

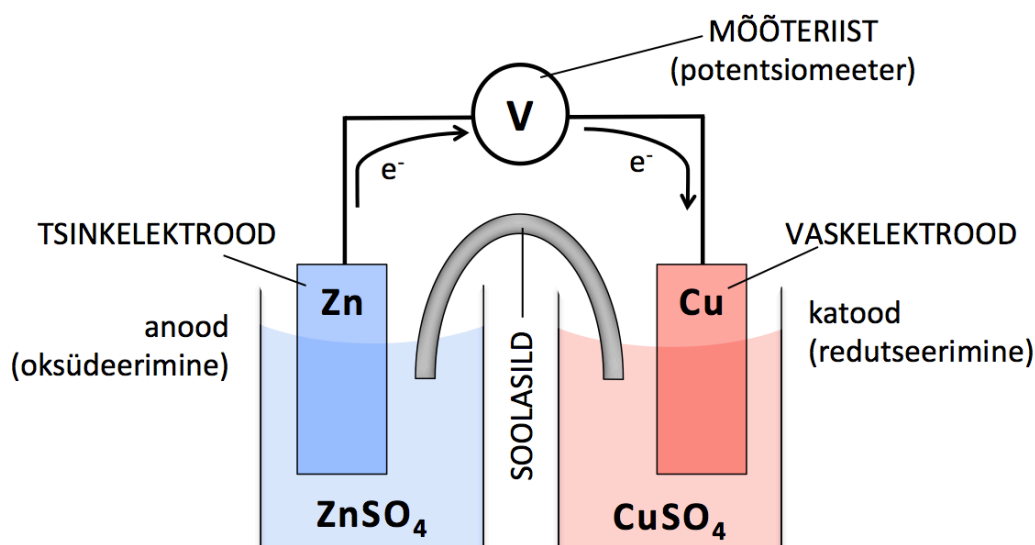
Potentsiomeetria

31.08.15

<http://tera.chem.ut.ee/~koit/arstpr/pot.pdf>

1 Elektrokeemilised meetodid

Potentsiomeetria on üks elektrokeemilistest analüüsimeetoditest. Elektrokeemia on keemia osa, mis kasutab ainete uurimiseks ära nende elektrilisi omadusi. Laetud osakeste tekitatud elektrivoolu (ühik amper, A) ja potentsiaali ehk pinge (ühik volt, V) uurimiseks on vaja tekitada vooluring. Sellise süsteemi näiteks on galvaanielement ehk elektrokeemiline rakk (joonis 1).



Joonis 1. Elektrokeemiline rakk (galvaanielement).

Elektrokeemiline rakk kujutab endast kahest lahusest koosnevat süsteemi, mis on omavahel elektrodide ja soolasilla abil ühendatud nii, et saaks tekkida vooluring. Antud juhul on tegemist $ZnSO_4$ ja $CuSO_4$ vesilahustega ning nendesse vastavalt sukeldatud Zn ja Cu metallektroodidega. Elektrodid on omavahel ühendatud ühest küljest juhtmete kaudu läbi voltmeetri ja teisest küljest lahustevahelise soolasilla kaudu, moodustades selliselt vooluringi. Soolasild kujutab endast klaastoru, mis on täidetud küllastatud soola lahusega (näiteks KCl küllastatud vesilahus). Soolasild on otstest suletud poorsete plaatidega, mille tõttu ei saa anumates ja soolasillas olevad lahused omavahel seguneda, kuid on võimalised laenguid üle kandma.

Joonisel 1 kujutatud elektrokeemilises rakus toimub 3 laengute ülekandmise protsessi:

1. Elektrodides ja juhtmetes liiguvad elektronid tsinkelektroodilt vaskelektroodile.
2. Lahustes toimub ionide liikumine:
 - a. Vasakpoolses anumates liiguvad tsiingi ioonid elektrodist eemale ja sulfaatioonid elektroodi poole.
 - b. Parempoolses anumates liiguvad vase ioonid elektroodi poole ja anioonid sellest eemale.
 - c. Soolasillas positiivsed ioonid liiguvad paremale ja negatiivsed vasakule.
3. Elektrodide pinnal toimub elektronide ülekandmine ioonidele ja vastupidi:
 - a. Tsinkelektrood lahustub: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
 - b. Vask sadestub elektroodi pinnale: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \downarrow$

Nimetatud kolm protsessi on olulised osad vooluringist ja nende tulemusena saab võimalikuks elektrivoolu teke.

Kuna elektroodil tekkinud potentsiaal sõltub lahuses olevatest ionidest ja nende ionide kontsentratsioonist, siis on sellist süsteemi võimalik kasutada ionide tuvastamiseks ja nende kontsentratsiooni määramiseks. Elektroodi potentsiaali sõltuvust ionide kontsentratsioonist lahuses kirjeldab matemaatiliselt Nernsti võrrand (valem 1).

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln a \quad (1)$$

E - elektroodi potentsiaal,

E_0 - elektroodi standardpotentsiaal,

R - universaalne gaasikonstant (8.314 J/(K·mol)),

F - Faraday konstant (96485 C/mol),

T - temperatuur kelvinites,

n - määratavaiooni laengu absoluutväärtus või reaktsioonis osalevate elektronide arv ning

a - potentsiaali määravaiooni aktiivsus. Iooni aktiivsus a on seotud iooni kontsentratsiooniga ning lahustes, mille kontsentratsioon on alla 0,1 mol/l, võib iooni aktiivsuse ja kontsentratsiooni väärtused võrdselt lugeda. Seega sõltub elektroodi potentsiaal E logaritmilisel kujul iooni aktiivsusest (kontsentratsioonist) lahuses.

2 Potentsiomeetria

Potentsiomeetria põhineb elektrodisüsteemi (nt elektrokeemilise raku) potentsiaali mõõtmisel.

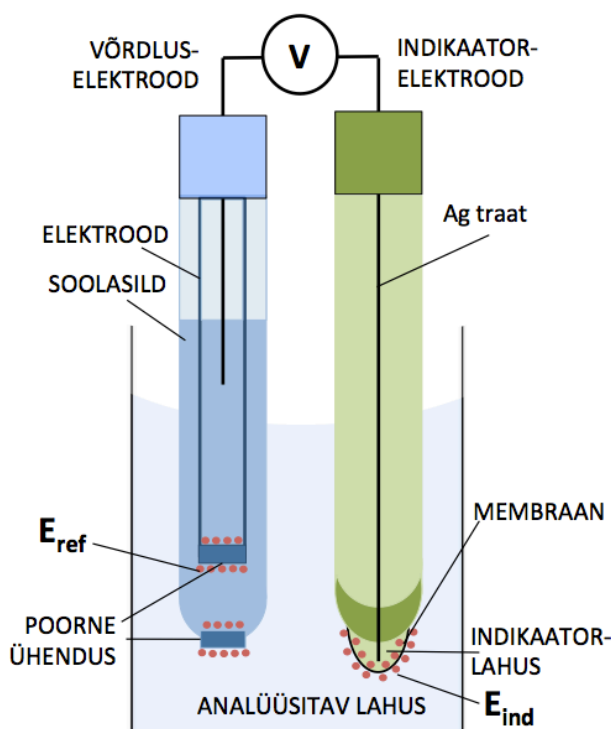
Potentsiomeetria korral koosneb elektrokeemiline rakk kahest elektroodist, potentsiomeetrist ja uuritavast lahusest (joonis 2). Elektroode nimetatakse **võrdluselektroodiks** ja **indikaatorelektroodiks**.

Võrdluselektrood on selline elektrod, mille potentsiaal a ei sõltu uuritavate (ega muude) lahuses olevate ionide kontsentratsioonist; b) ei sõltu olulisel määral temperatuurist.

Indikaatorelektroodi potentsiaal sõltub peamiselt ainult uuritavate ionide (antud näites vesinikioonide) kontsentratsioonist.

Potentsiomeetrilised mõõtmised võimaldavad selektiivselt määrata mingi kindla iooni kontsentratsiooni teiste ainete juuresolekul. Joonisel 2 kujutatud süsteem on mõeldud vesinikioonide kontsentratsiooni mõõtmiseks lahuses.

Kujutatud süsteemis toimuvad mõõtmised kalomelektroodi suhtes, st. kalomelektrood on võrdluselektroodiks. Indikaatorelektroodiks on antud juhul vesinikioonide suhtes tundlik klaaselektrood.



Joonis 2. Potentsiomeetiline mõõtesüsteem (pH määramiseks).

3 Nernsti võrrandi lihtsustus ioonselektiivsete elektrodide korral

Potentsiaalide paljususe tõttu potentsiomeetrilises mõõtesüsteemis kasutatakse praktikas Nernsti võrrandit valemiga 2 kirjeldatud kuju (võrdle valemiga 1):

$$E_{cell} = K \pm \frac{0.059}{n} \log c \quad (2)$$

E_{cell} - süsteemi potentsiaal,

c - määratavate ionide kontsentratsioon (aktiivsuse asendamine kontsentratsiooniga on lubatud vaid lahjade lahuste korral),

K - sisaldab kõiki ülejäänud potentsiaale mõõtesüsteemis (sh võrdluselektroodi potentsiaal),

Konstant 0,059 V sisaldab valemis 1 esinevaid konstante ja toatemperatuuri $T = 298$ K.

Võrrandis esinev märk sõltub uuritavaiooni laengust: kui tegemist on katiooniga, on märk võrrandis pluss, aniooni korral miinus.

4 Lahuste happelisus ja pH

4.1 Happelisuus

Lahuse happelisus iseloomustab selle vesinikioonide hulka: mida rohkem vesinikioone, seda happelisem lahus. Happe lisamine lahusele suurendab selle vesinikioonide kontsentratsiooni, seega ka happelisust. Aluse (hüdrosiidi, leelise) lisamine vähendab vesinikioonide hulka lahuses.

Vesi autoprotolüüsib ehk laguneb iseeneslikult ionideks: vesinik- ja hüdrosiidioonideks. Seda protsessi kirjeldab vee autoprotolüüsi võrrand:



Reaktsioon 3 on tasakaaluline. See tähendab, et happe lisamisel suureneb vesinikioonide kontsentratsioon ning üks osa hüdrosiidioone reageerib vesinikioonidega moodustades vee. Sel viisil väheneb hüdrosiidioonide hulk lahuses.

Vastupidisel juhul, kui lisatakse alust, suureneb hüdrosiidioonide kontsentratsioon ja väheneb vesinikioonide kontsentratsioon (seega ka lahuse happelisus).

Tasakaaluolekut, milleni kulgeb reaktsioon 3 väljendatakse vee autoprotolüüsikonstandiga vastavalt valemile 4.

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (4)$$

Valem 4 kehtib lahjade lahuste korral toatemperatuuril. See valem näitab ilmekalt, et vesinikioonide kontsentratsiooni suurenedes väheneb hüdrosiidioonide kontsentratsioon ja vastupidi.

4.2 pH skaala

Lahuste happelisuse iseloomustamiseks on kasutusele võetud ühikuta suurus pH, mis on defineeritud kui negatiivne logaritm vesinikioonide kontsentratsioonist (aktiivsusest) (valem 5). Valemist järeldub, et mida kõrgem on vesinikioonide kontsentratsioon, seda madalam on lahuse pH.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (5)$$

Puhta vee vesinikioonid on kõik pärit vee autoprotolüüsist 3. Kuna teisi vesinik- või hüdrosiidioonide allikaid ei ole, siis on vesinik- ja hüdrosiidioonide kontsentratsioonid võrdsed, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$. Valem 4 võimaldab nüüd leida vesinikioonide kontsentratsiooni puhtas vees:

$$[H^+] = \sqrt{[H^+]^2} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \quad (6)$$

Teades nüüd vesinikioonide kontsentratsiooni, saab valem 7 abil leida puhta vee pH.

$$pH = -\log 10^{-7} = 7 \quad (7)$$

Puhta vee pH on seega 7. Aga kui vette on lisatud natuke hapet, näiteks 0,01 M soolhapet (HCl), siis on selle lahuse pH:

$$pH = -\log 0,01 = 2 \quad (8)$$

Selleks, et leida pH-d lahuses, millele on lisatud alust, tuleb kasutada valemeid 4 ja 5. Näiteks 0,01 M NaOH lahuse korral leiame esmalt vesinikioonide kontsentratsiooni ja seejärel pH:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{0,01} = 10^{-12}$$

$$pH = -\log 10^{-12} = 12 \quad (7)$$

Potentsiomeetria praktilise tööna on praktikumis ette nähtud töö: “Antatsiidi ja mõnede toiduainete mõju maomahla happelisusele. pH potentsiomeetriline määramine.”.

5 Potentsiomeetria loengu ülesanded

1. Võrrelda omavahel indikaator- ja võrdluselektroode. Mis on neil ühist ja mis erinevat?
2. Arvuta vesinik- ja hüdroksiidioonide kontsentratsioon lahuses, mille pH on 3.
3. HCl lahuse pH on 1,2. Leida kloriidioonide kontsentratsioon.
4. Alltoodud kalibreerimisgraafiku põhjal leida proovilahuse kontsentratsioon juhul, kui proovilahuse potentsiaaliks mõõdeti 375 mV.

