga klaastorus. Tiitrimise käigus ühe elektroodi juures asuva lahuse kontsentratsioon erineb juurdelisatava tiitrimislahuse ruumala (ΔV) poolest. Seega mõõdetav elektromotoorjõud

E on tegelikult tema muutus juurdelisatud lahuse ruumala kohta - $\frac{4E}{AV}$. Edasi lahuse kontsentratsioonid mõlema elekt-



Joon.19. Otsese diferentsiaaltitrimise nõu.

roodi ruumis ühtlustatakse, milleks tõmmatakse korduvalt klaasitorru lahust ja surutakse välja. Peale kontsentratsioonide ühtlustumist lisatakse kindel ruumala tiitrimislahust, mõõdetakse E jne.

Algul teostatakse orienteeriv tiitrimine stöhhiomeetriapunkti ligikaudseks määramiseks, lisades tiitritavat lahust näit. 1 cm^3 kaupa (mõõteriist lülitada väiksemale tundlikkusele).

Järgmiste tiitrimiste juures täpseks stöhhiomeetriapunkti määramiseks lisatakse tiitrimislahust kohe niipalju, et stöhhiomeetriapunktini jääks veel lisada 1 kuni 2 cm^3 .

Pärast lahuse segunemist ühtlustatakse lahuse kontsentratsioonid mõlema elektroodi juures, elektrodid ühendatakse mõõteriistaga ning tiitritakse edasi $0,05$ või $0,1 \text{ cm}^3$ kaupa mõõteriista suurema tundlikkuse juures.

Saadud E ja juurdelisatud lahuse ruumala V väärtustest joonestatakse diferentsiaalkõver teljestikus E ja V.

Täpsuse suurendamiseks varustatakse büreti ots kapillaariga, mis ulatub lahusesse. Mõõteriistana tuleb kasutada suure sisendtakistusega mõõteriista või potentsiomeetrit.

Uuritava süsteemi võib valida eespool toodud tabelist.

Töö nr. 5. Redokssüsteemi standardpotentsiaali määra-
mine potentsiomeetrilise tiitrimise meeto-
dil.

1. Tööülesanne.

Määrata redokssüsteemi $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ standardpotentsiaal potentsiomeetrilise tiitrimise kõverate abil.

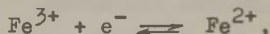
2. Töö käik.

Keeduklaasi valatakse 10 cm^3 $0,1 \text{ M FeSO}_4$ -lahust, millele lisatakse 20 cm^3 $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Lahusesse viiakse sile plaatinaelektrood. Elektrolüütsilla abil ühendatakse uuritav süsteem võrdluselektroodiga, milleks võib võtta küllastatud KCl-ga kalomelelektroodi. Oodatakse, kuni uuritav lahus omandab ruumi temperatuuri (temperatuur fikseeritakse) ja seejärel alustatakse tiitrimist. Tiitritava lahuse pideval segamisel lisatakse büretist näiteks $0,5 \text{ cm}^3$ kaupa tiitrimislahust. Tiitrimiseks võib võtta $0,1 \text{ M Ce}(\text{SO}_4)_2$, $0,02 \text{ M KMnO}_4$ või $0,1 \text{ M H}_2\text{O}_2$. Stõhhiomeetriapunktile lähenedes hakkab potentsiaal kiiremini muutuma, mistõttu tiitrimislahust lisatakse $0,2 \text{ cm}^3$ kaupa.

Joonistatakse tiitrimiskõver koordinaatides redokspotentsiaal E - lisatud tiitrimislahuse hulk (cm^3).

3. Standardpotentsiaali määramine.

Tiitrimiskõvera esimeses (stõhhiomeetriapunktile eelnevas) osas määrab potentsiaali tasakaal



millele vastab redokspotentsiaali avaldis

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} . \quad (2.27)$$

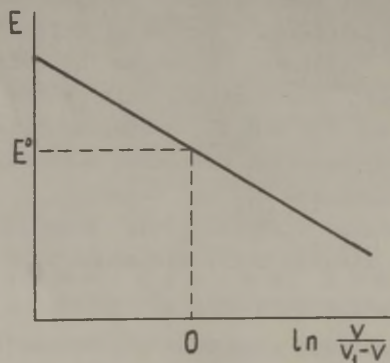
Kuna tiitrimise vältel lahuse ioontugevus muutub vähe, võib ülaltoodud võrrandis aktiivsuste suhte esimeses lähenduses asendada kontsentratsioonide suhtega (võrdle võrrandiga (2.13)).

Võrrandis (2.27) võib kontsentratsioonid asendada lisatud lahuse ruumaladega

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{v}{v_1 - v}, \quad (2.28)$$

kus v on oksüdeeritud vormi kontsentratsiooniga võrdeline antud momendiks lisatud tiitrimislahuse ruumala ja $v_1 - v$ on redutseeritud vormi kontsentratsiooniga võrdeline stöhhiomeetriapunkti saavutamiseni lisada jääv tiitrimislahuse ruumala.

Teades stöhhiomeetriapunktile vastavat tiitrimislahuse mahtu v_1 , võib erinevatele tiitrimismomentidele vastava v kaudu arvutada valemist (2.28) E^0 väärtused. Mõõtmine on korrektne, kui arvutatud E^0 omab praktiliselt püsivat väärtust.



Joon. 20. Redokssüsteemi standardpotentsiaali graafiline määramine.

Redokssüsteemi standardpotentsiaali määramise täpsus on suurem, kui kasutada joonisel 20 näidatud graafikut, milles abstsissiteljele kantakse $\ln \frac{v}{v_1 - v}$ väärtused ja ordinaatteljele mõõdetud E väärtused. Kontrollida sirge tõusu vastavust logaritmieelse teguri väärtusele võrrandites (2. 27-28).

3. peatükk

ELEKTROODIPROTSESSIDE KINEETIKA

3.1. Elektrokeemiliste protsesside üldiseloomustus

Kahest elektrolüüdilahuses olevast elektroodist koosnev elektrokeemiline süsteem võib töötada vooluallikana (näit. galvaanielemendina), mis toodab elektrienergiat keemilise muundumise energia arvel. Selline elektrokeemiline süsteem võib olla tööle rakendatud ka elektrolüüserina, kus kasutatakse väljast süsteemi juhitud elektrienergiat ainete keemilise muundumise esilekutsumiseks. Voolu võtmisel või voolu läbijuhtimisel elektrokeemilisest süsteemist muutub elektroodidel tekkiv klemmipinge E_i erinevaks vastava elemendi elektromotoorjõust E . Galvaanielemendi korral on $E_i < E$, elektrolüüseri puhul on aga $E_i > E$.

Klemmipinge erinevust pööratava elektrokeemilise süsteemi emj-st seletatakse voolu läbimisega ja elektroodi-protsesside mittepööratava kulgemisega reaalses elektrokeemilistes süsteemides. Voolu läbiminekul esineb elektrokeemilistes süsteemides oomiline pingelangus IR , kus I on voolutugevus ja R - elektrokeemilise süsteemi elektroodidevaheline sisetakistus. Galvaanielemendi korral on $E_i = E - IR$, elektrolüüseri puhul tuleb aga oomilise pingelanguse ületamiseks rakendada lisapinget, seega $E_i = E + IR$.

Klemmipinge ja emj. erinevus on otseselt seotud ka voolu toimel elektroodidel kulgevate protsesside kineetika-ga. Elektroodide polariseerumise tõttu saadakse keemilise vooluallika elektroodidel emj-st väiksem klemmipinge. Elektrolüüsiseadme töölerakendamiseks tuleb elektrolüüseri elektroodidele aga rakendada elektroodide polariseerumise korral suuremat pinget kui polarisatsiooni puudumisel. Polarisatsiooni mõistega tutvume alljärgnevalt.

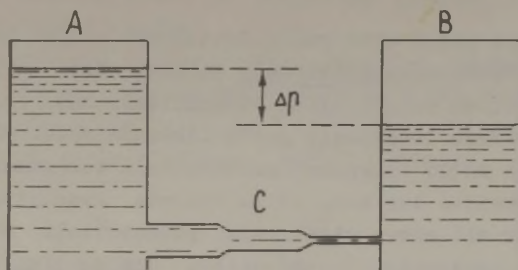
Kui tasakaalus olevast elektroodist juhtida läbi küllalt suure tugevusega voolu, siis nihkub elektroodipotent-

siaal tasakaalupotentsiaalid positiivsete või negatiivsete potentsiaali väärtuste suunas (vastavalt sellele, kas on tegemist anood- või katoodvooluga). Elektrodipotentsiaali nihet voolu läbiminekul nimetatakse p o l a r i s a t s i o o n i k s ja elektroode, mille potentsiaal voolu tõttu muutub, p o l a r i s e e r i t a v a t e k s e l e k t r o o d i d e k s. Mittepolariseeritavate elektrodide potentsiaal ei sõltu voolu läbiminekust. Absoluutselt mittepolariseeritavaid elektroode ei ole olemas, kuid mitmed elektrodid (kalomelelektrood, hõbe-hõbekloriidelektrood jt.) nõrkade voolude toimel praktiliselt ei polariseeru. Hästi polariseeruvate elektrodide hulka kuulub näiteks vesinikelektrood mitmesugusest materjalist kandjatel (välja arvatud platineeritud plaatina), kloorielektrood jt. Elektroodi polariseeritavus sõltub elektroodil kulgeva protsessi iseloomust, voolutihedusest, temperatuurist ja teistest faktoritest.

Elektrokeemilised reaktsioonid kulgevad elektroodi ja lahuse piirpinnal, nad on järelikult heterogeensed reaktsioonid. Nii nagu teised heterogeensed reaktsioonid, kulgevad ka elektrokeemilised protsessid mitme üksteisele järgneva reaktsioonina (reaktsioonistaadiumina). Osa elektrokeemilise protsessi staadiume on aine transpordireaktsioonid, mis viivad reageeriva aine lahusest faaside piirpinnale ja reaktsioonisaaduse piirpinnalt tagasi lahusesse. Elektrokeemilise protsessi oluliseks ja vajalikuks staadiumiks on otsene elektrokeemiline reaktsioon, mis on seotud laengute (ioonide, elektronide) läbiminekuga faaside piirpinnast. See staadium annab elektrokeemilisele protsessile tema omapära. Tihti teeb elektrodiprotsessi keerukaks punktkeemiliste reaktsioonide kulgmine lahuses või faaside piirpinnal.

Mitmes staadiumis kulgeva protsessi üldkiiruse määrab kõige aeglasem (nn. limiteeriv) staadium. Protsessi lihtsaks mudeliks võib võtta hüdrodünaamilise süsteemi, mis koosneb kahest veega täidetud anumast ning neid ühendavast ebaühtlase läbimõõduga torust (joon. 21). Veetase anumates

A ja B vastab reaktsiooni lähteaine ja reaktsioonisaaduse elektrokeemilistele potentsiaalidele μ_A ja μ_B . Tasakaalu korral on $\mu_A = \mu_B$ (veetase anumates A ja B on ühesugune) ning ühesuunalist reaktsiooni (vee voolamist ühendustorus C) ei ole. Vee paneb voolama veetasemete erinevus, millele vastab rõhkude erinevus Δp , kusjuures vee voolukiirus



Jooni 21. Mitmestaadiumilise elektrokeemilise protsessi hüdrodünaamiline mudel.

se määrab ühendustoru kõige kitsama osa läbilaskvus. Elektrokeemilise süsteemi korral vastab Δp -le elektroodi polarisatsioon ΔE ja vee voolukiirusele elektroodiprotsessi kiirus i .

Polarisatsiooni põhjus peitub elektrokeemilise protsessi mingi staadiumi aeglasel kulgemisel. Et üle saada kiirete raskustest ja lasta reaktsioonil kulgeda vajaliku kiirusega, tuleb suurendada elektroodi polarisatsiooni ΔE . Järelikult on polarisatsioon ΔE ja protsessi vool (kiirus) i omavahel seotud.

Polarisatsioon võib olla tingitud elektroodireaktsioonis osalevate ionide või molekulide kontsentratsiooni muutumisest elektroodi pinna lähedal voolu läbimineku. Reaktsiooni astuvate osakeste saabumine elektroodile difusiooni teel võib olla aeglasem nende osakeste reageerimisest elektroodil. Sel juhul väheneb elektroodilähedastes lahusekihtides reageerivate ionide või molekulide kontsentratsioon, mis põhjustab elektroodipotentsiaali muutumist vastavalt

elektroodipotentsiaali termodünaamilisele võrrandile. Polariseerimise, mis on tingitud osakeste difusiooni aeglusest ja sellest sõltuvast kontsentratsiooni muutumisest elektroodil, nimetatakse kontsentratsioonipolarisatsiooniks. Kontsentratsioonipolarisatsiooni põhjuseks võib olla ka elektroodireaktsiooni käigus moodustunud ainete kuhjumine elektroodil aeglase difusiooni tõttu.

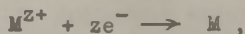
Teiselt poolt võib polarisatsiooni esile kutsuda ka pidurdus elektroodireaktsioonis eneses. Kui elektrokeemiline reaktsioon kulgeb difusiooniprotsessidest aeglasevalt, siis on teatava tugevusega voolu läbijuhtimiseks elektroodist tarvis muuta elektroodipotentsiaali tasakaalupotentsiaaliga võrreldes selleks, et suurendada reaktsiooni kiirust. Voolu all oleva elektroodi potentsiaali nihet sama elektroodi tasakaalupotentsiaaliga, mis on tingitud elektrokeemilise staadiumi aeglusest, nimetatakse ülepingeiks.

Paljudel juhtudel esinevad ülepinge ja kontsentratsioonipolarisatsioon ühel ja samal elektroodil, kusjuures sõltuvalt tingimustest on ülekaalus üks või teine polarisatsiooniliik.

Elektrokeemilise kineetika eesmärgiks on protsesside limiteerivate staadiumide ja polarisatsioonikarakteristikut väljaselgitamine, et teadlikult reguleerida elektrokeemiliste protsesside kiirust. Protsessi kiirendamine või polarisatsiooni rakendamine on real juhtudel vahendiks tööstusliku elektrolüüsi efektiivsuse suurendamisel.

3.2. Elektroodiprotsesside difusioonikineetika

Vaatleme limiteeriva difusioonistaadiumiga protsessi



milles metalliioonide neutraliseerumise tulemusena tekib metall. Küllalt tugeva voolu läbijuhtimisel elektroodist hakkab M^{Z+} -ioonide kontsentratsioon elektroodi pinnal vä-

henema, sest ionide difusiooni kiirus on väiksem elektroodireaktsiooni kiirusest. Kontsentratsiooni vähenemine elektroodi pinnal suurendab ionide elektroodile difundeerumise kiirust ja vähendab elektrokeemilise reaktsiooni kiirust. Teatava aja möödumisel saab difusiooni kiirus võrdseks reaktsiooni kiirusega. Sel juhul ionide kontsentratsioon elektroodil enam ei muutu ja vaadeldav süsteem läheb üle statsionaarsesse olekusse.

Kogu protsessi kiiruse statsionaarses olekus määrab difusiooni kiirus ehk elektrilistes ühikutes väljendatuna difusioonivool.

Difusioonivoolu tiheduse i määrab võrrand

$$i = zFD \frac{c - c_s}{\delta}, \quad (3.1)$$

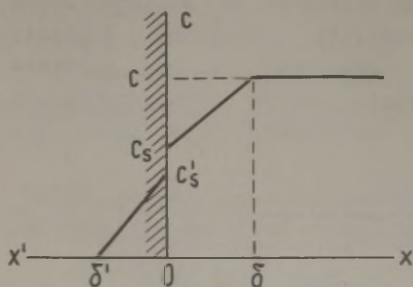
kus D on difusioonikoefitsient, c_s aine kontsentratsioon elektroodi pinnal ja δ -difusioonilise kihi paksus (difusiooniliseks nimetatakse lahusekihti metalli pinna läheduses, kus aine kontsentratsioon erineb lahuse üldkontsentratsioonist c).

Võrrandist (3.1) näeme, et difusioonivoolu tihedus on võrdeline ionide kontsentratsiooni erinevusega lahuses ja metalli pinnal. Antud c väärtuse korral on i väärtus maksimaalne, kui ionide kontsentratsioon elektroodil c_s on langenud nullini. Maksimaalset voolu, mida elektroodist antud elektroodireaktsiooni kulgemise korral saab läbi juhtida, nimetatakse piiriliseks difusioonivooluks i_d . Võrrandist (3.1) tuleneb, et

$$i_d = zFD \frac{c}{\delta}. \quad (3.2)$$

Praktiliselt tähtis on metallioonide neutralisatsioonireaktsioon elevhõbeelektroodil. Sel juhul kehtivad võrrandid (3.1) ja (3.2), kuid lisaks M^{z+} -ioonide difusioonile lahusest elektroodi pinnale tuleb arvestada veel reaktsioonis tekkinud M-aatomite difusiooni faaside piirpinnalt metallifaasi sisemusse. Difusioonipilti M^{z+} -ioonide neutrali-

satsioonireaktsiooni kulgemisel Hg-elektroodil näitab joonis 22.



Joon.22. Reageeriva aine ja reaktsioonisaaduse kontsentratsiooni muutumise käik elavhõbeelektroodi pinnal sõltuvalt kaugusest elektroodi pinnast lahusesse (x) ja metallifaa- si sisemusse (x').

Arvestades asjaolu, et metalli kontsentratsioon Hg-elektroodi sisemuses on praktiliselt võrdne nulliga, võib avaldada difusioonivoolu metalli aatomite kontsentratsiooni kaudu elektroodi pinnal c_s^1 :

$$i = zFD^1 \frac{c_s^1}{\delta^1} \quad (3.3)$$

Difusioonikoefitsienti ja difusioonilise kihi paksust elavhõbedas tähistavad suurused D^1 ja δ^1 .

Elektroodipotentsiaali avaldamisel tuleb võtta aluseks amalgaamelektroodi potentsiaali võrrand (2.8), milles aktiivsuste asemel kasutatakse vastavaid kontsentratsioone elektroodi ja lahuse piirpinnal:

$$E_a = E_a^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_s}{c_s^1}, \quad (3.4)$$

kus E_a tähistab voolu all oleva amalgaamelektroodi potentsiaali ja E_a^0 amalgaamelektroodi standardpotentsiaali.

Kasutades võrrandeid (3.1), (3.2) ja (3.3), saab avaldada

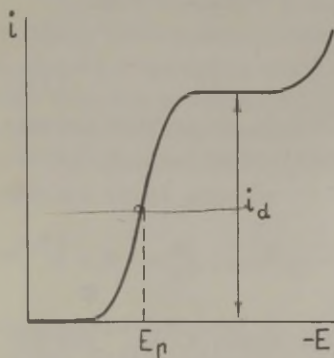
$$\begin{aligned} c_s &= \frac{\delta}{zFD} (i_d - i); \\ c_s^1 &= \frac{\delta^1}{zFD^1} i \\ \text{ja} \quad \frac{c_s}{c_s^1} &= \frac{\delta D^1}{D \delta^1} \frac{i_d - i}{i}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Asendades avaldise (3.5) võrrandis (3.4), leitakse

$$E_a = E_a^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\delta D^1}{\delta l_D} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_d - i}{i} =$$

$$= E_p + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_d - i}{i} . \quad (3.6)$$

Võrrandile (3.6) vastab joonisel 23 toodud kontsentratsiooni-polarisatsiooni graafik. Suurust (E_p) nimetatakse poollainepotentsiaaliks. See määrab elektrodipotentsiaali, kui elektroodi läbiv vool on võrdne poolega piirilisest difusioonivoolust. seega $E_a = E_p$, kui $i = 0,5 i_d$.



Joon. 23. Kontsentratsioonipolarisatsiooni kõver.

Hg-elektroodi potentsiaali ja piirilise difusioonivoolu mõttelisel põhineb ka polarograafilise analüüsi meetod. Meetodi aluseks on lahuse elektrolüüsimisel potentsiaali voolutugevusest saadud sõltuvuse kõverate kasutamine lahuses olevate ja elektrolüüsiprotsessis osalevate ainete iseloomu ja kontsentratsiooni määramiseks.

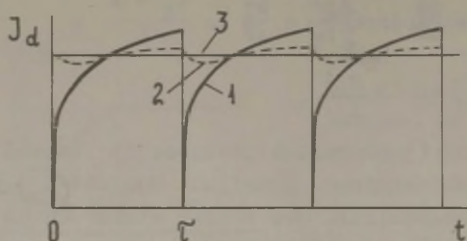
Indikaatorelektroodiks on polarograafias enamasti elavhõbetilkelektrood. Tilkelektroodiks on klaaskapillaari otsas rippuv kerakujuline elavhõbedatilk, mille pind pidevalt uueneb. Ka-

pillaarist pealevoolava elavhõbeda arvel tilk suureneb, kuni rebib ennast oma raskuse mõjul elavhõbedasambast lahti ja langeb anuma põhja.

Polarograafilise meetodi üldise teoreetilise aluse moodustavad ülaltoodud difusioonivoolu ja potentsiaali võrrandid. Tilkelektroodi kasutamisel tuleb aga arvestada järgmist eripära.

1) Tilkelektroodi lühikese eluea tõttu ei jõua välja kujuneda statsionaarse difusiooni olukord (vt. joon. 24).

Difusioon tilkelektroodile on mittestatsionaarne, mis avaldub difusioonilise kihi paksuse ajast t sõltuvuse kaudu:



Joon. 24. Piirilise difusioonivoolu I_d muutumine elavhõbetilkelektroodil sõltuvalt ajast t (1 - tõeline vool I_d , 2 - galvanomeetriga registreeritav vool, 3 - keskmine vool $\bar{I}_d$).

$$\delta = \sqrt{\kappa Dt}. \quad (3.7)$$

Võrrandi (3.2) alusel saab koostada piirilise difusioonivoolu tugevuse I_d avaldise mittestatsionaarse difusiooni korral

$$I_d = zF sD \frac{c}{\sqrt{\kappa Dt}}, \quad (3.8)$$

kus s on tilkelektroodi pindala.

2) Tilkelektroodi pindala sõltub ajast t . Kui elavhõbeda kapillaarist väljavoolamise kiirust tähistab m , elavhõbeda tihedust d ja tilga raadiust r , võib koostada järgmised avaldised

$$s = 4\pi r^2,$$

$$mt = \frac{4}{3}\pi r^3 d,$$

millest

$$s = 4\pi \left(\frac{3mt}{4\pi d}\right)^{2/3}. \quad (3.9)$$

Arvestades (3.9), saab võrrandi (3.8) kirjutada kujul

$$I_d = \text{const.} \cdot zF D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c. \quad (3.10)$$

3) Suurt inertsii omav voolu mõõteriist ei suuda re-

gistreerida voolu kiireid muutusi, mis on tingitud tilk-elektroodi pindala muutumisest, vaid fikseerib voolu kesk-mise väärtuse $\bar{I}_d$ (joon. 24). Viimane leitakse voolu hetk-väärtusest I_d integreerimise teel:

$$\bar{I}_d = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} I_d dt. \quad (3.11)$$

Kirjeldatud viisil saab tuletada keskmise piirilise di-fusioonivoolu võrrandi

$$I_d = 0,00629 \text{ zFD}^{1/2} \text{ m}^{2/3} \tau^{1/6} \text{ c.} \quad (3.12)$$

Viimast avaldist tuntakse D. Ilkoviči võrrandina. Sel-le järgi sõltub eksperimentaalselt määratav suurus $\bar{I}_d$ li-nearselt reageeriva aine kontsentratsioonist lahuses, mis ongi aluseks polarograafilise meetodi kasutamisel kvantita-tiivseteks määramisteks.

Hg-tilkelektroodi potentsiaali avaldise saab koostada võrrandi (3.6) alusel:

$$E = E_p + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}}. \quad \text{y-E sõltumus.} \quad (3.13)$$

Poollainepotentsiaal E_p on reageerivale ainele iseloomulik suurus. Selle määramise järgi otsustatakse lahuse kvalita-tiivse koostise üle.

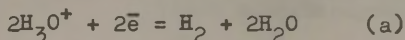
Keemilise analüüsi kõrval leiab polarograafia nüüdis-ajal ulatuslikku rakendamist ka füüsikalises-keemilises uuri-mistöös.

3.3. Elektrokeemiline kineetika

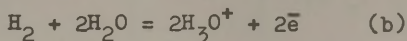
Elektrokeemiline kineetika uurib limiteeriva laenguülekan-dega protsesse. Nende protsesside aeglane kulgumine tingib vajaduse rakendada elektrodile ülepinget (õigemini ülepo-tentsiaali), et protsess saaks kulgeda vajaliku kiirusega.

Et ülepinge on tingitud elektrokeemiliste reaktsiooni-de aeglasest kulgemisest, siis peab ta eelkõige sõltuma elektroodil kulgeva reaktsiooni iseloomust. Mõnede protses-side ülepinge on praktiliselt võrdne nulliga, s.t. protsess

on peaaegu pööratav. Sellistest protsessidest võiks nimetada mitmete metallide katoodse sadestumise ja anoodse lahustumise reaktsioone. Vesinikioonide katoodse neutraliseerumise



või vesiniku anoodse ioniseerumise



protsessi ülepinge platineeritud Pt-elektroodil on praktiliselt võrdne nulliga. Selle tõttu võibki vesinikelektroodi platineeritud plaatinast kandjat kasutada võrdluselektroodina, millel on täiesti püsiv, termodünaamiliste võrranditega määratud potentsiaal.

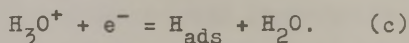
Mitmetel teistel metallidel (näit. elavhõbedal, pliil, tsingil) kulgevad vesinikioonide neutraliseerumine ja vesiniku ioniseerumine täiesti mittepööratavalt - kõrge ülepingega. Kõrge ülepinge esineb veel hapniku ja kloori anoodisel eraldumisel ja teistel protsessidel.

Kõige detailsemalt on uuritud vesiniku katoodse eraldumise protsessi ülepinget ehk nn. v e s i n i k u ü l e p i n g e t. Selle protsessi kineetilised seaduspärasused on osaliselt kehtivad ka teiste kõrge ülepingega elektrodiprotsesside korral. Vesiniku eraldumine kulgeb potentsiaalidel, mis on negatiivsemad vesinikelektroodi tasakaalupotentsiaalist ülepinge η võrra. Seega

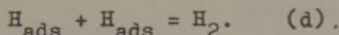
$$\eta = E_t - E_i, \quad (3.14)$$

kus E_i tähistab voolu all oleva elektroodi potentsiaali ja E_t vastava elektroodi tasakaalupotentsiaali.

H_2 tekkereaktsioon vesinikioonidest toimub kahes staadiumis, millest esimeses tekivad H^+ -ioonide neutralisatsiooni tulemusena elektroodil adsorbeerunud vesiniku aatomid:



Sellele järgneb teise staadiumina adsorbeerunud aatomite rekombinatsioon H_2 molekulideks:



H_2 molekulid ühinevad gaasimullikuteks ja eralduvad atmosfääri.

Vesiniku ülepinge on tingitud kineetilistest raskustest kas staadiumi (c) või staadiumi (d) kulgemisel. Eksperimentaalselt on kindlaks tehtud, et vähemalt nendel metallidel, millel vesiniku ülepinge on kõrge (Hg, Pb, Zn, Cd, Sn, Bi jt.), on protsessi limiteerivaks staadiumiks H^+ -ioonide neutralisatsioon (c).

Vaatleme aeglase neutralisatsiooni staadiumi (c) kineetikat, millega saavad mõistetavaks paljud elektrokeemilise kineetika üldised seaduspärasused. Aeglase neutralisatsiooni teooria alused esitasid M. Volmer ja T. Erdey-Grúz 1930. a., alates 1933. a. arendas seda teooriat nõukogude teadlane A. Frumkin.

Reaktsioonist (c) võtavad osa H^+ -ioonid ja elektronid. Selle reaktsiooni kiirust väljendab võrrand

$$i = F_k k [H^+] \cdot \exp \left(- \frac{A}{RT} \right), \quad (3.15)$$

kus A on reaktsiooni aktiveerimisenergia ja $k = \text{const}$.

Erinevalt tavalistest keemilistest reaktsioonidest sõltub elektrodireaktsiooni aktiveerimisenergia oluliselt elektrodipotentsiaalst, seega ka ülepingest vastavalt võrrandile

$$A = A_0 - \alpha F \eta, \quad (3.16)$$

kus A_0 on aktiveerimisenergia tasakaalupotentsiaalil ($\eta = 0$) ja α - nn. ülekandekoefitsient.

Asendades A võrrandis (3.15) ja võttes k_1 all kokku kõik potentsiaalst sõltumatud suurused, saame võrrandi

$$i = k_1 \exp \left(\frac{\alpha F}{RT} \eta \right), \quad (3.17)$$

mis on pärast logaritmimeist esitatav kujul

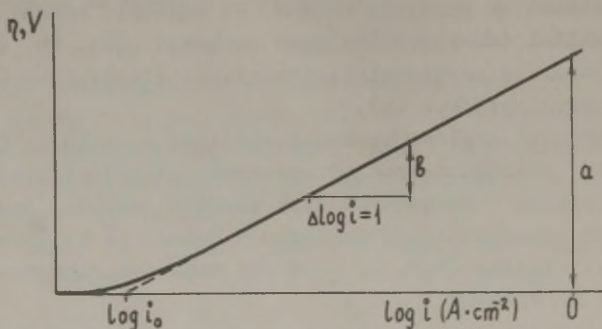
$$\eta = - \frac{RT}{\alpha F} \ln k_1 + \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \quad (3.18)$$

See sõltuvus ühtib J. Tafeli empiirilise võrrandiga

$\eta = a + b \log i$,
kus a ja b on konstandid.

(3.19)

Tüüpiline η , $\log i$ sõltuvuse graafik on esitatud joonisel 25. Lineaarne sõltuvus kehtib kuni kõrgete voolutihedusteni. Sirge tõus annab b väärtuse, mis võrrandi (3.18) järgi on



Joon. 25. Vesiniku eraldamise ülepinge sõltuvus voolu tiheduse logaritmist (a ja b Tafeli võrrandi konstandid, i_0 -protsessi vahetusvool).

$$b = 2,3 \cdot \frac{RT}{\alpha F} = 0,118 \text{ V.} \quad (3.20)$$

b arvvaartuse leidmisel on võetud $T = 293 \text{ K}$ ja $\alpha = 0,5$. Väärtus $b = 0,118 \text{ V}$ ongi iseloomulik vesiniku ülepinge kõrgetele paljude metallide korral. Suurus a võrrandis (3.19) sõltub metalli iseloomust.

Madalatel voolutihedustel sõltuvus η , $\log i$ kaldub kõrvale võrrandist (3.19) ja η läheneb nullile i vähenemisel. Kõrvalekaldumise põhjustab reaktsioonile (a) vastasuunalise reaktsiooni (b) kulgemine tasakaalupotentsiaalile lähenemisel.

Kui pikendada sirget lõikumiseni horisontaalteljega joonisel 25 näidatud viisil, saadakse $\log i_0$, kus i_0 on reaktsiooni (a) vahetusvool. Vahetusvoolu väärtus iseloomustab elektrodiprotsessi pööratavust (mida suurem on i_0 , seda pööratavam on protsess ja väiksem on tema ülepinge).

Töö nr. 1. Elektrokeemiliste reaktsioonide uurimine
polarisatsioonikõverate mõõtmisel

1. Tööülesanne.

Antud lahuse elektrolüüsil koostada polarisatsioonikõverad erinevatel temperatuuridel ning määrata elektrokeemilise reaktsiooni iseloom ja aktiveerimisenergia.

2. Teoreetilised alused.

Elektrolüüdilahust läbinud alalisvoolu poolt põhjustatud keemilist reaktsiooni nimetatakse elektrolüüsiks. Elektrolüüsil elektrolüüt laguneb, kusjuures katoodil toimub redutseerumis-, anoodil oksüdeerumisprotsess.

Elektrolüüsiprotsessis võib eristada: kontsentratsioonilist, keemilist ja faasilist polarisatsiooni.

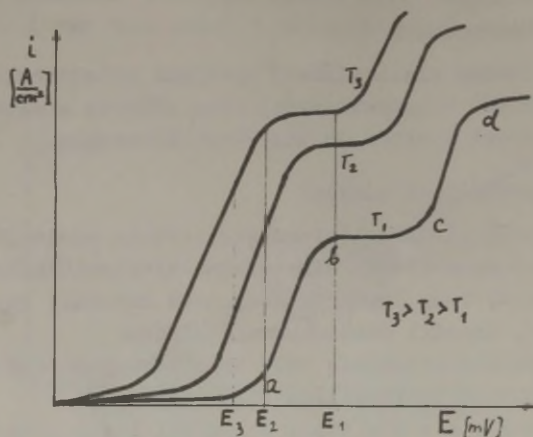
Kontsentratsioonilist polarisatsiooni põhjustab protsessist osavõtvate ainete (või ionide) kontsentratsiooni muutus elektroodi vahetus läheduses. Nimetatud polarisatsiooni võib vähendada lahuse segamisega või temperatuuri tõstmisega.

Keemiline polarisatsioon on tingitud elektrokeemilise või keemilise protsessi aeglusest. Keemilist polarisatsiooni saab vähendada ainete lisamisega, mis reageerivad aktiivselt polarisatsiooni põhjustavate ainetega. Nii saab katoodil vesiniku eraldumisest tingitud polarisatsiooni vähendada, kui lisada mingit oksüdeerijat. Hapniku eraldumisest põhjustatud polarisatsiooni vähendamiseks kasutatakse aga redutseerijat. Keemilist polarisatsiooni vähendavaid aineid nimetatakse depolarisatoriteks.

Faasiline polarisatsioon on seotud uue faasi tekkimisega. Polarisatsiooni tüübi määrab efektiivse aktiveerimisenergia suuruse sõltuvus polariseeritud elektroodi potentsiaalst.

Kasutades polarisatsioonikõverate meetodit elektrokeemiliste protsesside uurimiseks, võib saadud kõverate põhjal

otsustada elektrokeemilise reaktsiooni mehhanismi üle ja arvutada aktiveerimisenergia suurust.



Joon. 26. Polarisatsioonikõverad.

Üldiselt võib polarisatsioonikõver olla astmeline (joon. 26), kusjuures tõusvad osad kõverast (ab ja cd) iseloomustavad erinevaid elektrokeemilisi protsesse. Kõvera osad bc ja de vastavad protsessi maksimaalsele kiirusele piirilise voolutihedusega.

Erinevatel temperatuuridel mõõdetud polarisatsioonikõveratest saadakse (elektroodi konstantse polarisatsioonipotentsiaali juures) andmed graafiku $\frac{1}{i} - \log i$ (joon. 27) joonestamiseks. Saadud sirged (joon. 25 a ja b) vastavad võrrandile

$$\log i = - \frac{A}{2,3 R T} + B, \quad (3.21)$$

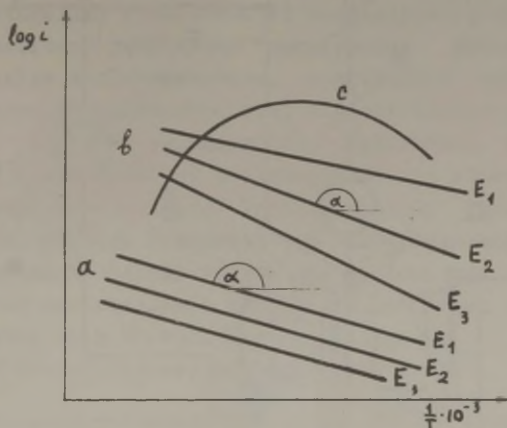
kus i - elektroodi voolutihedus $\left[\frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \right]$,

A - efektiivne aktiveerimisenergia $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kmool}} \right]$,

B - konstant.

Lineaarne sõltuvus $\frac{1}{i}$ ja $\log i$ vahel esineb kont-

sentratsioonilisel (a) ja keemilisel polarisatsioonil (b), kuid ei kehti faasilisel (c) polarisatsioonil (joon. 27).



Joon. 27. Graafikud polarisatsiooni liigi ja aktiveerimisenergia määramiseks.

Kontsentratsioonilisel polarisatsioonil on erinevatel potentsiaalidel saadud sirged paralleelsed.

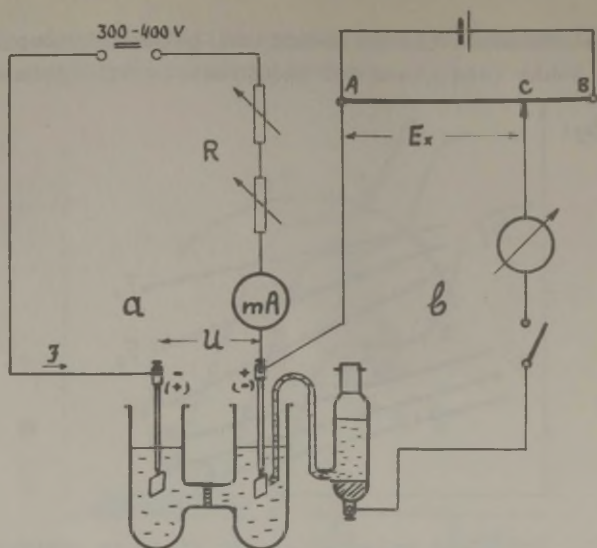
Keemilisele polarisatsioonile (joon. 27 b) vastavad sirged ei ole paralleelsed. Potentsiaali kasvades aktiveerimisenergia väheneb. Elektroodi suurematel potentsiaali väärtustel (elektrokeemilise protsessi suurem kiirus) aktiveerimisenergia läheneb kontsentratsioonilise polarisatsiooni aktiveerimisenergiale.

Faasiline polarisatsioon (joon. 27 c) esineb tavaliselt metalli sadestumisel uute kristallisatsioonikeskmete moodustumisega. Viimane võib olla aeglane protsess, mis määrab kogu reaktsiooni kiiruse. Nagu jooniselt 27 c selgub, on $\log i$ ja $\frac{1}{T}$ sõltuvuse kõveral maksimum, millele vastab tõenäosim kristallisatsioonikeskmete moodustumine.

3. Aparatuur ja mõõtmise meetodika.

Mõõteseadeldis koosneb kahest põhilisest osast:

- 1) elektrolüüsi vooluringist (joon. 28 a), 2) emj. kompensatsioonimeetodil mõõtmise süsteemist (joon. 28 b).



Joon. 28. Polarisatsioonikõverate mõõteseadeldise skeem.

Seadme koostamisel pöörata tähelepanu sellele, kas uuritav protsess toimub anoodil või katoodil ja vastavalt sellele ühendada elektrolüüsi elektroodid vooluallikaga. Elektroodi (nn. "tööelektrood", millel toimub elektrokeemiline protsess) potentsiaali mõõdetakse potentsiomeetriga tavalisel kompensatsioonimeetodil küllastatud kalomelelektroodi suhtes.

Elektrolüüsi vooluringis reguleeritakse voolutugevus galvanostaatilisel meetodil suureoomilise takistiga.

4. Töö käik.

Poorse vaheseinaga elektrolüüsinõusse valatakse umbes 100 cm^3 lahust, kuhu asetatakse ka plaatina- või süsielektroodid. Elektrolüüsinõu termostateeritakse ettenähtud temperatuuril ja elektroodide potentsiaalide ühtlustamiseks lühistatakse elektroodid 5 - 8 minuti vältel. Peale lühis-

tamist mõõdetakse "tööelektroodi" potentsiaal, elektrolüüsi voolutugevuse $I = 0$ juures. Järgnevalt lülitatakse ahelasse kõrgepingeline (300 - 400 V) vooluallikas, kusjuures takisti R väärtus peab olema maksimaalne. Mõõtmist jätkatakse minimaalse voolutugevusega, suurendades seda astmeliselt takistuse vähendamisega kuni difusioonilise piirvoolu väärtuseni (E järsk suurenemine). Igakordsel lugemi võtmisel peavad olema mõõdetav voolutugevus I ja elektromotoorjõud E ajaliselt konstantsed. Takistuskastide kasutamisel tuleb jälgida, et enne suuremate takistite dekaadide nullasendisse keeramist oleksid väiksemate takistitega dekaadid reguleeritud maksimaalsele väärtusele, vastasel korral milliampermeeter võib ülekoormuse tõttu rikneda.

Mõõtmistulemused kantakse tabelisse.

$t^{\circ} C$	Voolutugevus $I [A]$	Voolutihedus $i [\frac{A}{cm^2}]$	Elektromotoorjõud $E [V]$	Elektroodi potentsiaal $E [V]$

Mõõtmisi teostatakse erinevatel temperatuuridel (näit. 20, 25, 30, 40 $^{\circ}C$), kusjuures iga kord puhastatakse elektrootid ning elektrolüüsinõusse valatakse värske lahus. Tabeli andmetest joonestatakse polarisatsioonikõverad teljes-tikus E ja i ning graafik $\frac{1}{i}$ ja $\log i$, viimane konstantse E juures. Järgnevalt määratakse polarisatsiooni liik ja arvutatakse aktiveerimisenergia.

Töö nr. 2. Polarograafiline analüüs

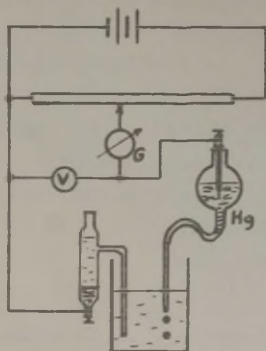
1. Tööülesanne.

Määrata polarograafilisel meetodil uuritava lahuse kvalitatiivne ja kvantitatiivne koostis.

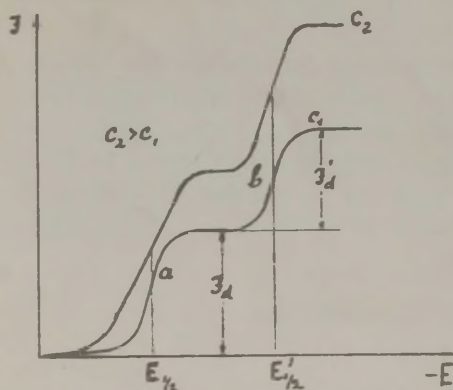
2. Polarograafiline meetod ja aparatuur.

Tšehhi teadlase J. Heyrovsky poolt väljatöötatud (1922. a.) klassikalise polarograafilise analüüsi meetod on

nüüdisajal laialdaselt kasutatav. Meetodi eeliseks on kõrge tundlikkus - 10^{-5} M (kasutades ostsillograafilist impulsspolarograafilist meetodit kuni 10^{-9} M), suur analüüsikiirus ning väikesed ainehulgad analüüsiks ($0,1 - 1,0 \text{ cm}^3$ uuritava lahust). Polarograafiliselt on võimalik määrata nii katoodiselt redutseeruvaid kui ka anoodiselt oksüdeeruvaid aineid. Polarograafilise meetodi puuduseks on suhteliselt suur viga (kuni 5 %).



Joon. 29. Polarograafi põhimõtteline skeem.



Joon. 30. Polarogrammid.

Analüüsi käigus saadakse joonisel 29 toodud elektrolüüsiseadme (polarograafi) abil polarisatsioonikõverad (polarogrammid) teljestikus $E - I$. Joonisel 30 on antud kahe erineva katiooni ja erineva kontsentratsiooniga lanuste polarogrammid.

Polariseeritava elektrootodi vastaselektrootodina kasutatakse mittepolariseeruvat elektrootodi - kalomelelektrootodi või suurepinnalist Hg-elektrootodi.

Kui katoodiks on Hg-tilkelektrootod (polariseeritav elektrootod), siis elektrootodidele rakendatud kogu pinge U muutus kasutatakse tilkelektroodi polariseerimiseks, kui samaaegselt fooni lisamisega vähendatakse lahuse elektriline takistus r tähtsusetult väikeseks,

$$U = E_a - E_k + Ir = \text{const} - E_k, \quad (3.22)$$

kus E_a - mittepolariseeruva elektroodi potentsiaal
($E_a = \text{const}$),

E_k - Hg-tilkelektroodi potentsiaal,

r - lahuse takistus.

Hg-tilkelektroodil katoodepolarograafias on rida eeliseid tahkete elektrodidega võrreldes, milliseid kasutatakse anodepolarograafias (näit. pöörlev Pt-elektrood):

1) pidevalt uuenev pind tilga moodustumisel, seega on välditud pinna saastumine,

2) vesiniku kõrge ülepinge tõttu Hg pinnal ei eraldu vesinik, seetõttu võib mõõta küllaltki kõrgetel katoodsetel potentsiaalidel,

3) difusioonivoolu vörrandid on suhteliselt lihtsad. Ilkoviči vörrandi (3.12) järgi on keskmine piiriline difusioonivool

$$\bar{I}_d = \beta \cdot c,$$

kus $\beta = \text{const}$.

Hg-tilkelektroodi puudused:

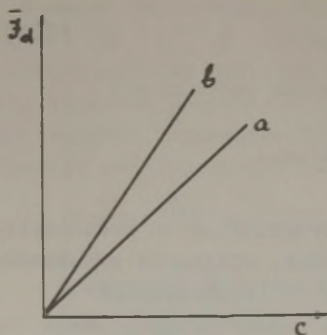
1) elektrood ei ole kasutatav anodepolarograafias Hg oksüdeerumise tõttu;

2) polarogrammil esineb tegelikult voolutugevuse perioodiline kõikumine seoses tilga moodustumise, kasvamise ja eemaldumisega kapillaari otsast (joonisel 30 on polarogramm joonistatud keskmiste voolutugevuste järgi).

Elavhõbedaga töötamisel tuleb rangelt täita vastavaid ohutustehnika nõudeid.

Tilkelektroodi potentsiaali E ja difusioonivoolu tugevuse $\bar{I}$ vaheline sõltuvus on antud vörrandiga (3.13).

Uuritava lahuse kvalitatiivset koostist on võimalik määrata igale ioonile omase kindla poollaine potentsiaali väärtuse järgi.



Joon. 31. Kaliibrimis-
graafik.

Kvantitatiivseks analüüsiks koostatakse iga iooni kohta eraldi kaliibrimiskõver (joon. 31) teljestikus: piiriline difusioonvool $\bar{I}_d$ ja iooni kontsentratsioon c .

a) Polarograafiline foon. Ioonide liikumine elektriväljas toimub mitte ainult difusiooni, vaid ka elektrivälja mõjul (ioonide migratsioon):

$$I = I_d + I_m, \text{ kus } I_m \text{ on migratsioonivool.}$$

See täiendav ioonide liikumine raskendab kvantitatiivse seose määramist polarograafilisel analüüsil. Seepärast on vaja vähendada ioonide migratsiooni, milleks lisatakse uuritavale lahusele indiferentset elektrolüüti, s. t. elektrolüüti, mille katioonid taanduvad tunduvalt negatiivsemal potentsiaalil, võrreldes uuritava katiooniga. Tavaliselt juurdelisatud elektrolüüdilahuse (fooni) kontsentratsioon ületab mitmekordselt uuritava iooni oma ning ühtlasi suurendab lahuse elektrijuhtivust ($I \cdot r$ väheneb), kuid ei sega polarograafilist protsessi.

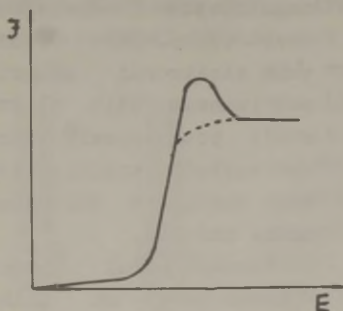
Fooni tähtsus ei piirdu mitte ainult migratsioonivoolu vähendamisega, vaid real juhtudel on fooni ülesandeks kompleksimoodustamine uuritava iooniga selle taanduspotentsiaali nihutamiseks, et oleks võimalik väga lähedaste pool-lainepotentsiaalidega ioonide samaaegne määramine.

Mõningatel juhtudel on fooni ülesandeks säilitada kindlat pH-d (fooniks kasutatakse siis puhverlahuseid).

Fooni koostis valitakse uuritava lahuse koostisest

sõltuvalt, fooni elektrolüüt ei tohi uuritavate ionidega moodustada sadet ega keemiliselt reageerida (välja arvatud kompleksimoodustamine).

b) Polarograafilised maksimumid. Polarograafilistel kõveratel (polarogrammidel) esinevad sageli voolutugevuse



Joon. 32. Polarograafiline maksimum.

maksimumid (joon. 32). Voolutugevus muutub suuremaks oma piirväärtusest ning alles edasisel elektroodi polariseerimisel saavutab voolutugevus piirväärtuse. See nähtus, nn. polarograafiliste maksimumide tekkimine, on tingitud mitmetest põhjustest ning esineb nii Hg-tilkelektroodi (I ja II liiki maksimumid) kui ka tahke elektroodi juures (III ja IV liiki

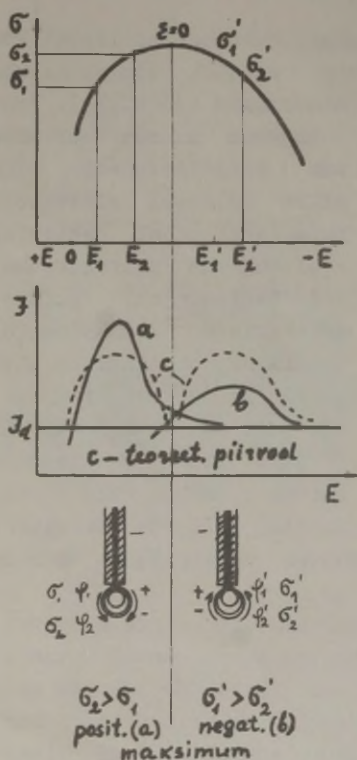
maksimumid). Maksimumide tekkepõhjusi on selgitanud Frumkin ja Krjukova.

Elektriväljas asuva Hg-tilkelektroodi pinna potentsiaali määrab voolutihedus (laengutihedus) antud pinnal. Elektroodi läbinud voolutugevus ei jaotu ühtlaselt kogu pinna ulatuses (üheks põhjuseks on tilga erinevate pinnaosade erinev liikumise kiirus lahuse suhtes). Seega elektroodi erinevatel pinnaosadel on laengutihedus ning potentsiaalid erinevad. On teada, et Hg pindpinevus sõltub pinna potentsiaalist, seega ka pindpinevus on eri pinnaosadel erinev, mis põhjustab Hg liikumise väiksema pindpinevusega kohast suurema pindpinevusega pinnaossa. Hg pindmine liikumine tõmbab enesega kaasa elektrolüüdilahust, põhjustades täiendava segamise, mistõttu suureneb elektroodil reageeriva aine hulk ning voolutugevus ületab piirväärtuse.

Joonisel 33 on toodud Hg elektrokapillaarkõver (sõltuvus Hg pindpinevuse ϕ ja elektroodi potentsiaali E vahel). Sõltuvus on väljendatud Lippmanni võrrandiga:

$$\frac{d\sigma}{d\xi} = -\xi, \quad (3.23)$$

kus ξ - laengu pindtihedus.



Joon. 33. I liiki maksimumide tekkimine.

elektroodi pinnal võrdne nulliga ja difusioonivoolu tugevus langeb. Elavhõbeda liikumine ülalt alla (elektrokapillaarkõvera positiivses osas) on soodustatud raskusjõu tõttu, seepärast saadud positiivne maksimum on praktiliselt suurem negatiivsest. Tavaliselt esineb polarogrammidel negatiivne maksimum. Ebahütlane voolujaotus pinnal on seda suurem, mida väiksem on elektrolüüdilahuse elektrijuhtivus.

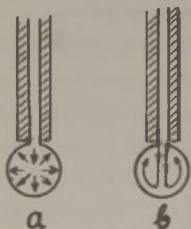
Hg-tilkelektroodi kaototsel polariseerimisel tilga alumine osa polariseerub tugevamini, ta on negatiivsem ülejäänud osast (joon. 33). Olenevalt elektroodi polariseerimisest võib elektroodi potentsiaali väärtus sattuda kapillaarkõvera vasakusse või paremasse harusse.

Vasakul harul (positiivsem haru) on tilkelektroodi ülemisel osal (positiivsemal pinnaosal) pindpinevus väiksem kui alumisel osal ning elavhõbeda liikumine toimub ülalt alla. Paremal harul (negatiivsem haru) on pindpinevuste erinevus vastupidine ja elavhõbe liigub alt üles (joon.33).

Elavhõbeda null-laengupunktis ($\xi = 0$) on pindpinevuse gradient

Suurendades elektrolüüdi elektrijuhtivust fooni lisamisega, vähenevad polarograafilised maksimumid. Maksimumi vähendamiseks lisatakse ka pindaktiivset ainet, mis elektroodi pinnal adsorbeerudes vähendab pindpinevuse gradienti ja seega ka elavhõbeda liikumist piki pinda.

II liiki maksimumide tekkimise põhjus on seotud elavhõbeda voolamisega kapillaarist ja tilga kasvamisega. Aeglasel voolamisel tilk kasvab radiaalselt (joon. 34a), kiirel voolamisel elavhõbeda juga tilgas liigub kuni tilga põhjani ja sealt edasi tangentsiaalselt mööda pindkihti (joon. 34b). Viimane liikumine põhjustab lahuse täiendava segamise ja voolutugevuse kasvu. II liiki maksimumi teooriast selgub, et lahuse elektrijuhtivuse suurendamine (fooni kontsentratsiooni tõstmine) suurendab elavhõbeda tangentsiaalselt liikumist ja ka maksimumi (vastupidiselt I liiki maksimumile).



Joon. 34. Elavhõbetilkelektroodi moodustumine.

Arvesse võttes elektrolüüdi kontsentratsiooni mõju maksimumide suurusele, on vajalik fooni optimaalne kontsentratsioon.

Nii I kui ka II liiki maksimumide tekkimist vähendab pindaktiivse aine lisamine uuritavale lahusele. Ka siin on vajalik optimaalne pindaktiivse aine kontsentratsioon. Liiga suure kontsentratsiooni puhul maksimume tekitav mõju väheneb ning polarogrammide lainete kuju muutub keeruliseks.

Maksimume põhjustab ka lahuses leiduv hapnik, mis taandub Hg-tilkelektroodil (nn. hapnikulaine). Hapniku kõrvaldamiseks juhitakse lahusesse inertgaasi (H_2 , N_2 jne.) ning mõõtmise viiakse läbi inertgaasi atmosfääris. Happelistes lahustes võib kasutada ka süsinikdioksiidi hapniku väljatõrjumiseks.

Leelistes ja neutraalsetes lahustes seob lahustunud hapniku kiiresti Na_2SO_3 .

c) Cu^{2+} , Cd^{2+} ja Zn^{2+} ioone sisalduva lahuse polarograafilise analüüsi.

Tavaliste keemiliste meetodite kasutamine nimetatud ioonide määramisel on küllaltki töömahukas.

Polarograafilisel meetodil on aga see ülesanne kergesti lahendatav nii kvalitatiivses kui ka kvantitatiivses osas. Vask, kaadmium ja tsink moodustavad ammoniakaalse fooniga vastavaid kompleksioone. Seetõttu uuritavas lahuses esinevate kompleksioonide poollainepotentsiaalid on küllaltki erinevad ja kergesti polarogrammil määratavad.

Poollainepotentsiaalid küllastatud kalomelelektroodi suhtes on

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	-	0,240 V,
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	-	0,500 V,
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	-	0,810 V,
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	-	1,360 V.

Cu^{2+} -iooni redutseerumine ammoniakaalses keskkonnas toimub kahes astmes ning seepärast polarogrammil esineb kaks lainet.

Töövahendid:

- 1) mõõtekolb 50 cm^3 - 5 tk.,
- 2) poolmikrobürett etalonlahuse mõõtmiseks,
- 3) etalonlahus ($0,1 \text{ M Cu}^{2+}$, Cd^{2+} ja Zn^{2+}),
- 4) fooni lahus ($1,0 \text{ M NH}_4\text{OH}$ + $1,0 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ vahekorras 1 : 1),
- 5) Na_2SO_3 ,
- 6) želatiinilahus (0,1 - 0,5 %),
- 7) polarograaf.

3. Töö käik.

Kaliibrimiskõvera saamiseks võetakse fooni lahusega loputatud mõõtekolbidesse 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 ja 5,0 cm^3 etalonlahust. Kolvid täidetakse fooni lahusega kuni kriipsuni ja lisatakse igasse kolbi 1,0 g Na_2SO_3 (kui veevaba, siis 0,75 g). Polarograaf viiakse töökorda ja umbes 10 minuti

möödumisel peale Na_2SO_3 lisamist alustatakse kõige suurema kontsentratsiooniga lahusega. Uuritava lahusega loputatud elektrolüüsiosusse valatakse $10 - 20 \text{ cm}^3$ uuritavat lahust ning lisatakse mõned tilgad želatiinilahust. Elavhõbeda tilkumise kiirus reguleeritakse $10 - 20$ tilka minutis. Järgnevalt valitakse sobiv polarograafi tundlikkus, et Zn^{2+} -iooni piirvoolu väärtus oleks galvanomeetri skaala lõpuosas. Polarogrammi saamiseks märgitakse voolutugevuse väärtused (galvanomeetri lugemid) iga 20 mV pinge väärtuse järel.

Polarograafi tundlikkust mitte muutes mõõdetakse analoogiliselt ülejäänud lahuste vastavad suurused (pinge ja voolutugevus). Saadud andmetest koostatakse polarogrammid, kus märgitakse poollaine potentsiaali ja difusioonivoolu väärtused igaiooni kohta. Järgnevalt koostatakse kaliibrimisgraafik teljestikusiooni kontsentratsioon ja difusioonivoolu piirväärtus.

Antud kontroll-lahusele lisatakse fooni lahust kuni määrgini, lisatakse Na_2SO_3 ning 10 minuti möödudes võetakse polarogramm. Saadud polarogrammi ja kaliibrimisgraafikute abil määratakse lahuses olevad ioonid ja nende kontsentratsioon.

Peale töö lõpetamist klaaskapillaar loputatakse destilleeritud veega ja asetatakse otsaga destilleeritud vette, kusjuures Hg tagavara-anum asetatakse sellisele kõrgusele, et elavhõbe ei väljuks kapillaari otsast, ning suletakse kraan.

Töö nr. 3. Hapniku kontsentratsiooni muutumise kineetika amperomeetiline uurimine

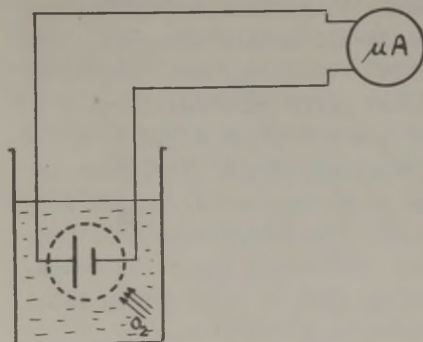
1. Tööülesanne.

a) Mõõta etteantud pH-ga puhverlahuses hüdrokinooni oksüdeerimiseks kulunud hapniku hulk ajaühikus, arvutada protsessi kiiruskonstant ja määrata protsessi järk.

b) Määrata läbimisprotsessi aktiveerimisenergia hapniku läbiminekul membraanist.

1. Teoreetilised alused.

Hapniku kontsentratsiooni määramiseks kasutatakse elektrokeemilist hapnikuanalüsaatorit, mis koosneb mõõte-

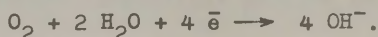


elemendist ja voolu registreerivast elektrilisest mõõteriistast (joon. 35). Hapniku mõõteelement - galvaanielement - töötab sisemise polarisatsiooni põhimõttel, kus katoodiks on hapnikelektrood ja anoodiks mingi mitteinertne metallelektrood (näit. Cd-elektrood). Mõõteelemendis kasutatakse elektrolüüdina KOH vesilahust. Mõõteelement on eraldatud

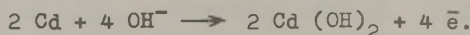
Joon. 35. O_2 mõõturi skeem.

ümbritsevast keskkonnast õhukese polümeerse membraaniga (killega), mis laseb läbi hapnikku, kuid takistab võõrainete sattumist katoodile ja tagab elemendi sisemuses elektrolüüdi kontsentratsiooni püsivuse.

Katood mõõteelemendis on nn. indikaatorelektroodiks, millel toimub elektrokeemiline hapniku redutseerumine:



Anoodil toimub Cd oksüdatsioon:



Arvestades, et indikaatorelektrood töötab hapniku difusiooni piirilisel režiimil, siis elemendi väljundvoolu tugevus sõltub hapniku kontsentratsioonist

$$I_d = zFS P_m \frac{1}{l} .kc , \quad (3.24)$$

kus z - protsessis osalevate elektronide arv,

S - katoodi pindala,

P_m - kile läbilaskvuskoeffitsient,
 l - kile paksus,
 k - võrdetegur,
 c - hapniku kontsentratsioon lahuses.

Kile läbilaskvus

$$P_m = P_m^0 \cdot e^{-\frac{A}{RT}}, \quad (3.25)$$

kus P_m^0 - kile standardne läbilaskvuskoeffitsient,
 A - aktiveerimisenergia hapniku läbiminekul kilest.

Asendades P_m väärtuse võrrandisse (3.24) ning tulemuse logaritmitamisel

$$\log I_d = -\frac{A}{2,3 R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}. \quad (3.26)$$

Saadud võrrandi graafiliseks vasteks on sirge, mille tõusunurga tangensi väärtusest on lihtne arvutada aktiveerimisenergia hapniku läbiminekul kilest.

3. Töö käik.

a) Hüdrokinooni oksüdeerimiskiiruse kineetika uurimiseks küllastatakse hapnikuga konstantsel temperatuuril hapnikumõõturiga rakestatud suletud nõus kindla pH-ga puhverlahus õhu läbijuhtimise teel. Mõõture konstantse väljundvoolu saabumisel lõpetatakse õhu läbijuhtimine ning lisatakse etteantud hulk hüdrokinooni. Magnetsegaja töötamisel jälgitakse hapniku tarbimist hüdrokinooni oksüdeerimisel mõõture näidu järgi kindlate ajavahemike (näit. 2 - 3 min.) järel. Hapniku kontsentratsiooni vähenemisel võib ajavahemikke pidevalt suurendada. Mõõture väljundvoolu ja hapniku kontsentratsiooni seos on toodud vastavatel nomogrammidel, juhul kui mõõture skaala ei ole hapnikusisalduse järgi kallibritud.

Mõõtmistulemused märgitakse tabelisse:

$t^{\circ} = 0^{\circ}\text{C}$		
$\Delta_{\text{eg}} t$	Väljundvoolu tugevus I_d [mA]	O_2 konts. c

Kiiruskonstandid arvutatakse I ja II järku reaktsioonide vastavate võrrandite järgi ja määratakse tulemuste põhjal hapniku tarbimise järk.

Järk määratakse $c - t$, $\ln c - t$ ja $\frac{1}{c} - t$ graafikute alusel. Järgnevalt arvutatakse ja leitakse ka graafikult ($c - t$) protsessi poolestusaeg (vt. V. Past, J. Raudsepp "Keemiline termodünaamika ja kineetika", Tartu, 1977, lk. 60 - 63).

b) Eespool nimetatud aktiveerimisenergia määramiseks küllastatakse hapnikuga erinevatel temperatuuridel (näit. 10, 15, 20, 25 ja 30 $^{\circ}\text{C}$) destilleeritud vesi õhu läbijuhtimise teel.

Mõõtmistulemused märgitakse tabelisse:

$t^{\circ}\text{C}$	T	$\frac{1}{T}$	I_d	$\log I_d$

Tabeli andmetest joonestatakse graafik teljestikus $\log I_d - \frac{1}{T}$ ja määratakse läbiva hapniku aktiveerimisenergia ning arvutatakse suhteline viga.

Töö nr. 4. Vesiniku ülepinge mõõtmine

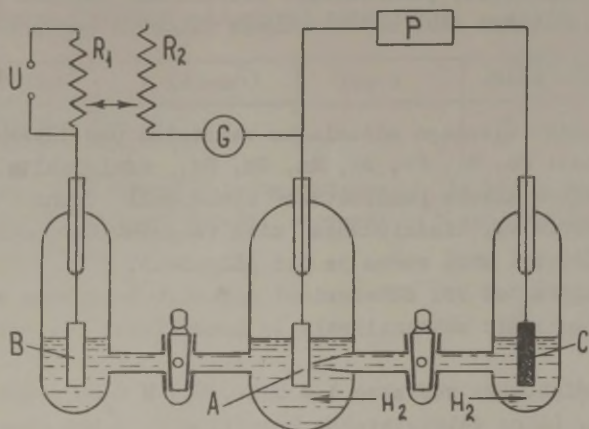
1. Tööülesanne.

Mõõta vesiniku eraldumise protsessi ülepinge mitmesugustel voolutihedustel.

2. Mõõtmise meetoodika.

Vesiniku ülepinge mõõtmiseks tuleb antud metallist elektroodi kindlal voolutugevusel katoodselt polariseerida ja mõõta selle elektroodi potentsiaal võrdluselektroodi suhtes. Kui võrdluselektroodiks on valitud uuritavas lahuses

olev tasakaaluline vesinikelektrood, siis saadakse mõõtmisel otseselt vesiniku ülepinge väärtused. Teiste võrdluselektroodide korral tuleb ülepinge määramisel teha vajalikud ümberarvutused.



Joon. 36. Vesiniku eraldumise ülepinge eksperimentaalse määramise skeem.

Joonisel 36 on kujutatud vesiniku ülepinge mõõtmise seadme skeem. Uuritavat elektroodi A polariseeritakse katoodsest alalisvoolu-allika U abil. Voolutugevust ahelas mõõdetakse milliampermeetriga G ja reguleeritakse kõrgoomiliste reostaatidega R_1 ja R_2 . Polariseerimise abielektroodiks B on platinast traatelektrood. Uuritava elektroodi potentsiaali mõõdetakse võrdluselektroodina kasutatava vesinikelektroodi C suhtes, mis kujutab endast platineeritud platinalelektroodi vesinikuga küllastatud lahuses. Potentsiaali määramine toimub kõrgoomilise potentsiomeetri P abil, mille juurde kuuluvad abiseadmetena galvanomeeter, vooluallikas ja normaalelement.

Uuritav elektrood on võrdluselektroodist ja polariseerimise abielektroodist eraldatud kraanidega, mis jäävad ko-

gu mõõtmise ajaks suletuks (elektrolüüdilahusega niisutatud kraani takistus on $10^3 - 10^4$ oomi).

Katoodi ja võrdluselektroodi ruum on välisatmosfäärist eraldatud vesilukkudega ja varustatud torudega vesiniku sissejuhtimiseks. Lahusesse juhitud vesinik saadakse elektrolüütiliselt, puhastatakse täiendavalt hapniku jälgedest ja juhitakse läbi mõõtelahusega täidetud pesupudeli.

3. Töö käik.

Vesiniku ülepinge mõõtmiseks valitakse üks järgmistest metallidest: Fe, Ni, Pb, Bi, Sn, Zn, Cd, amalgaamitud Cu. Enne mõõtmise algust puhastatakse elektroodi pind peene liivapaberiga või klaasipuruga ning vabastatakse etanooli ja dietüüleetri abil rasva ja õli jälgedest.

Amalgaamitud või sulatamisel silendatud pinnaga elektroodi täiendavalt mehaaniliselt ja keemiliselt ei puhastata.

Mõõtelahuseks võetakse 1 M HCl-, 0,5 M H_2SO_4 - või 1 M KOH-lahus. Lahus valmistatakse keemiliselt puhta reaktiivihahustamisel kahekordselt destilleeritud vees.

Enne mõõtmist tuleb elektrolüüsirakk korralikult pesta kroomseguga või kontsentreeritud H_2SO_4 - ja HNO_3 -ga, põhjalikult loputada voolava kraaniveega ja lõpuks loputada bi destillaadiga. Edasi täidetakse elektrolüüsino kõik osad ja ühendustorud mõõtelahusega, kinnitatakse elektrolüüsirakk statiivi külge ning viiakse lahusesse anood ja võrdluselektrood. Katoodi- ja võrdluselektroodi-anumatest hakatakse läbi juhtima vesinikku. Pärast 0,5 - 1-tunnist vesiniku läbijuhtimist viiakse lahusesse plaatinatraadi külge kinnitatud ja vastavalt ettevalmistatud uuritav elektrood. Uuritava elektroodi lahusesse viimine peab toimuma voolu all, et takistada metalli oksüdeerumist või passiveerumist. Katoodi polariseeritakse voolutugevusel umbes 10 mA vesiniku läbijuhtimisega ca 30 min. vältel. Pärast seda võidakse asuda vesiniku ülepinge mõõtmisele.

Ülepinge määratakse järgmistel voolutugevustel: 50, 20, 10, 5, 2, 1, 0,5, 0,2, 0,1, 0,05, 0,02 ja 0,01 mA. Algul

mõõdetakse ülepinge voolutugevuste vähenemise suunas alates suurtelt voolutugevustelt. Seejärel määratakse ülepinge väärtused voolutugevuse suurenemise suunas. Voolutiheduse arvutamiseks on tarvis teada elektroodi pindala, mis määratakse pärast katset.

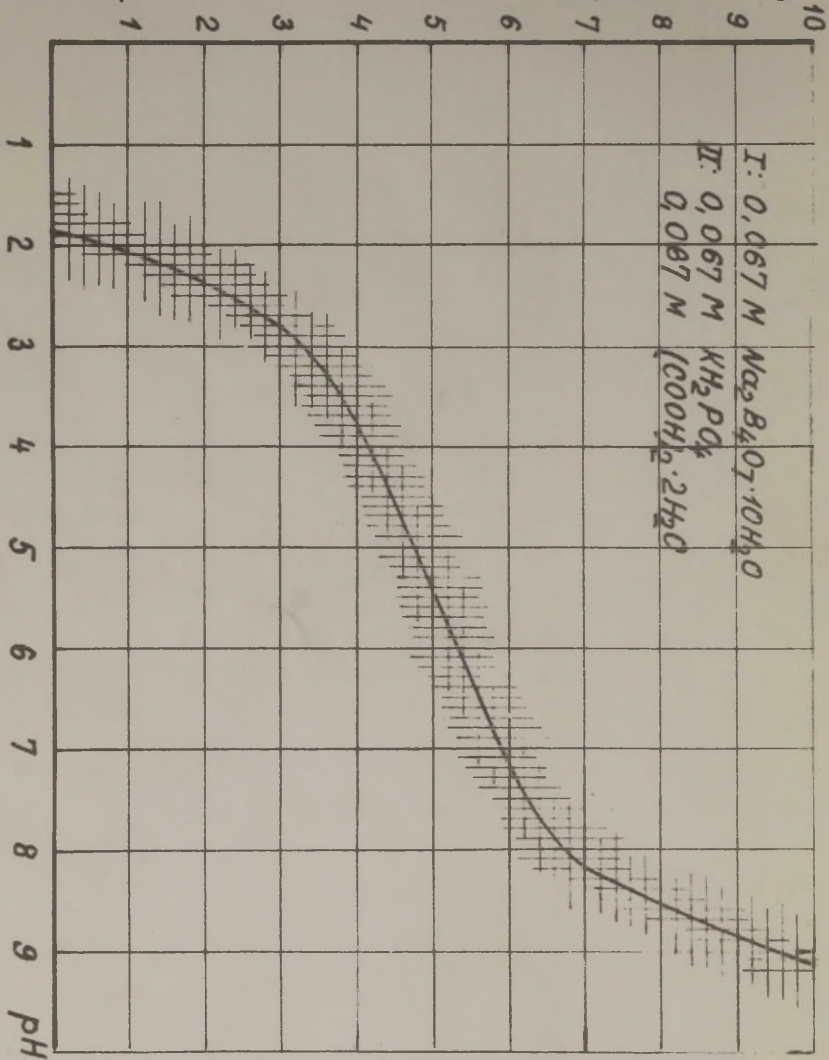
Mõõtmistulemused esitatakse tabelina:

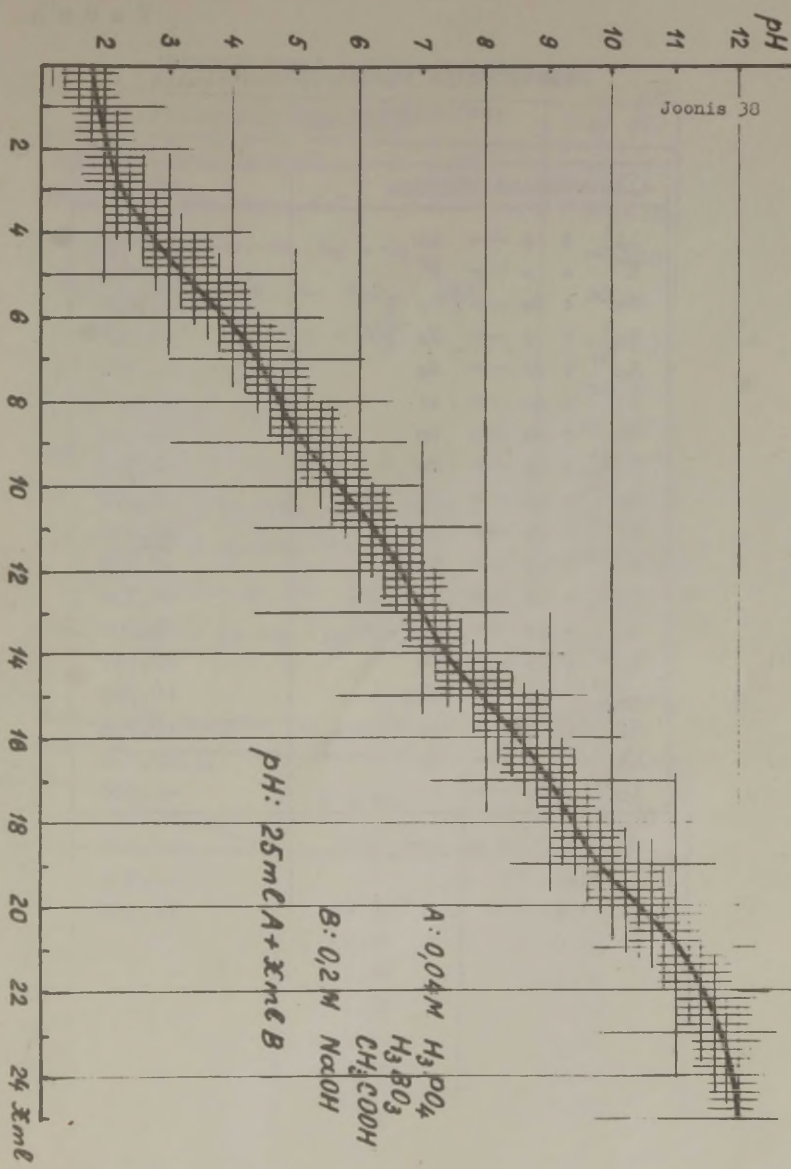
I (A)	i (A/cm ²)	log i	η (V)

Tabeli andmete põhjal koostatakse η ja log i graafik. Graafikult määratakse Tafeli võrrandi (3.19) konstantide a ja b väärtused.

L i s a d

I komponendi hulk (ml) 10 ml puhversegus





Elektroodide standardpotentsiaale
vesilahustes (25 °C)

Elektroodireaktsioon	E° (V)
$\text{Li}^{+} + e \longrightarrow \text{Li}$	-3,035
$\text{K}^{+} + e \longrightarrow \text{K}^{+}$	-2,925
$\text{Ca}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Ca}$	-2,870
$\text{Na}^{+} + e \longrightarrow \text{Na}$	-2,714
$\text{Mg}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Mg}$	-2,370
$\text{Al}^{3+} + 3e \longrightarrow \text{Al}$	-1,660
$\text{Zn}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Zn}$	-0,763
$\text{Fe}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Fe}$	-0,440
$\text{Cd}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Cd}$	-0,402
$\text{Ni}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Ni}$	-0,250
$\text{Sn}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Sn}$	-0,136
$\text{Pb}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Pb}$	-0,126
$2\text{H}^{+} + 2e \longrightarrow \text{H}_2$	0,000
$\text{Cu}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Cu}$	+0,337
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \longrightarrow 2\text{Hg}$	+0,789
$\text{Ag}^{+} + e \longrightarrow \text{Ag}$	+0,799
$\text{Hg}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Hg}$	+0,854
$\text{Au}^{3+} + 3e \longrightarrow \text{Au}$	+1,500
$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4e \longrightarrow 4\text{OH}^{-}$	+0,401
$\text{I}_2 + 2e \longrightarrow 2\text{I}^{-}$	+0,536
$\text{Cl}_2 + 2e \longrightarrow 2\text{Cl}^{-}$	+1,358

Standardseid redokspotentsiaale

Elektroodireaktsioon	E° (V)
$\text{AgI} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,152
$\text{AgBr} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,071
$1/2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Hg} + \text{Cl}^-$	+0,268
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,54
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e \rightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+0,615
$\text{MnO}_4^- + e \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0,66
$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,77
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,95
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,36
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51

Metallide sadestumise poollaine potentsiaale

Rea- geeriv ioon	Foon	1 M KCl	1 M $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$
Cu^{2+}		-	-0,02
Cu^+		-0,22	-0,58
Cd^{2+}		-0,64	-0,85
Co^{2+}		-1,24	-1,36
Zn^{2+}		-1,05	-1,38
Ni^{2+}		-1,1	-1,14
Mn^{2+}		-1,54	-1,67
Cr^{3+}		-1,6	-1,74

S i s u k o r d

1.	Galvaanielemendi elektromotoorjõud.....	3
1.1.	Elektromotoorjõu tekkimine.....	3
1.2.	Galvaanielemendi termodünaamika.....	6
1.3.	Kontsentratsioonielelemendid.....	8
1.4.	Elektromotoorjõudude mõõtmine.....	11
1.5.	Keemilised vooluallikad. Akumulaatorid ja galvaanielemendid.....	16
Töö nr. 1.	Galvaanielemendi elektromotoorjõu ja selle temperatuurikoefitsiendi määramine ning termodünaamiliste suuruste arvutamine.....	19
✓ Töö nr. 2.	Elektrolüüdi aktiivsuskoeffitsientide määramine elektromotoorjõu mõtmise teel.....	21
Töö nr. 3.	Kontsentratsioonielementide uurimine.....	24
✓ Töö nr. 4.	Rasklahustuva soola lahustuvuskorrutise määramine elektromotoorjõu mõtmise teel.....	27
2.	Potentsiomeetria.....	29
2.1.	Elektroodipotentsiaali mõiste.....	29
2.2.	Elektroodide liigitamine.....	31
2.3.	pH potentsiomeetiline määramine. Ioonselektiivsed elektroodid.....	35
2.4.	Elektroodipotentsiaalide määramine.....	40
Töö nr. 1.	pH kolorimeetiline määramine.....	42
Töö nr. 2.	pH potentsiomeetiline määramine.....	43
Töö nr. 3.	pH määramine klaaselektroodiga.....	45
✓ Töö nr. 4.	Potentsiomeetiline tiitrimine.....	49
Töö nr. 5.	Redokssüsteemi standardpotentsiaali määramine potentsiomeetrilise tiitrimise meetodil..	57
3.	Elektroodiprotsesside kineetika.....	59
3.1.	Elektrokeemiliste protsesside üldiseloostus.....	59
3.2.	Elektroodiprotsesside difusioonikineetika.....	62
3.3.	Elektrokeemiline kineetika.....	67
Töö nr. 1.	Elektrokeemiliste reaktsioonide uurimine polarisatsioonikõverate mõtmisel.....	71
Töö nr. 2.	Polarograafiline analüüs.....	75
Töö nr. 3.	Hapniku kontsentratsiooni muutumise kineetika amperomeetiline uurimine.....	83
Töö nr. 4.	Vesiniku ülepinge mõõtmine.....	86
Lisad.....		90