

Tekniikan kandidaatintyö

**Alkalimetallien termodynaaminen aktiivisuus
laimeissa amalgaameissa lämpötilassa 25°C**

Lappeenranta 2018

Henri Mertanen

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Henri Mertanen

Alkalimetallien termodynaaminen aktiivisuus laimeissa amalgaameissa lämpötilassa 25°C

Kandidaatintyö

Kevät 2018

41 sivua, 4 kuvaa, 12 taulukkoa, 1 liite

Työn tarkastaja ja ohjaaja: Tutkijaopettaja Jaakko Partanen

Hakusanat: amalgaami, natrium, kalium, rubidium, cesium, vesiliuos, Debyen ja Hückelin yhtälö, hopea-hopeakloridi elektrodi

Tämän työn tarkoituksena oli määrittää alkalimetalleille 25°C lämpötilassa aktiivisuuskertoimia laimeissa amalgaameissa, käyttäen alkalimetallisuolujen termodynaamisia ominaisuuksia laimeissa vesiliuoksissa ja amalgaami elektrodi. Tavoitteena oli luoda uusi laskentamalli, jossa sovitettiin suoraparvi jokaiselle tutkivalle alkalimetallille.

Metallikohtaisien suoraparvien määrittämisessä ehtoina olivat, että kulmakertoimien tulee olla samat, mutta y-akselin leikkauspisteet eroavat toisistaan. Suoraparvien kulmakertoimien ja y-akselin leikkauskohtien määrittämiseen käytettiin pienimmän neliösumman menetelmää. Suoraparvien määrittämisen onnistumista testattiin residuaalipirrosten avulla. Saaduista suoraparvista saatiin ratkaistua metalleille aktiivisuuskertoimien yhtälöt. Työssä laskettiin myös amalgaamielektrodien standardipotentiaaleja ja vertailtiin tuloksia kirjallisuuden arvoihin. Tulokset vastasivat kirjallisuuden arvoja lähes jokaisessa tapauksessa. Tuloksista huomattiin, että aktiivisuuskertoimet poikkeavat huomattavasti ykkösestä ja siksi ovat hyvin epäideaalisia. Myös eri metallien aktiivisuudet poikkesivat toisistaan jo pienimmässäkin mooliosuuksissa alkaen arvosta 0,001.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology
School of Engineering Science
Degree Programme in Chemical Engineering

Henri Mertanen

Thermodynamic activity of alkali metals in dilute amalgams at temperature 25°C

Bachelor's thesis

Spring 2018

41 pages, 4 pictures, 12 tables, 1 appendice

Examiner and instructor: Associate Professor Jaakko Partanen

Keywords: amalgam, sodium, potassium, rubidium, cesium, aqueous solutions, Debye Hückel equation, silver-silver chloride electrode

The purpose of this study was to determine activity coefficients for alkali metals in dilute amalgams at the temperature of 25°C using thermodynamic properties of dilute aqueous solutions of alkali metal salts and amalgam electrodes containing alkali metals. The aim was to create a new calculation method where a straight line family was fitted for every examined alkali metal.

Conditions for the metal-specific straight line families were that the slopes had to be the same while the intercepts with the y-axis were different. The least square method was used to determine the slope and the intercepts with straight line families and the y-axis. The success of the fitting was tested with residual plots. The equations for the metal activity coefficients were solved from the received straight line families. In this study were also calculated standard potentials for the amalgam electrodes and compared them with literature values. Results agreed with literature values almost in every occasion. From the results one can point out that the activity coefficients deviated considerably from unity and therefore the amalgams are very non-ideal. Also, the activity coefficients of the different metals deviated from each other already in the least mole fraction value beginning from 0,001.

SISÄLLYSLUETTELO

SYMBOLILUETTELO	4
LYHENNELUETTELO	5
1 JOHDANTO	6
2 MITTAUSDATAN ESITTELY	7
3 MATEMAATTINEN FORMULOINTI.....	11
3.1 Natriumamalgaami	11
3.2 Suoraparven määrittäminen	17
3.3 Kaliumkloridi	26
3.4 Rubidiumkloridi	30
3.5 Cesiumkloridi.....	34
3.6 Alkalimetallien aktiivisuus elohopeassa	37
4 JOHTOPÄÄTÖKSET	38
LÄHTEET	40
LIITTEET	42

SYMBOLILUETTELO

E	Sähkömotorinen voima, [V]
E°	Standardi- sähkömotorinen voima, [V]
R	Yleinen kaasuvakio, [8,3145 J mol ⁻¹ K ⁻¹]
F	Faradayn vakio, [96 485 A s mol ⁻¹]
T	Lämpötila, [K]
a_M	Suolan M aktiivisuus amalgaamissa
γ_{\pm}	Suolan M _x keskiaktiivisuuskerroin tutkittavassa liuoksessa
m	Suolan molaalisuus, [mol kg ⁻¹]
B_1	Elektrolyyttikohtainen parametri
α	Debyen Hückelin yleinen parametri, [mol kg ⁻¹] ^{-1/2}
β	Debyen Hückelin yleinen parametri, [mol kg ⁻¹] ^{-1/2}
a^*	Ionien minimietäisyys toisistaan elektrolyyttiliuoksessa, [nm]
f_M	Metallin aktiivisuuskerroin amalgaameissa
m°	1, [mol kg ⁻¹]

LYHENNELUETTELO

vpe	Vasemman puolen elektrodi
ope	Oikean puolen elektrodi
smv	Sähkömotorinen voima

1 JOHDANTO

Puhtaiden elektrolyyttiliuosten termodynaamiset ominaisuudet, kuten höyrynpaine, jäätymispisteen alenema ja osmoottinen paine, voidaan laskea termodynaamisesti päätellyillä yhtälöillä, mikäli liuoksen elektrolyytin aktiivisuuskerroin tunnetaan. Samoin erilaisten kennojen sähkömotoriset voimat ovat teoreettisesti laskettavissa, kun aktiivisuuskerroin elektrolyyttille tunnetaan. Myös heikkojen elektrolyyttien, kuten heikko happo, vesiliuosten ja elektrolyyttiliuosseosten ominaisuudet tunnetaan, jos eri ionien ja neutraalien molekyylien (eri osalajit) aktiivisuuskertoimet tiedetään. Tärkeää on se, että eri osalajien pitoisuudet ovat laskettavissa seoksissa, joissa aktiivisuuskertoimet tunnetaan. Toisin sanoen koko elektrolyyttiliuosten termodynaaminen käsittely on ainakin suurelta osin aktiivisuuskerroinkäsittelyä.

Tärkeitä elektrolyyttiliuoksia ovat esimerkiksi biologiset nesteet, merivesi ja happamat sadevedet. Soveltavissa tieteissä tarvitaan tietoja eri osalajien pitoisuuksista näissä nesteissä. Näiden pitoisuuksien määrittäminen on hankalaa, koska mittauslaitteet antavat kvantitatiivisen vasteen tutkittavan aineen aktiivisuudelle eikä sen pitoisuudelle, esimerkiksi pH-mittari vetyionille. Pitoisuudet voidaan kuitenkin laskea aktiivisuuskertoimilla aktiivisuudesta. Mainitut kolme nestettä ovat niin laimeita elektrolyyttiliuoksia, että niiden termodynaamisessa ymmärtämisessä on saavutettu merkittävää edistystä.

Tässä työssä tutkittavien suolojen (kuten melkein kaikkien suolojen) väkevien vesiliuosten tutkiminen on perustunut termodynamiikan kehittyessä pelkästään höyrynpainemittauksiin. Nämä antavat vesiaktiivisuuden ja epäsuorasti suolan aktiivisuuskertoimen. Harned esitti vuonna 1929 [1], että suoria suolan aktiivisuuskerroinmittauksia voidaan tehdä kuljetuksettomalla konsentraatiokennolla, jossa on amalgaamielektrodi. Natriumkloridille tarkat mittaukset suorittivat Harned ja Nims [2] vuonna 1932 ja kaliumkloridille Harned ja Cook [3] 1937 lämpötilaan 40°C asti. Viimeksi mainitussa artikkelissa tekijät esittivät, että KCl-liuoksille aktiivisuuskertoimista voidaan ratkaista myös kalorimetrisiä tuloksia. Vastaavan artikkelin NaCl-liuoksille tutkijat julkaisivat vuonna 1939 [4].

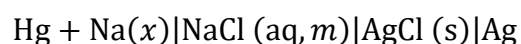
Tässä työssä on tutkittu vaikeasti saavutettavia alkalimetallien aktiivisuuskertoimia elohopeassa. Kirjallisuudesta valittiin lähdemateriaaliksi italialaisen professori Torquato Mussinin tutkimusryhmän 1960-luvulla suorittamat laajat amalgaamikennomittaukset. Näissä elektrolyyttiliuoksena olivat alkalimetallikloridien laimeat vesiliuokset ja

tutkimuslämpötila oli termodynaaminen taulukkolämpötila 25°C. Tutkimukset julkaistiin *Journal of Chemical Thermodynamics* -lehdessä. Viitteissä [5-8] on esitetty tulokset natrium-, kalium-, rubidium- ja cesiumamalgaameille. Aktiivisuuksien määrittäminen näiden kennojen amalgaameissa edellyttää alkalimetallisuolojen aktiivisuuskertoimien tuntemista kennojen vesiliuksissa. Tässä työssä määritetään myös suolojen termodynaamiset suureet mahdollisimman tarkasti. Uusissa tutkimuksissa Partanen on käyttänyt laajasti amalgaamikennojen sähkömotorisia voimia laimeiden vesiliuosten aktiivisuuskertoimien arvioinnissa. NaCl- ja KCl-liuoksia on käsitelty viitteissä [9] ja [10]. RbCl- ja CsCl-liuoksia taas viitteessä [11].

2 MITTAUSDATAN ESITTELY

Amalgaamien sähkömotorisia voimia ovat mitanneet Mussini, Maina, Pagella, Giordano, Longhi, Rondinini, Osimani ja Riva. Mittaukset on suoritettu lämpötilavälillä 283,15 K-343,15 K. Tässä työssä tutkitaan ainoastaan lämpötilassa 298,15 K mitattuja sähkömotorisia voimia. [5-8]

Kennon (1) sähkömotoriset voimat on esitetty taulukossa I:



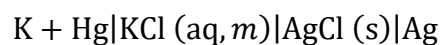
(1)

Taulukko I Ilmoitetut arvot ovat sähkömotorisia voimia, yksikkönä voltit. x_{Na} arvot ovat natriumin mooliosuuksia amalgaamissa. m arvot ovat natriumkloridin molaalisuuksia. Lämpötila 298,15K.

	x_{Na}						
	0,001291	0,00202	0,00363	0,004268	0,00588	0,00795	0,01251
m/m°							
0,03	-	-	2,22932	-	2,2429	-	-
0,04	-	-	2,21467	-	-	-	-
0,05	2,17495	2,18761	2,20406	2,2091	2,21902	2,22946	2,24431
0,06	-	-	2,1956	-	-	-	-
0,07	2,15958	2,1726	2,18825	2,1937	2,203	2,2135	2,2284
0,1	2,14289	2,15595	2,17143	2,17702	2,1851	2,1962	2,21215
0,15	-	-	2,15344	-	2,1683	-	-
0,2	2,1107	2,12358	-	2,1447	-	2,16521	2,18014
0,3	2,09161	2,10421	-	2,1255	2,13545	2,14594	2,1602
0,5	2,06765	2,08022	2,09642	2,1014	2,11159	2,122	2,13639
0,7	2,05134	2,06395	-	2,0852	2,0958	2,10572	2,11995
1,0	2,035	2,0466	2,062	2,0676	2,07782	2,08761	2,103

Mussini, Maina ja Pagella mittasivat kyseiset tulokset [5].

Taulukossa II on esitetty seuraavan kennon mukaiset sähkömotoriset voimat:



(2)

Taulukko II Arvot ovat kennon (2) sähkömotorisia voimia voltteina. x_K arvot ovat kaliumin mooliosuuksia amalgaamissa ja m arvot kaliumkloridin molaalisuuksia. Lämpötila 298,15 K.

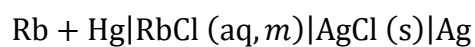
	x_{Na}				
	0,001433	0,003279	0,004148	0,007648	0,01172
m/m^o	E/V				
0,05	-	2,22012	-	-	2,26787
0,1	2,1655	2,18789	2,196	2,22	2,23522
0,2	2,1326	2,15635	2,16346	2,18765	-
0,3	2,11601	2,13788	2,14537	-	2,1855
0,4	2,102	-	2,13224	-	-
0,5	2,09218	-	2,12225	2,147	-
0,6	-	2,1064	2,11388	2,13815	2,1546
0,7	-	-	-	-	-

Taulukko II jatkuu.

	x_{Na}				
	0,01469	0,0183	0,01925	0,02919	0,04014
m/m^o	E/V				
0,05	-	2,29213	-	-	-
0,1	2,24724	2,25989	2,26335	2,29055	2,31815
0,2	2,21518	2,22842	2,23136	2,25842	2,28628
0,3	2,19642	2,2096	2,21273	2,23988	2,2675
0,4	2,18335	-	2,19962	2,22675	2,25415
0,5	2,17315	-	2,18948	2,21658	2,24424
0,6	2,16473	2,179	2,18105	2,20824	2,23582
0,7	2,15761	-	2,17385	2,20107	2,22865

Giordano, Longhi, Mussini ja Rondinini suorittivat näiden tulosten mittaukset [6].

Taulukossa III on esitetty kennon (3) mukaiset sähkömotoriset voimat.



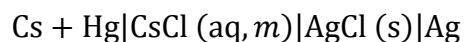
(3)

Taulukko III Arvot ovat kennon (3) sähkömotorisia voimia voltteina. x_{Rb} arvot ovat rubidiumin mooliosuuksia amalgaamissa ja m arvot ovat rubidiumkloridin mooliosuuksia. Lämpötila 298,15 K.

	x_{Rb}						
	0,00082	0,001778	0,00269	0,00707	0,01187	0,01344	0,02121
m/m°							
0,05	2,17565	2,19819	2,21048	2,24474	2,2684	2,27583	2,30454
0,1	2,14378	2,1658	2,17913	2,21285	2,23558	2,24352	2,27305
0,2	2,11193	2,1339	2,14834	2,18093	2,2027	2,21219	2,24078
0,3	2,09346	2,11557	2,1284	2,16286	2,18335	2,19324	2,22154
0,4	2,08045	2,10244	2,11574	2,14915	-	2,18014	2,20997
0,45	2,07551	2,0972	2,10924	2,14441	2,16588	2,175	2,2036
0,5	2,07012	2,09244	2,10634	2,13912	2,15999	2,17025	2,19952

Mittaukset suorittivat Longhi, Mussini ja Osimani. [7]

Kennon (4) mukaiset sähkömotoriset voimat löytyvät taulukosta IV:



(4)

Taulukko IV Kyseiset arvot ovat kennon (4) sähkömotorisia voimia voltteina. x_{Cs} arvot ovat cesiumin mooliosuuksia amalgaamissa. m arvot ovat cesiumkloridin mooliosuuksia. Lämpötila 298,15 K.

	x_{Cs}					
	0,000665	0,001289	0,005521	0,006073	0,009942	0,01337
m/m°						
0,05	-	2,1701	-	2,22207	-	-
0,1	2,1187	2,13785	2,18476	2,18886	2,21058	2,22668
0,2	2,08731	2,10666	2,15359	2,15817	2,17945	2,1955
0,3	2,06905	2,08875	2,13554	2,13992	2,16099	2,17734
0,4	2,05658	2,07612	2,12269	2,12743	2,14851	2,16456
0,5	2,04741	2,06633	2,11378	2,11721	2,13954	2,15576
0,6	2,03862	2,05802	2,10497	2,10952	2,13059	2,14648
0,7	2,03227	-	2,09875	-	2,12454	2,14024

Kyseiset arvot mittasivat Mussini, Longhi ja Riva. [8]

3 MATEMAATTINEN FORMULOINTI

Matemaattinen käsittely ja suoraparvien määrittäminen tehdään välivaiheittain natriumamalgaamin osalta. Muiden amalgaamien kohdalla tehdään vain sijoitukset sekä esitetään tulokset.

3.1 Natriumamalgaami

Kennon vasemmalla puolella tapahtuu seuraava puolikennoreaktio



jossa r elohopean ainemäärä amalgaamissa, joka vastaa 1 mol ainemäärä natriumia,

ja oikealla puolella



Muuttuja r reaktioyhtälössä (5) määritellään kaavalla

$$x_{\text{Na}} = \frac{1}{1+r} \rightarrow r = \frac{1-x}{x_{\text{Na}}} \quad (7)$$

jossa x_{Na} natriumin mooliosuus amalgaamissa

.

Oletetaan elohopean aktiivisuudeksi yksi kaikissa laimeissa amalgaameissa [5]. Näin saadaan Nernstin yhtälöstä muoto

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Na}}) - \frac{2RT}{F} \ln\left(\gamma_{\pm} \frac{m}{m^{\circ}}\right) \quad (8)$$

jossa	E	sähkömotorinen voima
	E°	standardi- sähkömotorinen voima
	R	yleinen kaasuvakio
	T	lämpötila
	F	Faradayn vakio
	a_{Na}	natriumin aktiivisuus amalgaamissa
	m	natriumkloridin molaalisuus.

Standardi- sähkömotorinen voima E° muodostuu sekä vasemman että oikean puolen elektrodien standardipotentialista. Näin ollen sille on olemassa yhtälö (9)

$$E^{\circ} = E^{\circ}(\text{ope}) - E^{\circ}(\text{vpe}) = E^{\circ}[\text{Ag}^+|\text{AgCl}|\text{Ag}] - E^{\circ}[\text{Na}^+|\text{Na}(\text{Hg})] \quad (9)$$

Tehtävänä on määrittää natriumamalgaamielektrodin standardipotentiali, joka on kaavassa (9) yhtäsuuruus merkin vasemmalla puolella viimeinen E° . Tätä lähdetään ratkaisemaan yhtälön (8) avulla. Yhtälön (8) ongelma on, että natriumin aktiivisuuksia ei tunneta. Myöskin natriumkloridin aktiivisuuskertoimet ovat tuntemattomat. Aktiivisuuskertoimille yleisesti ei löydy tarkkaa kaavaa. Suhteellisen tarkkoja malleja on kuitenkin olemassa, joita voidaan hyödyntää tässä työssä.

Debye ja Hückel ovat esittäneet teorian elektrolyyttiliuoksille, johon tässä työssä ei sen tarkemmin puututa. Tälle teorialle on yksinkertaistettu versio, jonka ovat esittäneet Bates ja Bower [12]. Yksinkertaistetun version mukaan kloorivetyhapon aktiivisuuskertoimille on olemassa laimeissa vesiliuoksissa yhtälö

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{\alpha\sqrt{m}}{1 + \beta a^*\sqrt{m}} - \ln[1 + 2M(\text{H}_2\text{O})m] + B_1 \frac{m}{m^0} \quad (10)$$

jossa	γ_{\pm}	keskiaktiivisuuskertoin
	α	Debyen Hückelin yleinen parametri
	β	Debyen Hückelin yleinen parametri
	B_1	elektrolyyttikohtainen parametri
	a^*	ionien minimietäisyys toisistaan elektrolyyttiliuoksessa
	$M(\text{H}_2\text{O})$	veden moolimassa.

Yhtälön (10) vakioiden arvot ovat $\alpha = 1,1762 \text{ (mol kg}^{-1}\text{)}^{-1/2}$ ja $\beta = 3,287 \text{ (mol kg}^{-1}\text{)}^{-1/2}\text{nm}^{-1}$. Vetykloridille vakion a^* arvoksi Bates ja Bower esittävät 0,43 nm [12]. Partanen ja Covington ovat todenneet sen toimivan myös natriumkloridin laimeissa liuoksissa [9]. Partanen on myös määrittänyt parhaat mahdolliset arvot kCl:n, RbCl:n ja CsCl:n a^* β :n arvoille, jotka ovat $1,3 \text{ (mol kg}^{-1}\text{)}^{-1/2}$ [9], 1,04 ja $0,84 \text{ (mol kg}^{-1}\text{)}^{-1/2}$ [11]. Näistä saadaan laskettua kullekin suolalle a^* :n arvot jakamalla suureen arvot β :lla. Näin saadaan arvot 0,395, 0,316 ja 0,256 nm.

Yhtälöä (10) voidaan soveltaa ratkaisun etsimisessä natriumkloridiliuoksille. Säilytetään parametri B_1 sellaisenaan ja etsitään sille paras mahdollinen arvo natriumkloridiliuoksia varten.

Yhdistetään kaavat (8) ja (10), jolloin saadaan yhtälö (11)

$$E + \frac{2RT}{F} \ln\left(\frac{m}{m^0}\right) - \frac{2RT}{F} \left\{ \frac{\alpha\sqrt{m}}{1 + \beta a^*\sqrt{m}} + \ln[1 + 2M(\text{H}_2\text{O})m] \right\}$$

$$= E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Na}}) - \frac{2RT}{F} B_1 \frac{m}{m^{\circ}} \quad (11)$$

Yhtälön (11) vasen puoli on jo lähtötiedoista laskettavissa. Oikealla puolella taas ensimmäinen termi E° on vakio. Toinen termi riippuu natriumin mooliosuudesta amalgaamissa, mutta on vakio, kun tutkitaan vain tietyn amalgaamin mittauksia. T on tässä työssä vakio, koska tutkitaan mittauksia vain 298,15 K lämpötilassa. B_1 riippuu vain elektrolyytistä. Nyt tutkitaan vain natriumkloridia, joten termi $(2RTB_1F^{-1})$ on myös vakio.

Laskuja varten tehdään yksinkertaistetut merkinnät

$$y = E + \frac{2RT}{F} \ln\left(\frac{m}{m^{\circ}}\right) - \frac{2RT}{F} \left\{ \frac{\alpha\sqrt{m}}{1 + \beta a^* \sqrt{m}} + \ln[1 + 2M(\text{H}_2\text{O})m] \right\} \quad (12)$$

$$x = \frac{m}{m^{\circ}} \quad (13)$$

$$b_1 = -\left(\frac{2RTB_1}{F}\right) \quad (14)$$

ja

$$b_0(j) = \left\{ E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln[a_{\text{Na}}(j)] \right\}; \quad j = 1, 2, \dots, 7 \quad (15)$$

jossa j jokin 7. tutkitusta amalgaamista.

Yhdistetään ja muotoillaan kaavat (12) - (15), jolloin saadaan yhtälöt (16)

$$y = b_0(j) + b_1(x); \quad j = 1, 2, \dots, 7 \quad (16)$$

Ensimmäiseksi pitää kaavoista (16) määrittää $b_0(j)$ sekä b_1 . Tämä tehdään pienimmän neliösumman menetelmällä annetuista alkuarvoista. Tavoitteena on saada suoraparvi, jossa kaikilla suorilla on sama kulmakerroin, mutta eri y-akselin leikkauspiste.

Muuttujan $b_0(j)$ määrittämisen jälkeen, voidaan siirtyä takaisin yhtälöön (15). Yhtälön käyttämistä varten tarvitaan vielä jokin malli natriumin aktiivisuutta varten. Mussini et al. käyttivät omassa työssään mallia (17) [5]

$$\ln f_{\text{Na}} = k \cdot x_{\text{Na}} \quad (17)$$

jossa f_{Na} natriumin aktiivisuuskerroin
 k verrannollisuuskerroin

Yhtälöstä (17) saadaan muoto (18)

$$a_{\text{Na}} = f_{\text{Na}} x_{\text{Na}} = e^{k x_{\text{Na}}} \cdot x_{\text{Na}} \quad (18)$$

Käytetään yhtälöä (18) ellei jatkossa todeta sitä riittämättömäksi. Siinä tapauksessa on kokeiltava muita malleja.

Yhdistetään kaavat (15) ja (18) sekä muotoillaan niitä hieman

$$b_0(j) - \left[\frac{RT}{F} \ln x_{\text{Na}}(j) \right] = E^0 + \frac{RT}{F} k x_{\text{Na}}(j); \quad j = 1 \dots, 7 \quad (19)$$

Matemaattista käsittelyä varten tehdään merkinnät (20)-(23)

$$z = b_0 - \left(\frac{RT}{F} \ln x_{\text{Na}} \right) \quad (20)$$

$$a_0 = E^0 \quad (21)$$

$$a_1 = \left(\frac{RTk}{F} \right) \quad (22)$$

ja

$$t = x_{\text{Na}} \quad (23)$$

Kaavan (23) merkintä vaihtelee jatkossa tutkittavan amalgaamin mukaan. Esimerkiksi tutkittaessa kaliumamalgaamilla t on silloin x_{K} .

Näistä merkinnöistä huomataan, että kaavan (20) yhtälöt esittävät suoria mallin (24) mukaan

$$z = a_0 + a_1 t \quad (24)$$

Yhtälöstä (24) tunnetaan seitsemän eri pistettä (t_j, z_j) . Näiden pisteiden avulla voidaan määrittää parametrit a_0 ja a_1 . Parametri a_0 on nyt siis kyseisten pisteiden kautta kulkevan suoran ja y-akselin leikkauspiste, ja parametri a_1 on kyseisen suoran kulmakerroin.

Natriumamalgaami-elektrodin standardipotentiaalin määrittämiseksi E° :sta täytyy tuntea hopea-hopeakloridielektrodin standardipotentiaali. Tälle ovat Bates ja Bower [12] määrittäneet arvon 298,15 K lämpötilassa

$$E^\circ(\text{Ag}^+|\text{Ag}|\text{AgCl}) = 222,34 \text{ mV} \quad (25)$$

3.2 Suoraparven määrittäminen

Annetuista mittausdatoista lasketaan kaavan (16) avulla y:n arvot. Tehtävän helpottamiseksi, kuin myös yhtälöiden takia, lasketut y:n arvot sekä niitä vastaavat x:n arvot jaetaan pisteistöiksi 1, 2, ..., 7. Pisteistöt ovat esitetty taulukossa V.

Taulukko V Mussinin, Mainan ja Pagellan mittauksista lasketut y:n arvot ja niitä vastaavat x:n arvot, molaalisuudet, pisteistöittäin. Parametrit t kuvaavat natriumin mooliosuutta amalgaamissa.

Pisteistö 1		Pisteistö 2		Pisteistö 3		Pisteistö 4	
0,001291		0,00202		0,00363		0,004268	
x	y	x	y	x	y	x	y
0,05	2,0106273	0,05	2,023287284	0,03	2,040652	0,05	2,044777
0,07	2,0111341	0,07	2,024154099	0,04	2,039748	0,07	2,045254
0,1	2,0111377	0,1	2,024197679	0,05	2,039737	0,1	2,045268
0,2	2,0110068	0,2	2,023886755	0,06	2,039896	0,2	2,045007
0,3	2,0104539	0,3	2,023053918	0,07	2,039804	0,3	2,044344
0,5	2,0096381	0,5	2,022208061	0,1	2,039678	0,5	2,043388
0,7	2,0084432	0,7	2,021053234	0,15	2,0405	0,7	2,042303
1	2,0079978	1	2,01959781	0,5	2,038408	1	2,040598
				1	2,034998		

Taulukko V jatkuu.

Pisteistö 5		Pisteistö 6		Pisteistö 7	
0,00588		0,00795		0,01251	
x	y	x	y	x	y
0,03	2,054232	0,05	2,0651373	0,05	2,079987284
0,05	2,054697	0,07	2,0650541	0,07	2,079954099
0,07	2,054554	0,1	2,0644477	0,1	2,080397679
0,1	2,053348	0,2	2,0655168	0,2	2,080446755
0,15	2,05536	0,3	2,0647839	0,3	2,079043918
0,3	2,054294	0,5	2,0639881	0,5	2,078378061
0,5	2,053578	0,7	2,0628232	0,7	2,077053234
0,7	2,052903	1	2,0606078	1	2,07599781
1	2,050818				

Taulukon V pisteistöjen ja kaavan (16) muodostaman suoraparven parametrien b_1 $b_0(1)$, $b_0(2)$, ..., $b_0(7)$ määrittäminen tehdään pienimmän neliösumman menetelmällä [13]. Tästä saadaan summa (26), jota lähdetään minimoimaan

$$S^2 = \sum_{i=1}^{n_1} (y_{i1} - b_0(1) - b_1 x_{i1})^2 + \sum_{i=1}^{n_2} (y_{i2} - b_0(2) - b_1 x_{i2})^2 + \dots$$

$$+ \sum_{i=1}^{n_7} (y_{i7} - b_0(7) - b_1 x_{i7})^2 = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{n_j} (y_{ij} - b_0(j) - b_1 x_{ij})^2$$

(26)

jossa S^2 neliösumma
 x_{ij} pisteistön j x-koordinaatti i (natriumkloridin molaalisuus)
 y_{ij} pisteistön j y-koordinaatti i
 N 7

n_1	8
n_2	8
n_3	9
n_4	8
n_5	9
n_6	8
n_7	8

Ehdot minimille

$$\frac{\partial S^2}{\partial b_1} = \frac{\partial S^2}{\partial b_0(1)} = \dots = \frac{\partial S^2}{\partial b_0(7)} = 0 \quad (27)$$

Ehtojen puitteissa päästään normaaliyhtälöihin (28)

$$\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{n_j} x_{ij} y_{ij} - b_1 \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{n_j} x_{ij}^2 - b_0(1) \sum_{i=1}^{n_1} x_{i1} - \dots - b_0(7) \sum_{i=1}^{n_7} x_{i7} = 0$$

$$\sum_{i=1}^{n_1} y_{i1} - b_1 \sum_{i=1}^{n_1} x_{i1} - n_1 b_0(1) = 0$$

...

$$\sum_{i=1}^{n_7} y_{i7} - b_1 \sum_{i=1}^{n_7} x_{i7} - n_7 b_0(7) = 0$$

(28)

Muokataan yhtälöitä (28), jolloin päästään parametrien määrittämiseen liittyviin kaavoihin (29) ja (30)

$$b_1 = \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{n_j} (x_{ij} - \bar{x}_j)(y_{ij} - \bar{y}_j)}{\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{n_j} (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}$$

$$= \frac{[\sum_{i=1}^{n_1} (x_{i1} y_{i1}) - (\sum_{i=1}^{n_1} x_{i1})(\sum_{i=1}^{n_1} y_{i1}) \frac{1}{n_1}] + \dots + [\sum_{i=1}^{n_7} (x_{i7} y_{i7}) - (\sum_{i=1}^{n_7} x_{i7})(\sum_{i=1}^{n_7} y_{i7}) \frac{1}{n_7}]}{[\sum_{i=1}^{n_1} x_{i1}^2 - (\sum_{i=1}^{n_1} x_{i1})^2 \frac{1}{n_1}] + \dots + [\sum_{i=1}^{n_7} x_{i7}^2 - (\sum_{i=1}^{n_7} x_{i7})^2 \frac{1}{n_7}]}$$

(29)

jossa \bar{x}_j x-arvojen keskiarvo pisteistössä j

\bar{y}_j y-arvojen keskiarvo pisteistössä j

$$b_0(j) = \bar{y}_j - b_1 \bar{x}_j; \quad j = 1, \dots, 7$$

(30)

Keskiarvot x- ja y-koordinaateille lasketaan kaavojen (31) ja (32) avulla

$$\bar{x}_j = \sum_{i=1}^{n_j} \frac{x_j}{n_j}$$

(31)

$$\bar{y}_j = \sum_{i=1}^{n_j} \frac{y_j}{n_j}$$

(32)

Helpotetaan kaavoihin arvojen sijoittamista laskemalla osasummia. Kyseiset osasumat löytyvät taulukosta VI.

Taulukko VI Osasumat pisteistöittäin, x - ja y -koordinaattien summat, x -koordinaattien neliöiden summa sekä x - ja y -koordinaattien tulojen summa. Lämpötila 298,15K.

Pisteistö	$\sum x_i$	$\sum y_i$	$\sum x_i^2$	$\sum x_i y_i$
1	2,92	16,08044	1,8874	5,866489
2	2,92	16,18144	1,8874	5,902408
3	2	18,35342	1,296	4,074221
4	2,92	16,35094	1,8874	5,964142
5	2,9	18,48378	1,8708	5,952747
6	2,92	16,51236	1,8874	6,023372
7	2,92	16,63126	1,8874	6,066563

Taulukon VI kahdesta ensimmäisestä osasummasta voidaan laskea x - ja y -koordinaateille keskiarvot, kaavat (31) ja (32). Kyseiset arvot ovat esitetty taulukossa VII.

Taulukko VII Pisteistöjen 1, ..., 7 x - ja y -koordinaattien keskiarvot.

Pisteistö	\bar{x}	\bar{y}
1	0,365	2,010055
2	0,365	2,02268
3	0,222222	2,039269
4	0,365	2,043867
5	0,322222	2,053754
6	0,365	2,064045
7	0,365	2,078907

Sijoittamalla taulukon VI osasummat kaavaan (29), saadaan estimoitua arvo parametrille b_1

$$\begin{aligned}
 b_1 &= \frac{\left(5,866489 - 2,92 \cdot \frac{16,08044}{8}\right) + \dots + \left(6,066563 - 2,92 \cdot \frac{16,63126}{8}\right)}{\left[1,8874 - \frac{(2,92)^2}{8}\right] + \dots + \left[1,8874 - \frac{(2,92)^2}{8}\right]} \\
 &= \frac{-0,025582}{5,895911} = -0,004339
 \end{aligned}$$

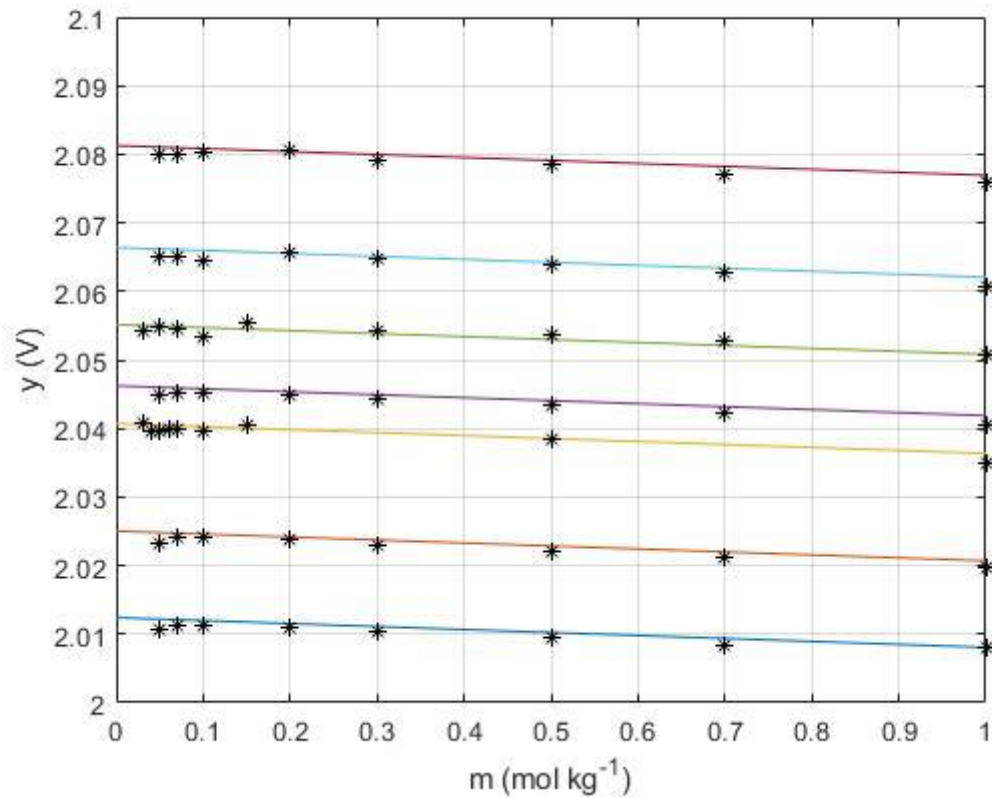
Sijoitetaan parametri b_1 ja taulukon VI keskiarvot yhtälöihin (30).

Nämä $b_0(j)$ arvot ovat etsityssä suoraparvessa (33) y-akselin leikkauspisteitä. Parametri b_1 on saman suoraparven suorien kulmakerroin.

Sijoittamalla $b_0(j)$:n ja b_1 :n arvot yhtälöihin (16), saadaan etsitty suoraparvi (33)

$$\begin{aligned}
 y &= 2,011638549 - 0,004339x \\
 y &= 2,024263549 - 0,004339x \\
 y &= 2,04023327 - 0,004339x \\
 y &= 2,045451049 - 0,004339x \\
 y &= 2,055151919 - 0,004339x \\
 y &= 2,065629 - 0,004339x \\
 y &= 2,080491049 - 0,004339x
 \end{aligned} \tag{33}$$

Kuvassa 1 on sovitettu suoraparvi (33) mitattuihin sähkömotorisiin voimiin.



Kuva 1. Suoraparven (33) sovitus mittauspisteisiin. Pisteet ovat kaavalla (12) laskettuja y :n arvoja molaalisuuden funktiona. Alin suora edustaa natriumin laimeinta (0,001291) osuutta amalgaamissa ja ylin vahvinta (0,01251).

Suorat sopivat hyvin mitattuihin pisteisiin. Pitää kuitenkin huomata, että y -akselin arvot muuttuvat vasta toisessa desimaalissa, joten sopivuus näyttää kuvassa helposti hyvältä. Mitattujen pisteiden ja laskettujen arvojen residuaalit löytyvät liitteestä I (kuva 5). Näistä voidaan tutkia pisteiden sopivuutta paremmin. Residuaaleissa on pientä trendiä havaittavissa, mutta mitattujen ja ennustettujen pisteiden ero on alle 5 mV.

Parametrille B_1 saadaan nyt estimoitua arvo kaavalla (14)

$$B_1 = -\frac{F b_1}{2RT} = 0,084438$$

$E^\circ[\text{Na}^+|\text{Na}(\text{Hg})]$:n määrittämiseksi tarvitaan kaava (15). Näin saadaan z -arvot, jotka on esitetty taulukossa VIII. Myös kaavan (15) vaatimat $b_0(j)$:n arvot löytyvät samasta taulukosta.

Taulukko VIII Pisteistöjen natriumin mooliosuudet, b_0 -arvot sekä z -arvot kaavasta (20).

Pisteistö	$t=x_{\text{Na}}$	b_0	z
1	0,001291	2,011638549	2,182556
2	0,00202	2,024263549	2,183679
3	0,00363	2,04023327	2,184589
4	0,004268	2,045451049	2,185647
5	0,00588	2,055151919	2,187115
6	0,00795	2,065629	2,189843
7	0,01251	2,080491049	2,193057

Yksinkertaiselle regressiolle ovat voimassa seuraavat kaavat

$$a_1 = \frac{\sum z_i t_i - (\sum t_i)(\sum z_i)/n}{\sum t_i^2 - (\sum t_i)^2/n} \quad (34)$$

ja

$$a_0 = \bar{z}_i - a_1 \bar{t}_i \quad (35)$$

jossa \bar{z}_i z -arvojen keskiarvo

\bar{t}_i natriumin mooliosuuksien keskiarvo.

Kaavasta (34) saadaan a_1 :lle arvoksi

$$a_1 = \frac{0,0821917 - 0,037549 \cdot 15,306485/7}{0,0002914168 - (0,037549)^2/7} = 0,9507533$$

ja kaavasta (35) a_0 :lle arvo

$$a_0 = 2,186641 - 0,9507533 \cdot 0,005364143 = 2,181541$$

Näin ollen pienimmän neliösumman yhtälöksi saadaan suora (36)

$$z = 2,181541 + 0,95075t \quad (36)$$

Natriumin aktiivisuuskertoimen kaavan (22) mukaan k on yhteydessä parametriin a_1 seuraavasti

$$k = \frac{a_1 F}{RT} \quad (37)$$

Sijoittamalla edelliseen yhtälöön vakioiden ja a_1 :n arvon, saadaan k :lle arvo 37. Näin ollen voidaan yhtälö (18) saattaa muotoon, josta voidaan laskea natriumkloridin aktiivisuuskertoimia laimeissa liuoksissa.

$$f_{\text{Na}} = e^{37x_{\text{Na}}} \quad (38)$$

Yhtälön (21) mukaan saadaan määritettyä arvo $E^\circ[\text{Na}^+|\text{AgCl}|\text{Cl}^-]$:lle

$$a^\circ = E^\circ = 2,181541 \text{ V}$$

Tarvittavat tiedot on saatu laskettua ja voidaan määrittää natriumamalgaamielektrodin standardipotentiaali seuraavasti

$$\begin{aligned} E^{\circ}[\text{Na}^+|\text{Na}(\text{Hg})] &= E^{\circ}[\text{Ag}^+|\text{AgCl}|\text{Cl}^-] - a_0 \\ &= (0,22234 - 2,181541)V \\ &= -1,95920V \end{aligned}$$

Mussini et al. ratkaisivat omissa laskuissaan, jotka poikkeavat suurelta osin tässä työssä esitetyistä laskuista, kyseiselle kennolle arvon $-(1,95892 \pm 0,00023)V$. Tässä työssä käytettiin useampia mittauspisteistä, kuin heidän laskuissa. Tulokset ovat hyvin lähellä toisiaan, joskin heidän saamansa arvo hiukan pienempi. Voidaan siis todeta, että molempien laskutavat ovat päteviä, ja aktiivisuuskertoimia natriumille voidaan laskea yhtälöllä (38).

3.3 Kaliumkloridi

Seuraavaksi tutkitaan KCl mittauksia. Tehdään samat oletukset kuin edellisessä kappaleessa, jotta voidaan hyödyntää samaa matemaattista mallia. Määritetään pisteistöt kaliumin mooliosuuksien mukaan. Pisteistöjen x -arvot ovat kaliumkloridin molaalisuuksia, ja y -arvot ovat kaavalla (12) laskettu. Pisteistöt löytyvät taulukosta IX.

Taulukko IX Kaliumiamalgaamimittauksista saadut pisteistöt 298,15K:n lämpötilassa. Parametreistä x :t ovat kaliumin molaalisuuksia ja y :t kaavalla (12) laskettuja arvoja.

Pisteistö 1		Pisteistö 2		Pisteistö 3		Pisteistö 4	
0,001433		0,003279		0,004148		0,007648	
x	y	x	y	x	y	x	y
0,1	2,033450797	0,05	2,055618968	0,1	2,063951	0,1	2,087951
0,2	2,032436677	0,1	2,055840797	0,2	2,063297	0,2	2,087487
0,3	2,034254486	0,2	2,056186677	0,3	2,063614	0,5	2,088197
0,4	2,033202763	0,3	2,056124486	0,4	2,063443	0,6	2,087475
0,5	2,033376796	0,6	2,055724962	0,5	2,063447		
				0,6	2,063205		

Taulukko IX jatkuu.

Pisteistö 5		Pisteistö 6		Pisteistö 7	
0,01172		0,01469		0,0183	
x	y	x	y	x	y
0,05	2,103369	0,1	2,115190797	0,05	2,127629
0,1	2,103171	0,2	2,115016677	0,1	2,127841
0,3	2,103744	0,3	2,114664486	0,2	2,128257
0,6	2,103925	0,4	2,114552763	0,3	2,127844
		0,5	2,114346796	0,6	2,128325
		0,6	2,114054962		
		0,7	2,113779901		

Taulukko IX jatkuu.

Pisteistö 8		Pisteistö 9		Pisteistö 10	
0,01925		0,02919		0,04014	
x	y	x	y	x	y
0,1	2,131301	0,1	2,158501	0,1	2,186100797
0,2	2,131197	0,2	2,158257	0,2	2,186116677
0,3	2,130974	0,3	2,158124	0,3	2,185744486
0,4	2,130823	0,4	2,157953	0,4	2,185352763
0,5	2,130677	0,5	2,157777	0,5	2,185436796
0,6	2,130375	0,6	2,157565	0,6	2,185144962
0,7	2,13002	0,7	2,15724	0,7	2,184819901

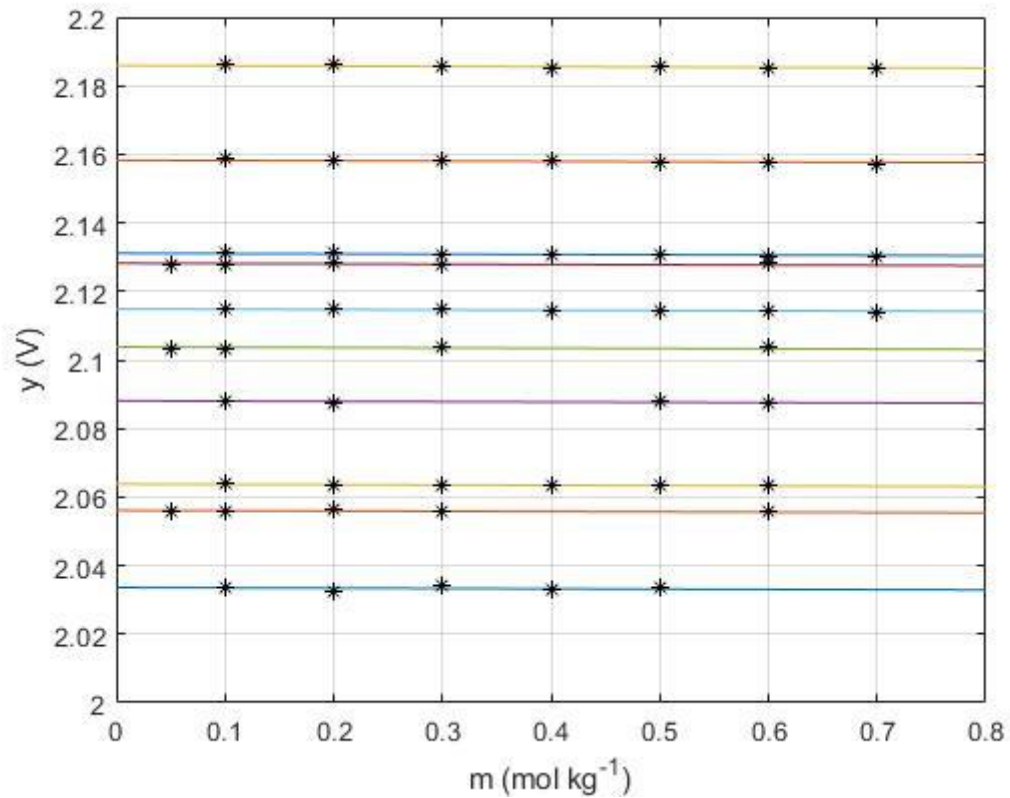
Suoritetaan laskut samalla tavalla kuin natriumamalgaamin kanssa.

Pisteistöjä näissä mittauksissa on kymmenen, joten kaavassa (26) oleva N saa nyt arvon 10.

Yhtälöllä (29) saadaan estimoitua arvo parametrille b_1 . Parametrin $b_0(j)$ arvot saadaan yhtälöillä (30). Kaliumkloridimittauksista saadaan suoraparvi, joka on seuraavaa muotoa, taulukon IX mukaisessa järjestyksessä:

$$\begin{aligned}y &= 2,0336068 - 0,000875x \\y &= 2,0561179 - 0,000875x \\y &= 2,0637989 - 0,000875x \\y &= 2,088835 - 0,000875x \\y &= 2,1037820 - 0,000875x \\y &= 2,1148651 - 0,000875x \\y &= 2,1281979 - 0,000875x \\y &= 2,1311166 - 0,000875x \\y &= 2,1582666 - 0,000875x \\y &= 2,1858809 - 0,000875x\end{aligned}\tag{39}$$

Kuvassa 2 on esitetty suoraparven (39) sovitukset mitattuihin sähkömotorisiin voimiin.



Kuva 2. Suoraparven (39) sovitus mittauspisteisiin. Pisteet ovat yhtälöllä (12) laskettuja y :n arvoja molaalisuuden funktiona. Alin suora edustaa kaliumin laimeinta (0,001433) osuutta amalgaamissa ja ylin vahvinta (0,04014).

Suorat osuvat hyvin mittauspisteisiin. Voidaan tehdä sama huomio kuin natriumkloridiliuosten kanssa. Kaliumkloridin residuaalit löytyvät liitteestä I (kuva 6).

Parametrille B_1 saadaan nyt estimoitua arvo kaavalla (14)

$$B_1 = -\frac{Fb_1}{2RT} = 0,01703$$

Kaliumamalgaamituloksia laskettaessa pienimmän neliösumman yhtälöksi kaliumkloridille saadaan seuraava suora (yhtälö (40)) yhtälöstä (24):

$$z = 2,198371 + 1,747159t$$

(40)

Kaavalla (37) saadaan kaliumille määritettyä vakio $k = 68$. Saatetaan kaava (18) muotoon, josta voidaan kaliumin aktiivisuuskertoimia laskea laimeissa liuoksissa. Yhtälö on seuraava:

$$f_K = e^{68x_K} \quad (41)$$

Kaliumin tapauksessa pienimmän neliösumman yhtälön ja y-akselin leikkauspisteestä saada arvo 2,198371V. Tätä käyttämällä voidaan laskea kaliumamalgaamielektrodin standardipotentiaali:

$$\begin{aligned} E^\circ[\text{K}^+|\text{K}(\text{Hg})] &= E^\circ[\text{Ag}^+|\text{AgCl}|\text{Cl}^-] - a_0 \\ &= (0,22234 - 2,198371)V \\ &= -1,97603V \end{aligned}$$

Matemaattinen formulointi onnistui hyvin kaliumkloridin osalta. Giordano, Longhi, Mussini ja Rondinini laskivat itse kyseiselle elektrodille potentiaaliksi samassa lämpötilassa $-(1,97547 \pm 0,00027)V$. Tässä työssä saatu tulos on hieman suurempi kuin heidän saamansa tulos. Heidän laskuissaan vahvimmat molaalisuudet jätettiin huomiotta. Myös heidän laskemismenetelmä poikkesi huomattavasti tässä työssä esitetystä. Voidaan tällekin aineelle todeta, että suoraparven sovittaminen, ja aktiivisuuskertoimien määrittäminen onnistuu laimeissa liuoksissa.

3.4 Rubidiumkloridi

Käytetään nyt viitteessä rubidiumkloridin [7] esitettyjä smv-arvoja. Nyt voidaan tehdä samat oletukset kuin aikaisemmissa kappaleissa, ja käyttää samaa matemaattista formulointia. Jaetaan kyseiset mittauspisteet niitä vastaaviin x - ja y -koordinaatteihin mooliosuuksien perusteella. Nämä arvot on esitetty taulukossa X.

Taulukko X Rubidiumin pisteistöt 298,15 K:n lämpötilassa. Parametreistä x :t ovat rubidiumin molaalisuuksia ja y :t kaavalla (12) laskettuja arvoja.

Pisteistö 1		Pisteistö 2		Pisteistö 3		Pisteistö 4	
0,00082		0,001778		0,00269		0,00707	
x	y	x	y	x	y	x	y
0,05	2,01067185	0,05	2,033211847	0,05	2,045502	0,05	2,079762
0,1	2,01091479	0,1	2,032934787	0,1	2,046265	0,1	2,079985
0,2	2,0104384	0,2	2,032408401	0,2	2,046848	0,2	2,079438
0,3	2,00998245	0,3	2,032092453	0,3	2,044922	0,3	2,079382
0,4	2,00960719	0,4	2,031597195	0,4	2,044897	0,4	2,078307
0,45	2,00980571	0,45	2,031495706	0,45	2,043536	0,45	2,078706
0,5	2,00899542	0,5	2,03131542	0,5	2,045215	0,5	2,077995

Taulukko X jatkuu.

Pisteistö 5		Pisteistö 6		Pisteistö 7	
0,01187		0,01344		0,02121	
x	y	x	y	x	y
0,05	2,103422	0,05	2,110852	0,05	2,139562
0,1	2,102715	0,1	2,110655	0,1	2,140185
0,2	2,101208	0,2	2,110698	0,2	2,139288
0,3	2,099872	0,3	2,109762	0,3	2,138062
0,45	2,100176	0,4	2,109297	0,4	2,139127
0,5	2,098865	0,45	2,109296	0,45	2,137896
		0,5	2,109125	0,5	2,138395

Muodostetaan rubidiumkloridille suoraparvi (42) laskemalla b_1 arvo yhtälöstä (29) ja $b_0(j)$ arvot yhtälöistä (30).

$$y = 2,009580153 + 0,001677x$$

$$y = 2,031671581 + 0,001677x$$

$$y = 2,0448331 + 0,001677x$$

$$y = 2,07860301 + 0,001677x$$

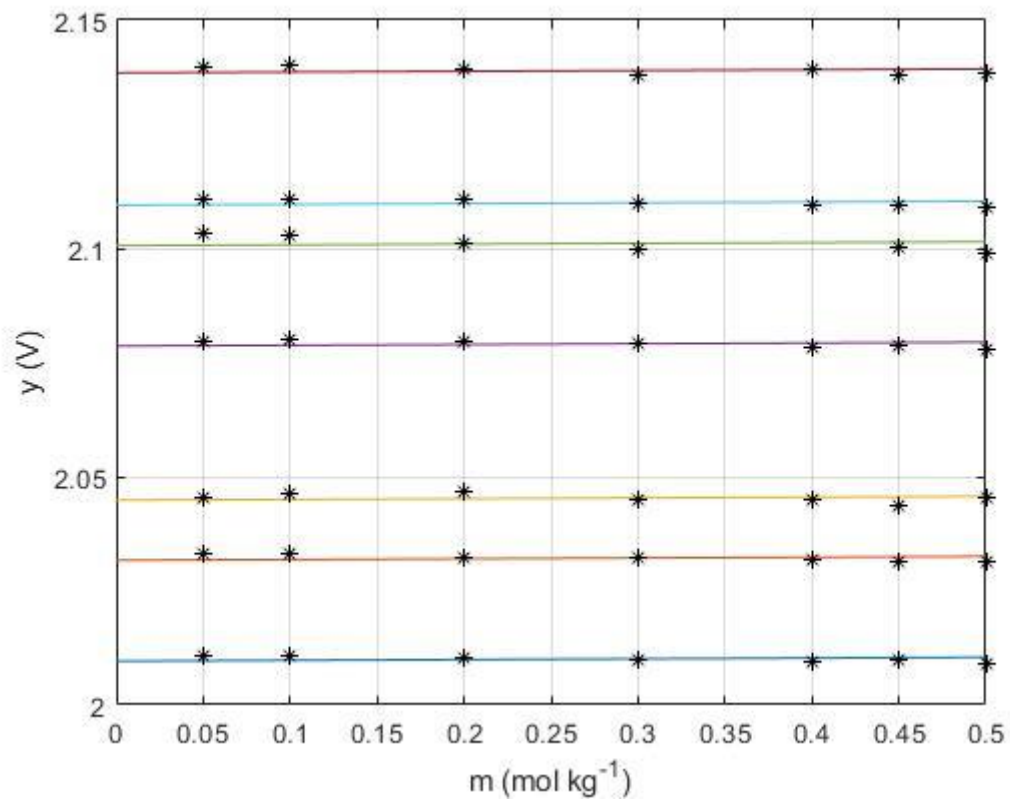
$$y = 2,100595804 + 0,001677x$$

$$y = 2,109475867 + 0,001677x$$

$$y = 2,138451581 + 0,001677x$$

(42)

Kuvassa 3 on esitetty suoraparven (42) yhteensopivuus mitattujen pisteiden kanssa.



Kuva 3. Suoraparven (42) sovitus mittauspisteisiin. Pisteet ovat yhtälöllä (12) laskettuja y :n arvoja molaalisuuden funktiona. Alin suora on rubidiumin pienin (0,00082) mooliosuus amalgaamissa ja ylin suurin (0,02121).

Suorat sopivat hyvin mittauspisteisiin. Huomioidaan samat asiat kuin natriumin- ja kaliuminamalgaamin kanssa. Rubidiumin tapauksen residuaalit löytyvät liitteestä I (kuva 7).

Parametrille B_1 saadaan nyt estimoitua arvo kaavalla (14)

$$B_1 = -\frac{Fb_1}{2RT} = -0,032643$$

Määritetään yhtälöiden (34) ja (35) avulla rubidiumille amalgaamissa suora (43).

$$z = 2,1903644 + 2,1885330t \quad (43)$$

Kaavalla (37) saadaan määritettyä rubidiumille vakio $k = 85$. Saatetaan kaava (18) muotoon, josta voidaan laskea rubidiumin aktiivisuuskertoimia laskea laimeissa liuoksissa. Yhtälö on seuraava:

$$f_{Rb} = e^{85x_{Rb}} \quad (44)$$

Rubidiumin pienimmän neliösumman yhtälön ja y-akselin leikkauspisteestä saada arvo 2,190364438 V. Tätä käyttämällä voidaan laskea rubidiumamalgaamielektrodin standardipotentiaali.

$$\begin{aligned} E^\circ[\text{Rb}^+|\text{Rb}(\text{Hg})] &= E^\circ[\text{Ag}^+|\text{AgCl}|\text{Cl}^-] - a_0 \\ &= (0,22234 - 2,190364438) \text{ V} \\ &= -1,96802 \text{ V} \end{aligned}$$

Tämä tulos poikkeaa hieman Longhin, Mussinin ja Osimanin saamasta arvosta. Heidän määrittämänsä standardipotentiaali on $-(1,96994 \pm 0,00028)$ V. Pitää kuitenkin ottaa huomioon, että he tutkivat rubidiumkloridin molaalisuuksia vain $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$ asti [5].

Toisaalta, he laskivat ensimmäisen ekstrapoloinnin myös toisella tavalla, ja huomasivat että tulos pieneni $0,32 \text{ mV}$ [5]. Voidaan päätellä, että tässä työssä saatu tulos on pätevä rubidiumin osalta.

3.5 Cesiumkloridi

Tehdään samat oletukset kuin edellisissä kappaleissa. Käytetään samaa matemaattista formulointia ja estimoidaan suoraparvi. Formuloinnin avulla ratkaistaan vielä cesiumamalgamielektrodin standardipotentiaali, ja verrataan sitä Mussinin, Longhin ja Rivan saamaan arvoon.

Muutetaan ensin mittausdata niitä vastaavaksi pisteistöiksi, taulukko XI.

Taulukko XI Cesiumin pisteistöt $298,15\text{K}$:n lämpötilassa. Parametreistä x :t ovat kaliumin molaalisuuksia ja y :t kaavalla (12) laskettuja arvoja.

Pisteistö 1		Pisteistö 2		Pisteistö 3	
0,000665		0,001289		0,005521	
x	y	x	y	x	y
0,1	1,985117	0,05	2,004709656	0,1	2,051177
0,2	1,984621	0,1	2,004267165	0,2	2,050901
0,3	1,983993	0,2	2,003970726	0,3	2,050483
0,4	1,983835	0,3	2,003692542	0,4	2,049945
0,5	1,984104	0,4	2,003375337	0,5	2,050474
0,6	1,982953	0,5	2,003023794	0,6	2,049303
0,7	1,983011	0,6	2,002352991	0,7	2,049491

Taulukko XI jatkuu.

Pisteistö 4		Pisteistö 5		Pisteistö 6	
0,006073		0,009942		0,01337	
x	y	x	y	x	y
0,05	2,05668	0,1	2,076997	0,1	2,093097
0,1	2,055277	0,2	2,076761	0,2	2,092811
0,2	2,055481	0,3	2,075933	0,3	2,092283
0,3	2,054863	0,4	2,075765	0,4	2,091815
0,4	2,054685	0,5	2,076234	0,5	2,092454
0,5	2,053904	0,6	2,074923	0,6	2,090813
0,6	2,053853	0,7	2,075281	0,7	2,090981

Muodostetaan cesiumkloridille suoraparvi (45) laskemalla b_1 arvo yhtälöstä (29), ja $b_0(j)$ arvot yhtälöistä (30).

$$y = 1,985358183 - 0,003526x$$

$$y = 2,004710581 - 0,003526x$$

$$y = 2,051663898 - 0,003526x$$

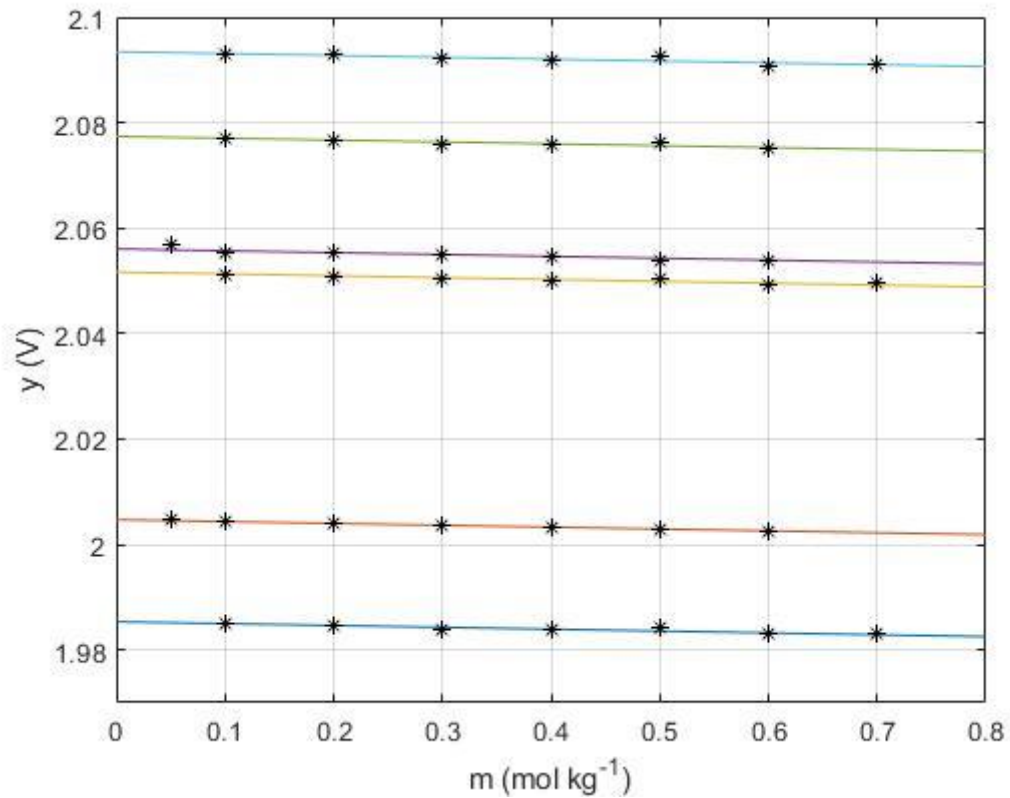
$$y = 2,056046295 - 0,003526x$$

$$y = 2,077395326 - 0,003526x$$

$$y = 2,093446755 - 0,003526x$$

(45)

Kuvassa 4 on esitetty suoraparven (45) yhteensopivuus mittauspisteiden kanssa.



Kuva 4. Suoraparven (45) sovitus mittauspisteisiin. Pisteet ovat yhtälöllä (12) laskettuja y :n arvoja molaalisuuden funktiona. Alin suora edustaa cesiumin pienintä (0,000665) osuutta amalgaamissa ja ylin suurinta (0,01337).

Parametrille B_1 saadaan nyt estimoitua arvo kaavalla (14)

$$B_1 = -\frac{Fb_1}{2RT} = 0,06863$$

Määritetään cesium metallille amalgaamissa pienimmän neliösumman yhtälö (46).

$$z = 2,1721728 + 2,4022111t$$

(46)

Kaavalla (37) saadaan määritettyä cesiumille vakio $k = 94$. Saatetaan kaava (18) muotoon, josta voidaan kaliumin aktiivisuuskertoimia laskea laimeissa liuoksissa. Yhtälö on seuraava

$$f_{\text{Cs}} = e^{94x_{\text{Cs}}} \quad (47)$$

Cesiumin pienimmän neliösumman yhtälön ja y-akselin leikkauspisteestä saada arvo 2,17217281 V. Tätä käyttämällä voidaan laskea cesiumamalgaamielektrodin standardipotentiaali.

$$\begin{aligned} E^{\circ}[\text{Cs}^+|\text{Cs}(\text{Hg})] &= E^{\circ}[\text{Ag}^+|\text{AgCl}|\text{Cl}^-] - a_0 \\ &= (0,22234 - 2,17217281) \text{ V} \\ &= -1,94983 \text{ V} \end{aligned}$$

Mittauspisteiden määrästä huolimatta formulointi onnistui cesiumillekin. Mussini, Longhi ja Riva määrittivät omissa laskuissaan kyseiselle elektrodille samassa lämpötilassa arvon $-(1,95018 \pm 0,00034)$ V. Tässä tutkimuksessa saatu tulos on hyvin lähellä heidän määrittämänsä arvoa.

Yhtälöillä (38), (41), (44) ja (47) saadaan laskettua aktiivisuuksia alkalimetalleille mooliosuuden funktiona tutkitussa lämpötilassa 298,15 K lämpötilassa.

3.6 Alkalimetallien aktiivisuus elohopeassa

Taulukossa XII on esitetty eri alkalimetallien aktiivisuuskertoimia mooliosuuksien funktiona. Arvot ovat laskettu kaavojen (38), (41), (44) ja (47) avulla.

Taulukko XII Alkalimetallien aktiivisuuskertoimia mooliosuuden funktiona lämpötilassa 298,15K.

x_M	Na	K	Rb	Cs
0,001	1,038	1,070	1,089	1,099
0,003	1,117	1,226	1,290	1,326
0,005	1,203	1,405	1,530	1,600
0,007	1,296	1,610	1,813	1,931
0,009	1,395	1,844	2,149	2,330
0,01	1,448	1,974	2,340	2,560
0,015	1,742	2,773	3,579	4,096
0,02	-	3,896	5,474	-
0,025	-	5,474	-	-
0,03	-	7,691	-	-
0,035	-	10,8049	-	-
0,04	-	15,1803	-	-

Tulokset osoittavat, että amalgaamit ovat hyvin epäideaalisia. Myös jo laimeissa amalgaameissa eri alkalimetallien aktiivisuuskertoimet ovat erilaisia.

4 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työssä tutkittiin alkalimetallien aktiivisuuskertoimia laimeissa amalgaameissa 25°C:n lämpötilassa. Ne määritettiin käyttämällä aivan uutta laskentatapaa. Näiden aktiivisuuskertoimien määrittäminen muilla tavoilla kuin kennomittauksilla on erittäin vaikeaa. Esitetty suoraparven menetelmää ei ole ennen tässä yhteydessä käytetty.

Matemaattisen formuloinnin avulla lasketut standardipotentialit alkalimetalleille amalgaamissa vastasivat hyvin aiempia tutkimuksia [5-8]. Tulokset poikkesivat hieman jokaisella tutkitulla amalgaamilla, mutta ero oli todella pieni, se ilmeni vasta neljännessä

merkitsevässä numerossa. Tämä tilastollinen käsittely on teoreettisesti parempi kuin italialaisten tutkijoiden käyttämä laskentamenetelmä.

Ottamalla huomioon edelliset kohdat, voidaan todeta, että matemaattinen formulointi onnistui jokaisen alkalimetallin kohdalla erittäin hyvin. Näin ollen aktiivisuuskertoimet natriumille, kaliumille, rubidiumille ja cesiumille voidaan laskea tarkasti yhtälöiden (38), (41), (44) ja (47) avulla.

Alkalimetallien aktiivisuuskertoimista huomataan, että niiden amalgaamit ovat hyvin epäideaalisia. Lisäksi eri metallien aktiivisuuskertoimet poikkeavat jo pienimmässä (0,001) mooliosuudessa huomattavasti toisistaan.

Tutkimuksia tästä aiheesta voi jatkaa käyttämällä samaa laskentamenetelmää eri lämpötiloissa ja eri metalleille, mikäli aineistoja on olemassa ja reversiibeilitä elektrodeja löytyy.

LÄHTEET

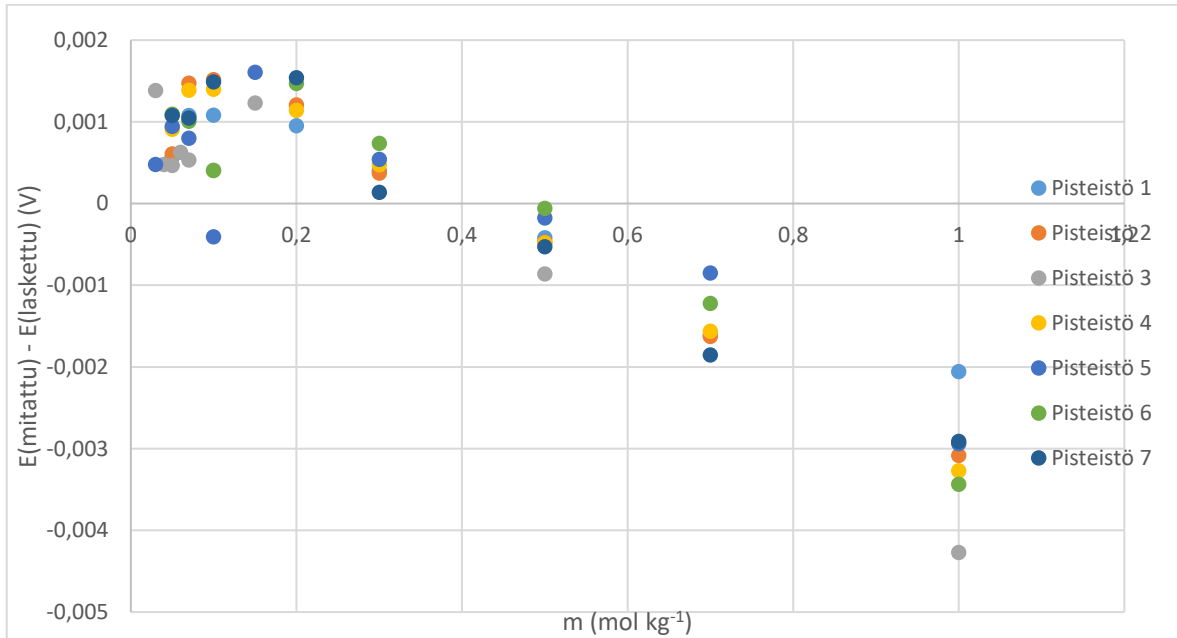
- [1] Harned H. S. The Electromotive Forces of Uni-Univalent Halides in Concentrated Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, Vol. 51, pp. 416-427.
- [2] Harned H. S., Nims L. F. The Thermodynamic Properties of Aqueous Sodium Chloride Solutions from 0 to 40°. *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, Vol. 54, pp. 423-432.
- [3] Harned H. S., Cook M. A. The Thermodynamics of Aqueous Potassium Chloride Solutions from Electromotive Force Measurements. *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, Vol. 59, No. 7. pp. 1290-1292.
- [4] Harned H. S., Cook M. A. The Thermodynamics of Aqueous Chloride Solutions from 0 to 40° from Electromotive Force Measurements. *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, Vol. 61, pp. 495-497.
- [5] Mussini T., Maina A., Pagella A. Standard Potentials of the Sodium Amalgam Electrode at Various Temperatures, With Related Thermodynamic Functions. *J. Chem. Thermodynamics*, 1971, Vol 3, pp. 281-288.
- [6] Giordano G. M., Longhi P., Mussini T., Rondinini S. Standard Potentials in Water for the Potassium Amalgam Electrode from 283.15 to 298.15 K and for the Thermodynamic Functions for Dilute Potassium Amalgams and for Aqueous Potassium Chloride. *J. Chem. Thermodynamics*, 1977, Vol 9, pp. 997-1004.
- [7] Longhi P., Mussini T., Osimani C. Standard Potentials of the Rubidium Amalgam Electrode, and Thermodynamic Functions for Dilute Rubidium Amalgams and for Aqueous Rubidium Chloride. *J. Chem. Thermodynamics*, 1974, Vol 6, pp. 227-235.
- [8] Mussini T., Longhi P., Riva G. Standard Potentials of the Cesium Amalgam Electrode, and Thermodynamic Functions for Dilute Cesium Amalgams and for Aqueous Cesium Chloride. *J. Chem. Thermodynamics*, 1972, Vol 4, pp. 591-601.
- [9] Partanen J. I., Covington A. K. Re-Evaluation of the Thermodynamic Activity Quantities in Aqueous Sodium and Potassium Chloride Solutions at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data*, 2009, Vol. 54, pp. 208-219.

- [10] Partanen J. I. Mean Activity Coefficients and Osmotic Coefficients in Dilute Aqueous Sodium or Potassium Chloride Solutions at Temperatures from (0 to 70) °C. *J. of Chem. Eng. Data*, 2016, Vol. 61, pp. 286-306.
- [11] Partanen J. I. Re-Evaluation of the Thermodynamic Activity Quantities in Aqueous Rubidium and Cesium Chloride Solutions at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, Vol. 55, pp. 249-257.
- [12] Bates R. G., Bower V. E. Standard Potential of the Silver-Silver-Chloride Electrode from 0° to 95° C and the Thermodynamic Properties of Dilute Hydrochloric Acid Solutions. *J. of Res. of the Nat. Bur. of Stand.*, 1954, Vol. 53. No. 5. pp. 283-290.
- [13] Ergun S. Application of the Principal of Least Squares to Families of Straight Lines. *Ind. and Eng. Chem.*, 1956, Vol. 48, pp. 2063-2068.

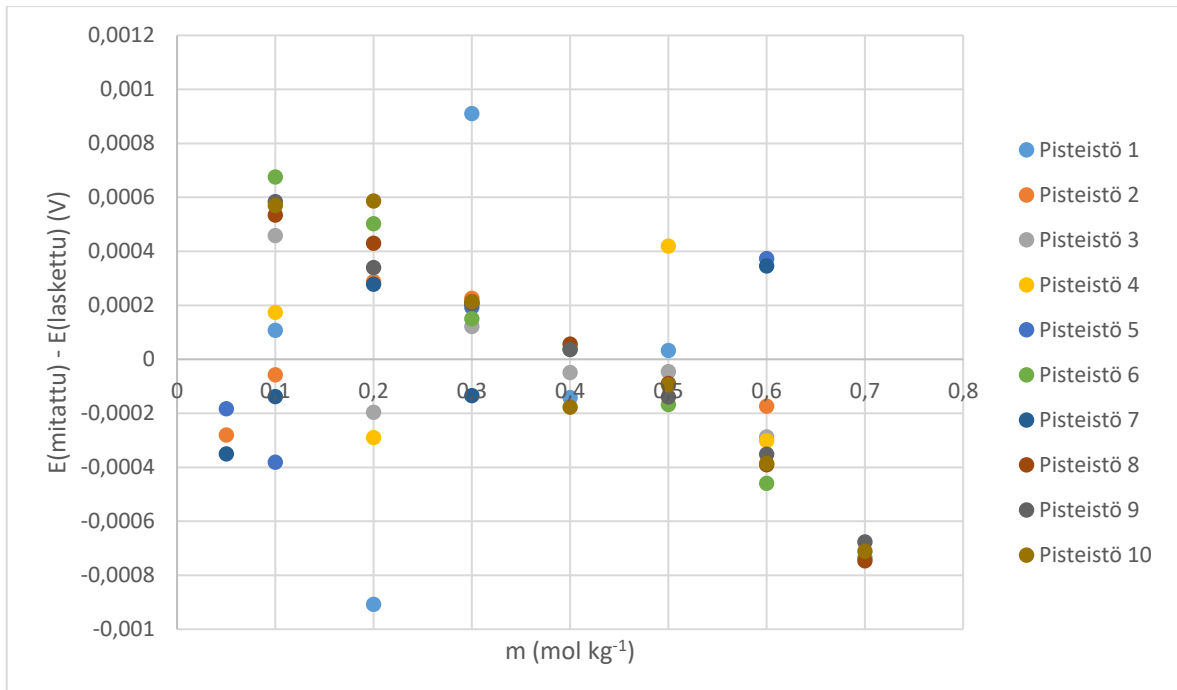
LIITTEET

Liite I Residuaalit

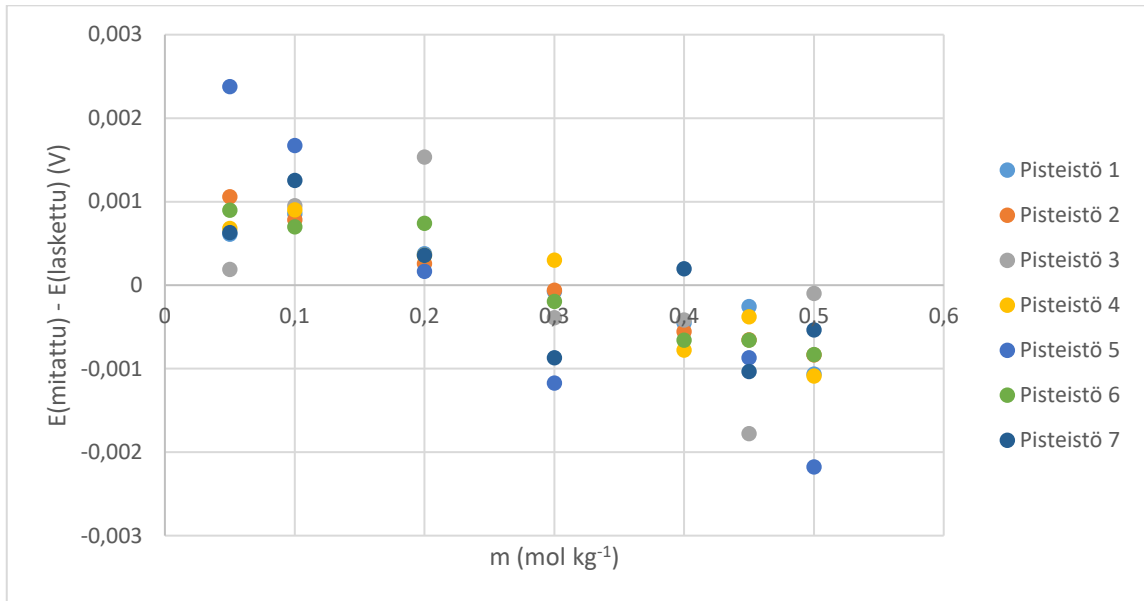
Liite I Residuaalit



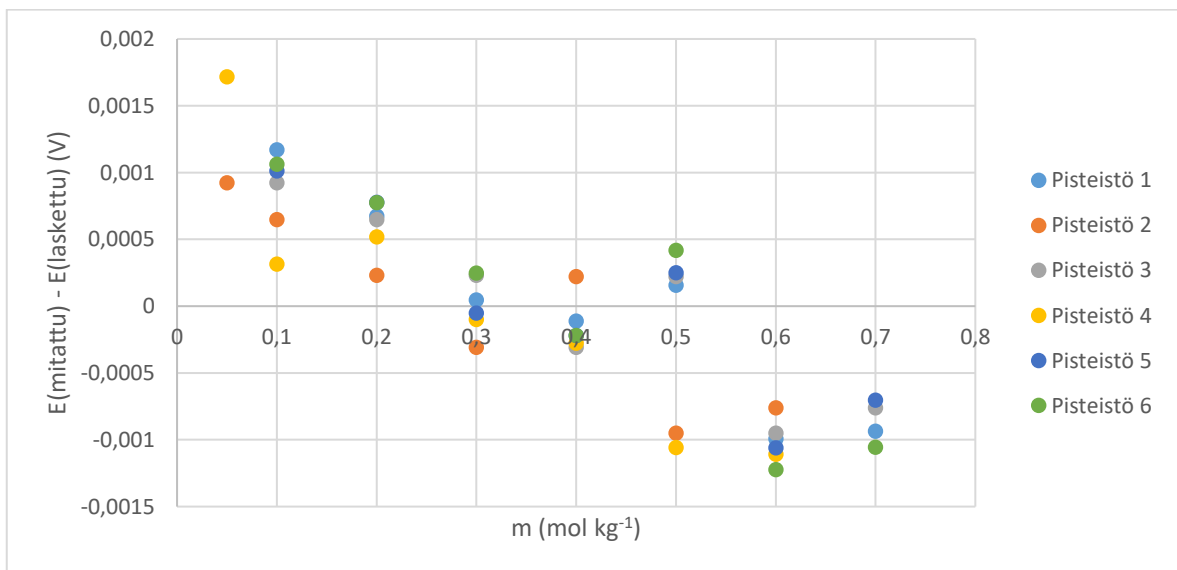
Kuva 5. Natriumkloridin pisteistöjen residuaalit molaalisuuden funktiona.



Kuva 6. Kaliumkloridin pisteistöjen residuaalit molaalisuuden funktiona.



Kuva 7. Rubidiumkloridin pisteistöjen residuaalit molaalisuuden funktiona.



Kuva 8. Cesiumkloridin pisteistöjen residuaalit molaalisuuden funktiona.