

கொள்ளப்படுகிறது.

ஒப்பீட்டு மின்முனைகள்: (Reference electrode)

ஒரு மின்முனையினுடைய emf ஐ அதாவது தனி மின்முனை மின்னழுத்தத்தை நிர்ணயிக்க ஒரு ஒப்பீட்டு மின்முனை இன்றியமையாததாக உள்ளது. ஒரு மின்கலம் என்பது இரண்டு அரை மின்முனைகளால் ஆனது என்று ஒரு ஒப்பீட்டு மின்முனையை அமைத்துக் கொண்டு $E_{m.s}$

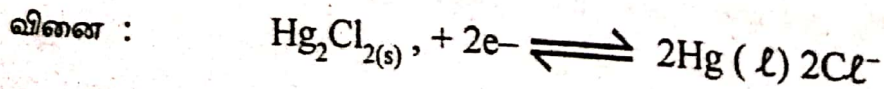
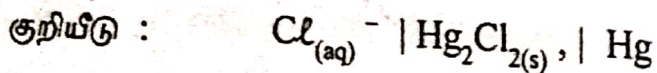
நிர்ணயிக்கப்படுகிறது $E_{\text{மீ.க}}$ மற்றும் $E_{\text{ஒ.மீ.மு}}$ ஆகியவற்றைத் தெரிந்து மற்றொரு மின்முனையின் மதிப்பு கணக்கிடப்படுகிறது.

எந்த மின்முனை ஒப்பீட்டு மின்முனையாகப் பயன்படுத்தலாம்?

ஒரு நல்ல ஒப்பீட்டு மின்முனை என்பது கீழ்க்கண்ட நிபந்தனைகளுக்கு உட்பட்டு இருக்க வேண்டும்.

1. மீண்டும் மீண்டும் உருவாகக் கூடியதாக,
2. எளிதில் அமைக்கப்படக் கூடியதாக, நீண்ட நேரத்திற்கு பயன்படுத்தக் கூடியதாக,
3. உப்பு அணைப்பு தேவையற்ற இருக்க வேண்டும். தனிமின்முனை மின்னழுத்தத்தை காண திட்ட ஹைட்ரஜன் மின்முனை ஒரு ஒப்பீட்டு மின்முனையாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. ஆனால் SHE ஐ அமைப்பது கீழ்க்கண்ட காரணங்களால் கடினமானதாகும்.
 1. H^+ அயனியின் வினை திறனை எப்போதும் 1 ஆக நிர்வகிப்பது கடினம்.
 2. ஹைட்ரஜனுடைய அழுத்தத்தை 1. வ.ம் ஆக நிர்ணயிப்பதும் கடினம். இந்த இடர்பாடுகளைத் தவிர்க்க துணை ஒப்பீட்டு மின்முனைகள் (Secondary reference electrodes) பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இத்தகைய ஒப்பீட்டு மின்முனைகளில் ஒன்றுதான் காலமல் மின்முனை, காலமில் மின்முனை (Calomel electrode):

இது ஒரு உலோக கரையாத உப்பு எதிர் மின் அயனி மின்முனையாகும்.



$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-]^2$$

காலமல் மின்முனையினுடைய மின்னழுத்தங்கள் அவற்றில் பயன்படுத்தப்படும் KCl கரைசலின் செறிவைப் பொருத்திருக்கும்.

வெவ்வேறு காலமல் மின்முனைகளுக்கான திட்ட மின்னழுத்தங்கள் கீழ்க்கண்ட அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை

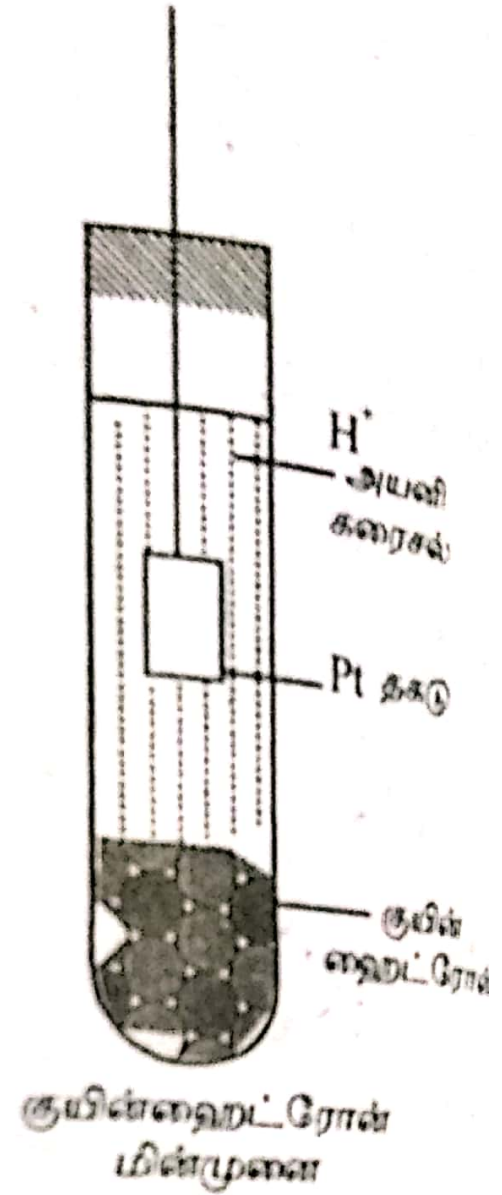
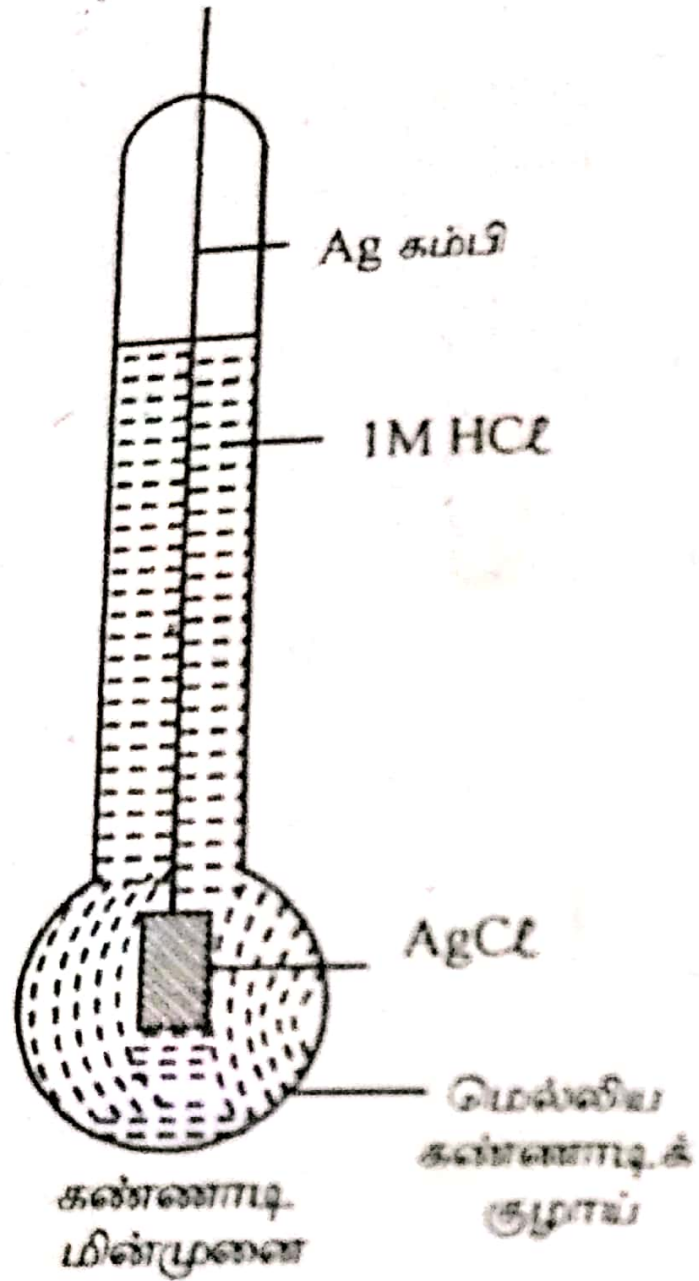
வ. எண்	பெயர்	கரைசல்	வோல்ட்
1.	பூரித காலமல் மின்முனை	பூரித K	+0.242
2.	நார்மல் காலமல்	1N (அ) 1M KCl	+0.280
3.	டெசி நார்மல் காலமல் மின்முனை	0.1N (அ) 0.1M KCl	+0.334

பூரித காலமல் மின்முனை எளிதில் தயாரிக்கப்படக்கூடியது. ஆகவே பொதுவாக அது ஒப்பீட்டு மின்முனையாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. மூழ்கும் காலமலை பயன்படுத்தினால் உப்புப்பாலம் பயன்படுத்தத் தேவையில்லை.

விளக்கம்:

காலமல் மின்முனையில் பாதரசம் திண்ம மெர்குரஸ் குளோரைடு மற்றும் KCl கரைசல் ஆகியவை உள்ளன.

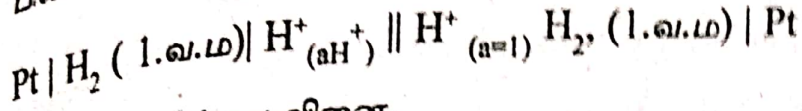
ஒரு கண்ணாடிக் குழாயின் அடியில் தூய பாதரசம் எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. பாதரசத்தின் மேல் மெர்குரஸ் குளோரைடு (காலமல்) பசை வைக்கப்படுகிறது. அமைக்கப்படும் மின்முனைப் பொருத்து பூரிதக் கரைசலாகவோ, நார்மல் கரைசலாகவோ, டெசி நார்மல் கரைசலாகவோ KCl எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. மின்முனை குளோரைடு அயனிக்கு மீளும் வகையில் உள்ளது.



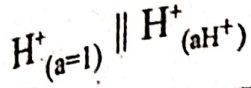
pH-ஐ நிர்ணயித்தல்: (Determination of pH)

EMF அளவீடுகளிலிருந்து ஒரு கரைசலின் pH-ஐ வசதியாக அளவிடலாம். ஹைட்ரஜன் அயனிகளைப் பொருத்து மீளக்கூடிய ஒரு மின்முனையைக் கொண்ட ஒரு மின்கலனை அமைத்து ஒரு கரைசலில் உள்ள ஊட்டரஜன் அயனிகளின் pH-ஐ நிர்ணயிக்கலாம். pH தெரியாத கரைசலில் மின்முனை அமிழ்த்தப்படுகிறது. மற்றொரு மின்முனை ஒரு ஒப்பீட்டு மின்முனை மேற்கோள் மின்முனையாக திட்ட ஹைட்ரஜன் மின்முனை அல்லது குயின் ஹைட்ரோன் மின்முனை அல்லது கண்ணாடி மின்முனை அல்லது திட்ட காலமல் மின்முனை பயன்படுத்தலாம். ஒரு உப்புப் பிணைப்பைப் பயன்படுத்தி அல்லது மேற்கோள் மின்முனையை நேரடியாகக் கரைசலில் அமிழ்த்தி நீர்ம சந்திப்பு மின்னழுத்தம் தவிர்க்கப்படுகிறது.

2. ஹைட்ரஜன் மின்முனையைப் பயன்படுத்தி pH-ஐ நிர்ணயித்தல் : (Determination of pH using Hydrogen electrode)
 மின்வரும் மின்கலம் அமைக்கப்படுகிறது.



முடிவான மின்கல வினை



மின்கலனில் EMF

$$E = \frac{-RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \frac{2.303}{F} \log_{10} a_{\text{H}^+}$$

வரையின்படி,

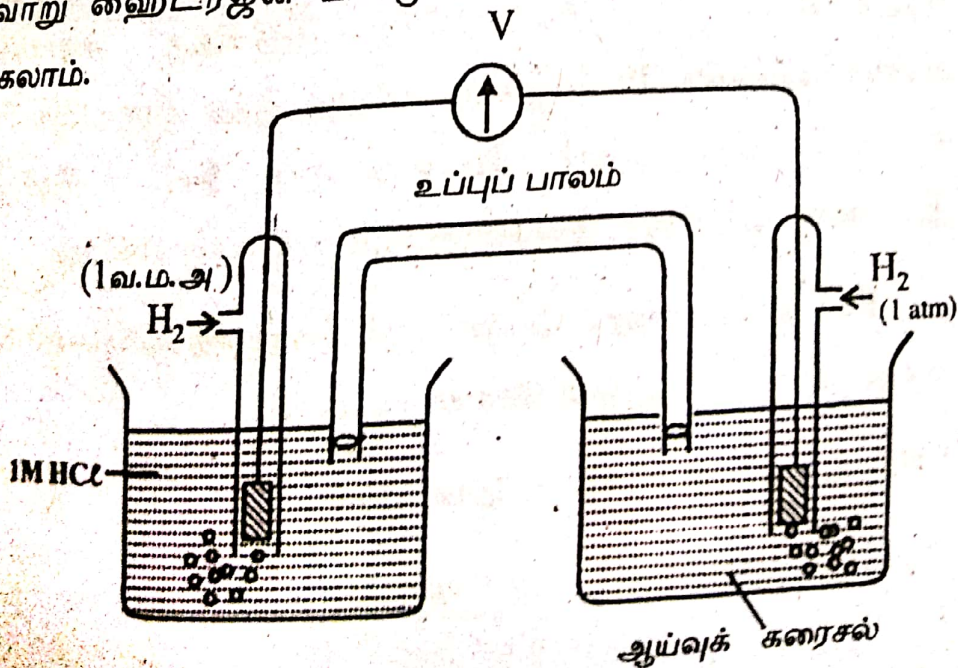
$$\text{pH} = - \log_{10} a_{\text{H}^+}$$

எனவே மேற்கண்ட சமன்பாடு

$$E = \frac{2.303RT}{F} \text{pH} = 0.0591 \text{pH}$$

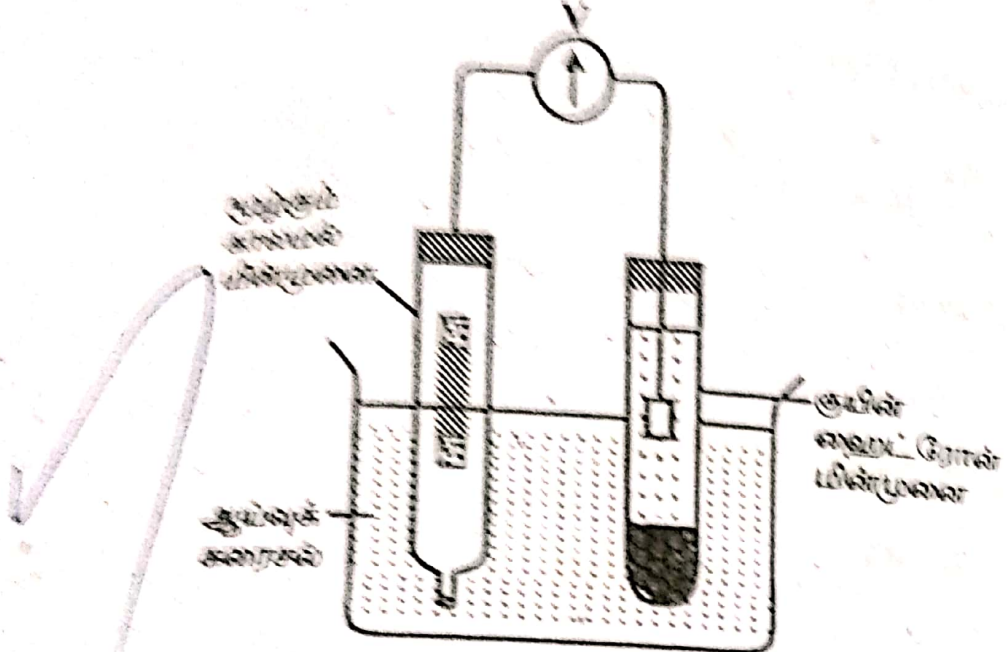
$$\text{எனவே pH} = \frac{E}{0.0591}$$

இவ்வாறு ஹைட்ரஜன் மின்முனையைப் பயன்படுத்தி pH-ஐ நிர்ணயிக்கலாம்.



பின் குயின் ஹைட்ரோன் மின்முனைகளைப் பற்றி விவரிக்கவும். (Description of pH using hydrogen electrode) pH.

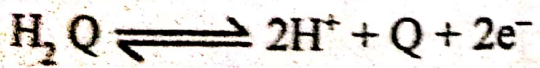
(ii) அளவீடுகளுக்கும் மின்முனைகளைப் பயன்படுத்தப்படும் மற்றைய மின்முனை குயின் ஹைட்ரோன் மின்முனையாகும். குயின் ஹைட்ரோன் மின்முனை குயின் ஹைட்ரோன் குயின் ஹைட்ரோன் (H₂/Q) சமன்பாடு (H₂/Q) சமன்பாடுகளை விவரிக்கவும்.



ஒரு தெரியாத கரைசலின் pH- அளவிட அக்கரைசல் குயின் ஹைட்ரோனால் பூரிதம் செய்யப்படுகிறது. கரைசலில் மற்ற மின்முனையாகிய Pt செருகப்படுகிறது. இந்த மின்முனை SCE (சூய்ஷக் காலமல் மின்முனை) போன்ற ஒரு திட்ட மின்முனையுடன் இணைக்கப்படுகிறது. இப்போது மின்சலம் உண்டாகிறது.

Pt | குயின் ஹைட்ரோன் | pH தெரியாத கரைசல் || SCE (குயின் ஹைட்ரோனால் பூரிதம் செய்யப்பட்டது).

LHS- உள்ள குயின் ஹைட்ரோன் வினை



மின்முனை E_L

$$E_L = E_L^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

H_2, Q மற்றும் HQ ஆகியவற்றின் செறிவு சமமாகையால்

$$-\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_2, Q}}{a_Q} \text{ என்பது பூஜ்யமாகும்.}$$

குறிக்கப்பட்ட ரோன் மின்முனையின் E_L° மதிப்பு 298K-ல் +0.699V ஆகும்.

$$\text{இப்போது } E_L = +0.699 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

$$= 0.699 + \frac{RT \cdot 2.303}{F} \log_{10} a_{H^+}$$

$$= -0.699 - \frac{RT}{F} 2.303 \text{ pH}$$

மின்சல EMF

$$E = E_R - E_L = E_{Ref} - E_L$$

ஒப்பீட்டு மின்முனை SCE ஆகும்.

$$\text{அதன் EMF } E_{Ref} = 0.2415.$$

$$\text{இப்போது } E = 0.2415 - \left(0.699 - \frac{RT}{F} 2.303 \text{ pH}\right)$$

$$= 0.2415 - 0.699 + 0.0591 \text{ pH}$$

$$= -0.4575 + 0.0591 \text{ pH}$$

$$E + 0.4575 = 0.0591 \text{ pH}; \quad \frac{E + 0.4575}{0.0591} = \text{pH}$$

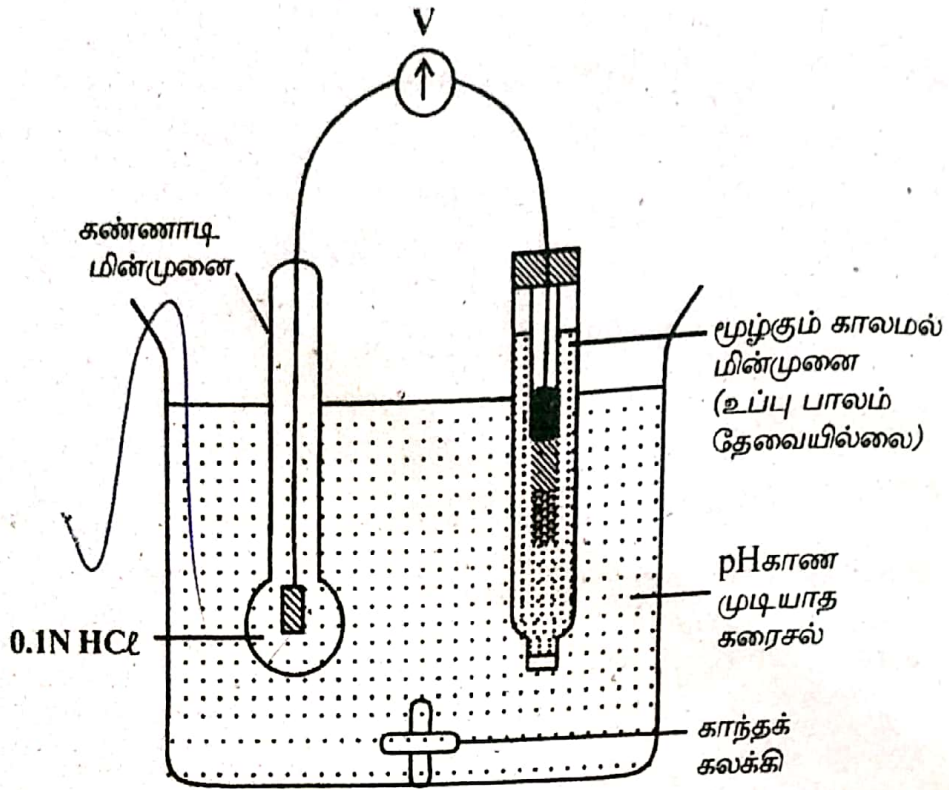
$$\therefore \text{pH} = \frac{E + 0.4575}{0.0591}$$

கரைசலின் pH மதிப்பை 7-ஐ விட அதிகமாக இருந்தால், மின்முனை எதிர்மின்முனையாகச் செயல்படுகிறது. இனி மின்கலம்

SCE || தெரியாத கரைசல் குயின் ஹைட்ரோன் | Pt

என்றாகிறது. இப்போது $pH = \frac{0.4575 - E}{0.0591}$

கண்ணாடி மின்முனையைப் பயன்படுத்தி pH-நிர்ணயித்தல்: (Determination of pH using glass electrode)



pH அளவீட்டுகளுக்கு அனைவராலும் பயன்படுத்தப்படுவது கண்ணாடி மின்முனையே ஆகும். கண்ணாடி மின்முனை என்பது குறைந்த உருகுநிலையும் உயர்ந்த கடத்துதிறனும் கொண்ட கண்ணாடியால் ஆனதாகும். இதில் 0.1N HCl கொண்ட ஒரு மெல்லிய கண்ணாடி பல்ப் உள்ளது. இதில் AgCl பூசப்பட்ட Ag கம்பி அமிழ்த்தப்பட்டுள்ளது. இந்த பல்ப் pH தெரியாத கரைசலில் வைக்கப்படுகிறது. இதனுடன் ஒரு ஒப்பீட்டு மின்முனை இணைந்து ஒரு மின்கலன் உருவாக்கப்படுகிறது.

Ag | AgCl | 0.1 N HCl | கண்ணாடி | pH = x கரைசல் || SCE

மின்கலனின் EMF

$$E = E_R - E_L = E_{\text{ஒப்பீட்டு}} - E_{\text{கண்ணாடி}}$$

$$E = E_{\text{SCE}} - E^{\circ}_G - 0.0591 \text{pH}$$

$$(E_G = E^{\circ}_G - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E^{\circ}_G + 0.0591 \text{pH})$$

ஆகவே மின்கலனின் EMF ஐயும் மேற்கோள் மின்முனையின் (SCE) யின் EMF ஐயும் தெரிந்து மேற்கண்ட சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி தெரியாத கரைசலின் pH ஐ நிர்ணயிக்கலாம்.

கோவை : செறிவு மின்கலன்களுக்கான emf- ஐக் கணக்கிடல்:
(Expression calculation of emf of concentration cells)

(a) மின் பெயர்ச்சி உள்ளது: (With transport)

மின்கலனில் வழியே நாம் ஒரு ஃபாடே மின்விசை செலுத்துவதாகக் கொள்வோம். அப்போது,

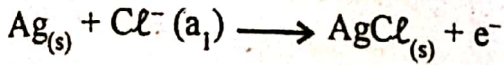
$$-FE = \Sigma \Delta G_i$$

மின்கலனிள் ஒரு ஃபாரடே மின்விசை மேல்நோக்கிச் செலுத்தப்படும் போது ஏற்படக்கூடிய கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றங்களின் கூடுதலே $\Sigma \Delta G_i$ ஆகும்.

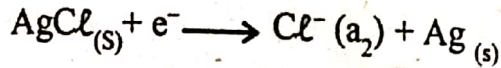
மின்கலத்தில் பின்வரும் ஆற்றல் மாற்றங்கள் நிகழ்கின்றன.

(i) மின்முனையில் ஏற்படும். கட்டிலா ஆற்றல் மாற்றங்கள்:

கீழ்முனையில்



மேல் முனையில்



இருமுனைகளிலுமான முடிவான மாற்றம்



(ii) நீர்ம சந்திப்பில் ஏற்படும் கட்டிலா ஆற்றல்

நீர்ம சந்திப்பில் H^+ அயனிகள் சுமந்து செல்லும் மின்விசை பின்னம் t^+ ஆகவும் Cl^- அயனிகள் சுமந்து செல்லும் மின்விசை பின்னம் t_- ஆகவும் இருக்கும். (t_+ மற்றும் t_- ஆகியவை முறையே t_+ மற்றும் Cl^- அயனிகளின் மின்பெயர்ச்சி எண்களாகும்).

நீர்ம சந்திப்பின் H^+ அயனிகள் சுமந்து செல்லும் மின்விசை பின்னம் t^+ ஆகவும் Cl^- அயனிகள் சுமந்து செல்லும் மின்விசை பின்னம் t_- ஆகவும்

மேல்க்கும் (t_+ மற்றும் t_- ஆகியவை முறையே t_+ மற்றும் Cl^- அயனிகளின் மின்னியக்கம் எல்லாமைகள்).

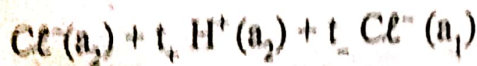
கீழ்க்கண்டவற்றை மூல வேறுபாட்டில் மின்விசை செலுத்தப்படுபவர்கள் H^+ அயனிகளின் மேல்நோக்கிய இயக்கம் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டில் வெளிப்படுத்தலாம்.



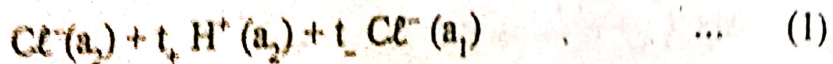
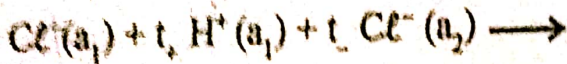
Cl^- அயனிகளின் கீழ்நோக்கிய இயக்கம் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டில் வெளிப்படுத்தலாம்.



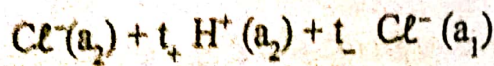
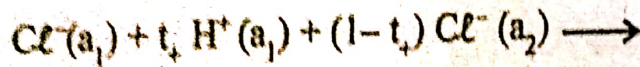
மேல்நோக்கிய மற்றும் கீழ்நோக்கிய இயக்க கூடுதல்



$$\left. \begin{array}{l} \text{மின்மூலங்களில் ஏற்படும்} \\ \text{மொத்த கட்டிலா ஆற்றல்} \\ \text{மாற்றம்} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{மின்முனைகளில் ஏற்படும்} \\ \text{கட்டிலா ஆற்றல் மாற்றம்} + \\ \text{சந்திப்பில் ஏற்படும் கட்டிலா} \\ \text{ஆற்றல் மாற்றம்} \end{array} \right.$$

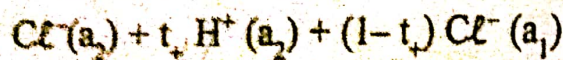
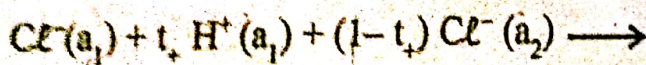


அதாவது

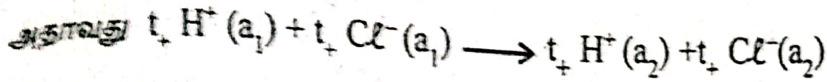
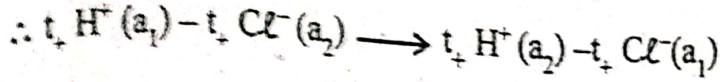
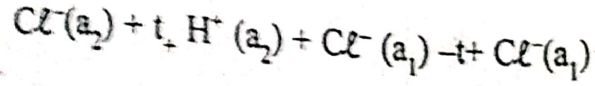
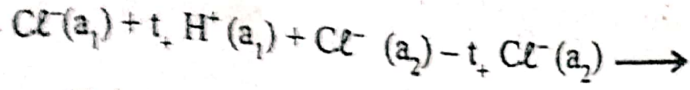


$$t_- = 1 - t_+ \text{ என நமக்குத் தெரியும்} \quad \dots \quad (2)$$

(1) ஐ (2)-ல் பொருத்த



விவரித்து எழுதுக.



$$\text{ஆனால் } a_{\text{H}^+} + a_{\text{Cl}^-} = (a_{\pm})_2$$

$$\text{மற்றும் } a_{\text{H}^+} + a_{\text{Cl}^-} = (a_{\pm})_1$$

நெர்னஸ்ட் சமன்பாடு

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{வினைபொருள்கள்}]}{[\text{வினைபடுபொருள்கள்}]}$$
 எனத்தெரியும்.

செறிவு மின்கலன்களுக்கு $E^\circ = 0$ இம்மதிப்பை மேற்கண்ட நெர்னஸ்ட் சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்ய

$$E = -t + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$$

$$\therefore E = -2t + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$$

அதாவது $E_{\text{WT}} = -\frac{2t + RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$

E_{WT} என்பது மின்பெயர்ச்சி உள்ள மின்கலனில் emf மதிப்பு ஆகும். (அதாவது நீர்ம சந்திப்பு உள்ளது)

b). மின்பெயர்ச்சி இல்லாத மின்கலன்களுக்கான EMF:

இரண்டு கரைசல்களுக்கும் இடையேயான நீர்ம சந்திப்பு மின்கல மின்னழுத்தத்திற்குப் பதிலளிக்கவில்லையெனில் மின்முனைகளில் ஏற்படும் ஆற்றல் மாற்றங்கள் மட்டுமே மின்கல மின்னழுத்தத்திற்கும் காரணமாகின்றன. அதாவது மின்முனைகளில் நிகழும் மாற்றங்களாவன:



$$\Delta G = E^\circ_{Cl} + RT \ln (a_{Cl})_2 - E^\circ_{Cl} - RT \ln (a_{Cl})_1$$

$$= RT \ln \frac{(a_{Cl})_2}{(a_{Cl})_1}$$

$$\therefore -FE = RT \ln \frac{(a_{Cl})_2}{(a_{Cl})_1}$$

$$\therefore -E_{WOR} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{Cl})_2}{(a_{Cl})_1}$$

E_{WOR} என்பது மின்பெயர்ச்சி இல்லாத மின்கலனுடைய ஆக்டிவ் (அதாவது நீர்ம சந்திப்பு இல்லாதது).

$$a_{Cl} = a_{\pm}$$

$$\therefore E_{WOR} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$$

மின்பெயர்ச்சி உள்ள

மின்கலனில் மொத்த E_{wt}

மின்பெயர்ச்சி இல்லாத
மின்கலனில் $= E_{WOR} +$ நீர்ம சந்திப்பு
மின்னழுத்தம் E_j

அதாவது $E_{wt} = E_{WOR} + E_j \therefore E_j = E_{wt} - E_{WOR}$

$$= -2\eta = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$$

அதாவது $E_j = (1 - 2\eta) \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$

மொத்தம் $E_{wt} = 2\eta + E_{WOR}$

ஆகவே E_{wt} மற்றும் E_{WOR} ஆகியவற்றை அளவிட்டு E_j அதாவது ஆகியவற்றைக் கணக்கிடலாம்.

நீர்ம சந்திப்பு மின்னழுத்தம் :(Liquid Junction Potential)

a_1 மற்றும் a_2 என்ற வினைத்திறன்களைக் கொண்டு இரண்டு HCl கரைசல்கள், இரண்டு சில்வர் குளோரைடு மின்முனைகளைத் தொட்டுக் கொண்டிருப்பதாகக் கொள்வோம். படத்தில் $a_1 > a_2$ எனக் கொள்வோம். இரண்டு கரைசல்களுக்கும் இடையேயான எல்லை அதனூடே அயனினை

விரவ அனுமதிக்குமானால் செறிவு மிக்க பக்கத்திலிருந்து செறிவு குறைந்த பக்கத்திற்கு H^+ மற்றும் Cl^- அயனிகள் விரவுகின்றன.

வெவ்வேறு அயனிகள் வெவ்வேறு திசைவேகத்தோடு இயங்கும் என நமக்குத் தெரியும். (காண்க: மின் பெயர்ச்சி எண்) Cl^- அயனிகள் விட H^+ அயனிகள் விரைவாக விரவுகின்றன. ஆகையால் இரண்டு கரைசல்களுக்கும் இடையேயான சந்திப்பில் மின் ஈரடுக்கு ஒன்று (electrical double layer) தோன்றுகிறது.

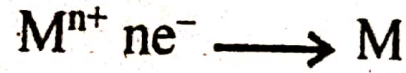
எதிரெதிர் மின்னேற்றம் கொண்ட அயனிகளுக்கிடையேயான ஈர்ப்பு விசை, அயனிகள் கணிசமாக விலகிச் செல்வதைத் தடுக்கிறது. இந்த மின் ஈரடுக்கினால் சந்திப்பில் ஒரு மின்னழுத்த வேறுபாடு உருவாகிறது. இதுவே நீர்ம சந்திப்பு மின்னழுத்தம் எனப்படும்.

செறிவு மிக்க பகுதியிலிருந்து செறிவு குறைந்த பகுதிக்கு அயனிகள் செல்லக்கூடியது ஒரு மீளாத நீர்மமாயினும் நீர்ம சந்திப்பு மிக மெதுவாக இயங்குவதானால் அமைப்பு சமநிலையில் உள்ளதாகவே கொள்ளலாம். எனவே நீர்ம சந்திப்பு மின்னழுத்தம் கணக்கில் எடுத்துக்கொள்ளப்பட வேண்டும்.

மின்னமுத்தமானி கொண்டு தரம்பார்த்தல்கள்: (Potentiometric Titrations)

தத்துவம்:

மின்முனைகள் தொட்டுக் கொண்டிருக்க கூடிய மின்பகுளிகளின் செறிவைப் பொறுத்து மின்கலன்களின் emf அமையும். (மாறுபடும்).



ஆகையால் மேற்கண்ட மின்முனை வினையைக் கருதினால் Mn^{+} செறிவு மாறும்போது அதற்கு ஈடான மின்கலனின் emf மாறுபடுகிறது.

Mn^{+} - அயனியின் செறிவை நடுநிலையாக்கல் (அமில - கார தரம்பார்த்தலில்) முறையில் அல்லது வீழ்படிவாக்கல் முறையில் அல்லது ஆக்ஸினைற்ற ஒடுக்கமுறையில் (redox) மாற்ற இயலும். மின்னமுத்தமானி கொண்டு தரம் பார்த்தல் முறையில் பயன்படுத்தப்படும். மின்முனை காட்டி (Indicator electrode) எனப்படும்.

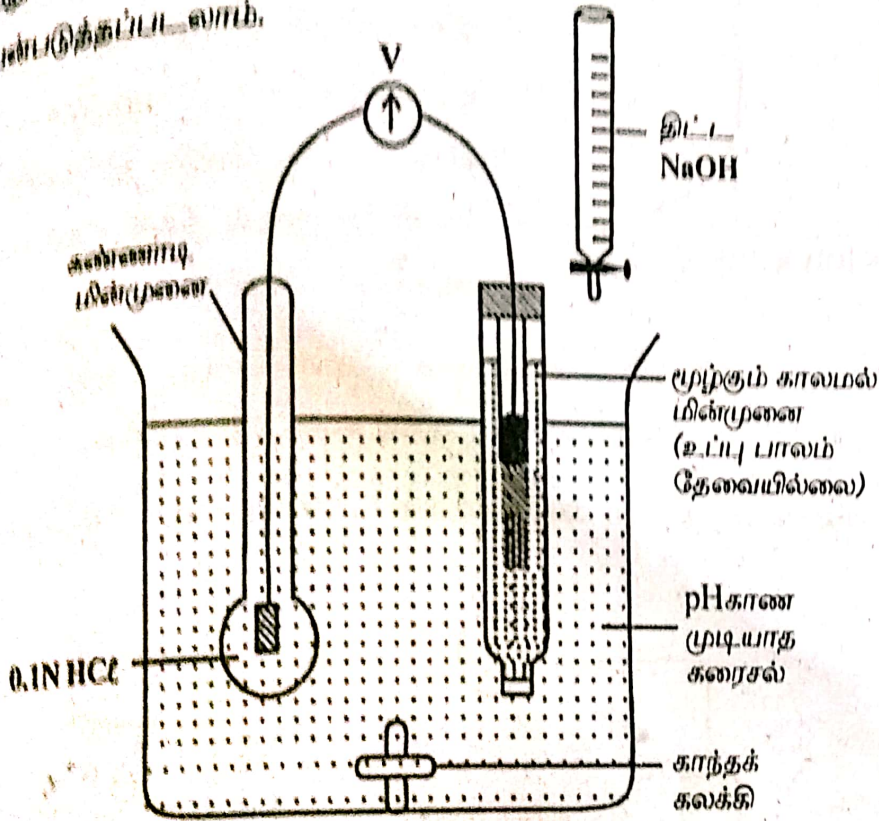
1. அமில தரம் தரம்பார்க்குதல் (Acid Base Titration)

தத்துவம்:

ஹைட்ரஜன் மின்முனைபினுடைய மின்னழுத்தம் H^+ அயனிகளின் செறிவைப் பொருத்து கீழ்க்கண்டவாறு மாறுபடுகிறது.

$$E_{H^+} = 0.5915; \text{pH} = 0.5915 \log [H^+]$$

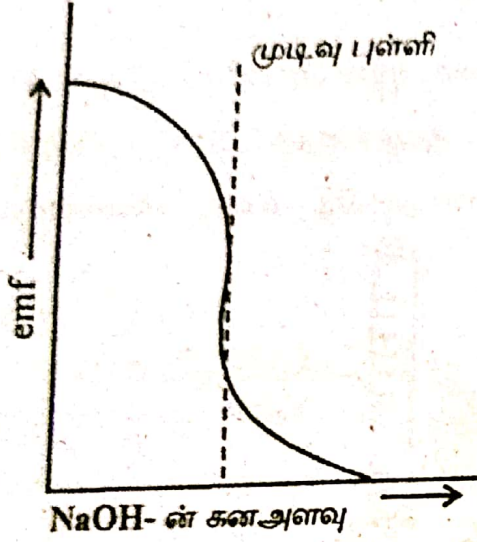
ஆகையால் மின்முனை அழுத்தம், ஹைட்ரஜன் அயனிச்செறிவுகளைப் பொருத்திக் கூடிய ஹைட்ரஜன் மின்முனை, குயின் ஹைட்ரோன் மின்முனை மற்றும் கண்ணாடி மின்முனை ஆகியவை காட்டி, மின்முனைகளைகப்பான்படுத்தப்படலாம்.



தரம் பார்க்கப்படவேண்டிய அமிலமும் ஒரு முகவையில் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டு அதில் கண்ணாடி மின்முனை இணைக்கப்படுகிறது. இந்த காட்டி மின்முனை ஒரு மூழ்கும் காலமல் மின்முனை (ஒப்பீட்டு மின்முனையுடன்) இணைக்கப்பட்டு மின்சலன் உண்டாக்கப்படுகிறது.

இந்த மின்சலன் ஒரு மின்னழுத்தமானியுடன் இணைக்கப்பட்டு $E_{ம.ச}$ நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. திட்ட NOH உடன் அமிலம் தரம்

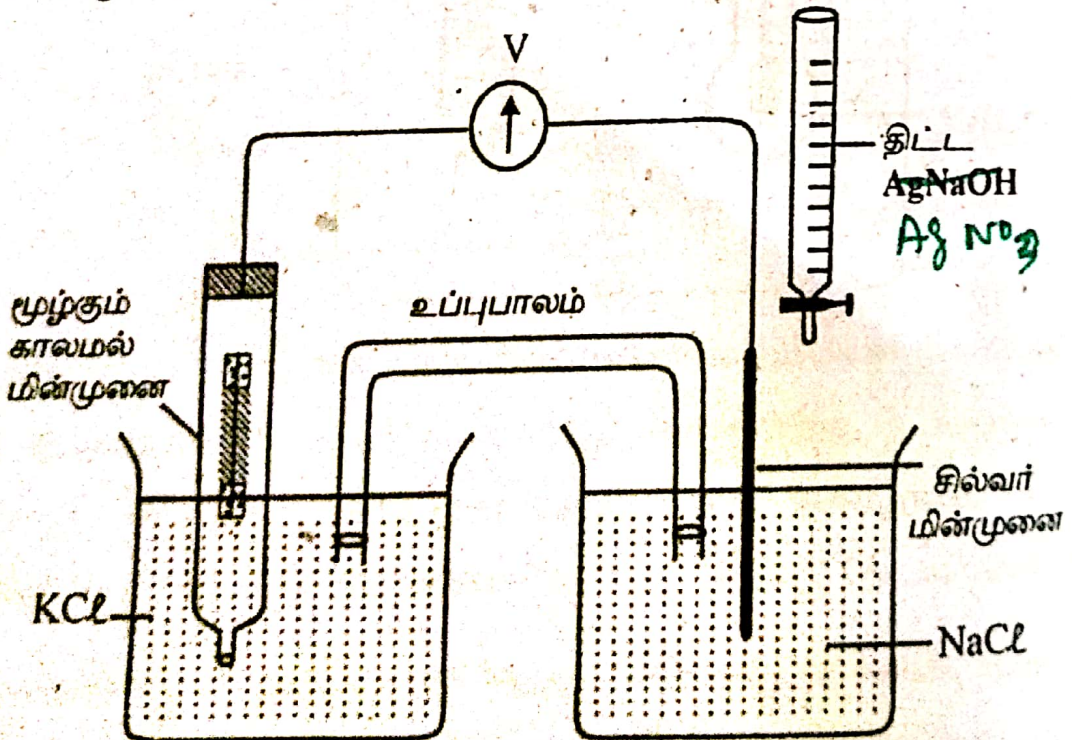
பார்க்கப்படுவதனால், H^+ அயனியின் செறிவு குறையக் குறைய EMF மதிப்பு குறைந்து கொண்டே செல்கிறது. முடிவு நிலையில் திட ரென EMF குறைகிறது. முடிவுநிலைக்குப் பின் மின்னழுத்தத்தில் குறிப்பிடத்தக்க மாற்றமில்லை.



மின்முனை மின்னழுத்தம் சேர்க்கப்பட்ட கன அளவுக்கு எதிராக வரைபடம் வரையப்படுகிறது. படத்தில் காட்டியுள்ளவாறு வரைகோடு கிடைக்கிறது. திடர்த் தாழ் ஏற்படக்கூடிய (வரைகோட்டி வாட்டம் பெருமமாக இருக்கக்கூடிய புள்ளியே முடிவு நிலை (end point) ஆகும்.

வரைபடத்திலிருந்து அமிலத்தை நடுநிலையாக்கத் தேவைப்படுகிற சோடியம் ஹைட்ராக்சைடின் கனஅளவு கண்டறியப்படுகிறது.

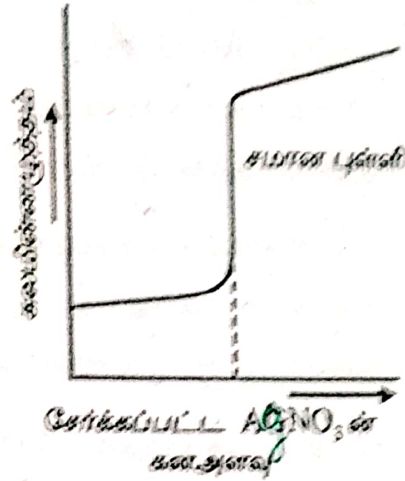
2. வீழ்படிவாகு தரம் பார்த்தல்கள் : (Precipitation Titrations)



வீழ்ப்படிவாக வினைகளுக்கு மின்னழுத்தமானி கொண்டு தரம்பார்த்தல்களை நாம் செய்ய முடியும். எடுத்துக்காட்டாக சில்வர் என்ட்ரேட் நிர்ணயித்தலை மின்னழுத்தமானி கொண்டு தரம்பார்க்கலாம். சில்வர் - சில்வர் அயனி மின்முனையாகக் கொள்ளப்படுகிறது.

$$E_{Ag^+ / Ag} = E^{\circ}_{Ag^+ / Ag} + 0.5915 \log [Ag^+]$$

திட்ட Cl^- கரைசலுக்கு எதிராக Ag^+ அயனிக் கரைசலை தரம் பார்க்கும் போது $[Ag^+]$ குறைகிறது. எனவே EMF-ம் குறைகிறது. மேற்கண்ட மின்முனை பூரித காலமல் மின்முனையுடன் இணைக்கப்படுகிறது. இவ்வாறு பெறப்பட்ட மின்கலன் ஒரு மின்னழுத்தமானியுடன் இணைக்கப்பட்டு $E_{m.c.}$ அளந்தறியப்படுகிறது.



திட்ட KCl அல்லது $NaCl$ -க்கு எதிராக அயனிகள் $AgNO_3$ தரம் பார்க்கப் படுவதானால் Ag^+ அயனிகள் குறையக் குறைய EMF-ம் குறைகிறது. முடிவு நிலையில் EMF-திடீரெனக் குறைகிறது. முடிவுநிலைக்குப் பின்னர் $NaCl$ மின்முனை அழுத்தத்தில் குறிப்பிடத்தக்க மாற்றமில்லை. மின்முனை மின்னழுத்தம் $NaCl$ கன அளவிற்கு எதிராக வரைபடம் வரையப்படுகிறது. அயிலகார தரம்பார்த்தல் பெறப்பட்ட வரைகோட்டை ஒத்த வரைகோடு கிடைக்கிறது.

ஆக்ஸிஜனேற்ற ஒடுக்க தரம்பார்த்தல்கள்: (Redox Titration)

மின்னழுத்தமானி கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்ற ஒடுக்க வினைகளுக்கும் தரம் பார்த்தல்களை நிகழ்த்த முடியும். எ.கா. $FeSO_4$ -க்கும் $KMnO_4$ -க்கும் எதிராக தரம்பார்த்தல் $FeSO_4$ -க்கும் $K_2Cr_2O_4$ -க்கும் எதிராக தரம்பார்த்தல் முதலியன.

KMnO_4 கரைசல் ஒரு முகவையில் எடுத்துக்கொள்ளப்பட்டு பிளாட்டினம் மின்முனை அதில் செருக்கப்பட்டுள்ளது இது அரைமின்கலமாகிறது. இம்மின்முனை யூரித காலமல் மின்முனையோடு இணைக்கப்படுகிறது. இவ்வாறு பெறப்பட்ட மின்கலம் மின்னழுத்தமானியுடன் இணைக்கப்பட்டு $E_{\text{ம.க}}$ அளந்தறியப்படுகிறது.

திட்ட FeSO_4 -க்கு எதிராக KMnO_4 தரம்பார்க்கப்படுகிறது. KMnO_4 செறிவு குறையக் குறைய கலனின் EMF-ம் குறைகிறது. முடிவு நிலையில் EMF திடீரெனக் குறைகிறது. முடிவு நிலைக்குப் பின்னர் மின்னழுத்தத்தில் குறிப்பிடத்தக்க மாற்றமில்லை.