

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

V.PAST

ELEKTROKEEMILISED
PROTSESSID

TARTU 1961

V-41292

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOI

ANORGAANILISE KEEMIA KATEEDER

V.PAST

ELEKTROKEEMILISED
PROTSESSID

TARTU 1961

Тартуский государственный университет
ЭССР, г. Тарту, ул. Юликооли, 18
В. Паст

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
На эстонском языке

Vastutav toimetaja J. Raudsepp
Korrektor E. Oja

=====
TRÜ Rotaprint 1961. Trükiplaanid 4,4.
Tir. 200 eks. MB 01490. Tell. nr. 478.

Hind 13 kop.

EESSÕNA.

Käesolev õpik on kasutatav abimaterjalina füüsikalise keemia kursuse omandamisel keemia-, bioloogia-, farmaatsia-, geoloogia- ja teistes osakondades. Ta sisaldab elektrokeemiliste protsesside teooriat, elektromotoorsete jõudude ja elektrootentsiaalide mõõtmiste meetodikat ning laboratoorsete tööde kirjeldusi. Laboratoorsete tööde mahu poolest vastab õpik ülikoolide keemiaosakondade füüsikalise keemia programmile. Teiste osakondade üliõpilased teostavad toodud töödest need, mida näeb ette vastava osakonna füüsikalise ja kolloidkeemia kursuse programm. Õpiku lõpus on toodud laboratoorsetel töödel tarvisminevate suuruste tabelid ja antud ülevaade raamatus esinevatest tähistustest.

I. ELEKTROMOTOORSED JÕUD.

A. Teoreetiline osa.

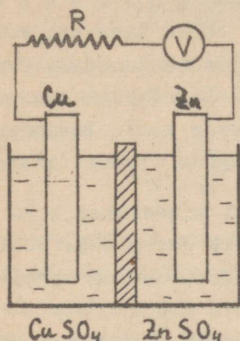
1. Galvaaniline element.

Galvaaniliseks elemendiks nimetatakse seadeldist, milles keemilise protsessi energia muudetakse elektrienergiaks. Tavaline galvaaniline element koosneb kahest elektrolüüdilahusesse paigutatud elektroodist. Elektroodid ühendatakse omavahel metalljuhtmega ja saadud sulatud ahelas tekib elektrivool. Elemendi töötamisel kulgevad elektroodidel elektrokeemilised reaktsioonid, nende reaktsioonide energia ongi elektrienergia allikaks.

Paljudel juhtudel kaasneb galvaanilise elemendi töötamisega summaarne keemiline muundumine, mida võib määrata, arvestades kõiki elemendi üksikosades kulgevaid protsesse. Selliseid elemente nimetatakse keemilisteks. Teist tüüpi elementides ei esine summaarset keemilist reaktsiooni, sest ühel elektroodil kulgev reaktsioon on sel juhul täielikult vastupidine reaktsioonile teisel elektroodil. Kuna elektroodid sellises elemendis asetsevad erineva kontsentratsiooniga lahustes, siis tekib elemendis vool aine ülekandumisel kõrgema kontsentratsiooniga lahusest madalama kontsentratsiooniga lahusesse vabaneva energia arvel. Selliseid elemente nimetatakse kontsentratsioonilisteks.

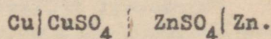
Keemilise elemendi näitena vaatleme Danielli-Jakobi elementi. Nimetatud element koosneb CuSO_4 lahusesse sukeldatud vaskelektroodist ja ZnSO_4 lahuses olevast tsinkelektroodist

(vt. joon. 1). Lahused on üksteisest eraldatud poorse vahe-
seinaga, mis takistab nende
segunemist, kuid võimaldab
ioonide liikumist ühe elekt-
roodi ruumist teise.



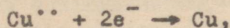
Joon. 1.
Vask-tsinkelemendi skeem.

Skemaatiliselt võib vask-
tsinkelementi üles kirjutada
järgmiselt:

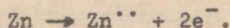


Kui ühendada elektrodid oma-
vahel, siis näitab välisahel-
lasse lülitatud mõõteriist V
(joon. 1) voolu, mis on suu-
natud vaskelektroodilt tsink-
elektroodile (elektronid liiguvad tsingilt vasele). Arves-
tades voolu suunda välisahelas, on antud elemendis vask po-
sitiivseks ja tsink negatiivseks elektrodiks.

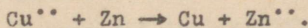
Elektrivoolu allikaks elemendis on metallelektroodide ja
elektrolüütilahuste kokkupuutepindadel kulgevad elektrokeemilised reaktsioonid. Positiivsel elektrodil toimub metalli sadenemine:



negatiivsel elektrodil metalli lahustumine:



Liites need kaks võrrandit, saame elemendis kulgeva summaarse reaktsiooni võrrandi:



Elektroodi, kus toimub metalli sadenemine (ehk üldiselt mingi redutseerimisreaktsioon), nimetatakse katoodiks ja elekt-
roodi, kus toimub metalli lahustumine (üldiselt mingi oksüdeerimisreaktsioon), anoodiks. Seega on vasktsinkelemendis katoodiks vaskelektrood ja anoodiks tsinkelektrood.

Mida suurem on elemendi välisahela takistus R (joon.1),

seda aeglasemalt kulgevad reaktsioonid elektroodidel. Kui ühendada elektroodid lõpmata suure takistuse kaudu, siis kulgevad reaktsioonid aeglaselt ja element töötab pöörduvalt. Pöörduvus sõltub peale elementi läbiva voolu tugevuse veel kulgevate elektrokeemiliste reaktsioonide iseloomust. Praktilise tähtsusega elemendid (näiteks Danielli-Jakobi element) töötavad pöörduvalt ainult küllalt väikese voolu läbimisel. Suure voolu läbijuhtimisel muutub igasugune element mittepöörduvaks.

Pöörduvalt töötava elemendi korral muudetakse kogu keemilise reaktsiooni energia elektriliseks energiaks. Mõõtmisel saadakse sel juhul maksimaalne pinge elektroodide vahel, mida nimetatakse elektromotoorseks jõuks. Seega iseloomustab pöörduvalt töötavat elementi kindel elektromotoorse jõu väärtus, mis ei sõltu mõõtmisviisist ega voolu läbimisest elemendist mõõtmise ajal. Pöörduva elemendi elektromotoorset jõudu on võimalik arvutada süsteemi termodünaamilistest omadustest.

Termodünaamikast on teada, et pöörduva isotermilise keemilise reaktsiooni töö A_{maks} määratakse isotermi võrrandiga

$$A_{maks} = RT \ln K_a - RT \ln \frac{\prod a_j}{\prod a_i} . \quad (I,1)$$

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

Keemilise reaktsiooni energia arvel, mida väljendab reaktsiooni maksimaalne töö A_{maks} , tekib elemendis elektrenergia, mida väljendame elektrilise töö A_e kaudu. Elektriline töö avaldatakse elektromotoorse jõu ja ülekantud laengu korrutisest

$$A_e = nFE . \quad (I,2)$$

Võrrandis (I,2) on E-ga tähistatud elemendi elektromotoorne jõud ja n-ga protsessi elementaaraktist osavõtvate elektronide arv.

Võrrandite (I,1) ja (I,2) põhjal koostame pöörduva elemendi elektromotoorse jõu avaldise

$$E = \frac{RT}{nF} (\ln K_a - \ln \frac{\prod a_i}{\prod a_i}). \quad (I,3)$$

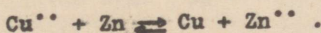
Antud reaktsiooni korral on püsival rõhul ja temperatuuril K_a konstantne. Seega võime võrrandi (I,3) ümber kirjutada järgmiselt:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_i}{\prod a_i}. \quad (I,4)$$

E° -ga tähistatud konstanti nimetatakse galvaanilise elemendi standardseks elektromotoorseks jõuks; ta määrab emj väärtuse, kui elemendis kulgevast reaktsioonist osavõtivate ainete aktiivsused on võrdsed ühega.

2. Elektrodpotentsiaalid.

Pöörduvas vask-tsinkelemendis kulgeb reaktsioon



Avaldame elemendi elektromotoorse jõu võrrandi (I,4) põhjal

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}} a_{\text{Zn}^{++}}}{a_{\text{Cu}^{++}} a_{\text{Zn}}}. \quad (I,5)$$

Kui elektrodideks on võetud puhtad metallid, siis on metalli aktiivsused tahkes faasis võrdsed ühega: $a_{\text{Cu}} = a_{\text{Zn}} = 1$.

Sel juhul

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{++}}}{a_{\text{Cu}^{++}}}. \quad (I,6)$$

Varem näidati, et elemendis kulgevat keemilist protsessi võib vaadelda anood- ja katoodreaktsiooni liitumise tulemusena. Võiks oletada, et galvaanilises elemendis kulgeva reaktsiooni maksimaalne töö kujutab endast samuti elektrodprotsesside maksimaalsete tööde summat. Sel juhul peaks sama elemendi elektromotoorset jõudu esitada kahe suuruse kaudu, millest kumbki iseloomustab ainult ühel elektroodil toimuvat reaktsiooni.¹ Antud elektroodil kulgeva reaktsiooniga

¹ Siin tehtud oletus pole mitte päris õige, sest ta ei arvesta nn. kontaktpotentsiaali. Kuna see mõttekääk viib aga praktiliselt õigetele järeldustele, siis me kasutame seda.

seotud osa elektromotoorsest jõust nimetatakse e l e k t - r o o d p o t e n t s i a a l i k s . Kuna anoodil ja katoodil kulgevad reaktsioonid on oma iseloomult vastassuuna- lised, siis avaldub emj elektrodpotentsiaalide vahest:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 . \quad (I,7)$$

Vaadeldud vask-tsinkelemendi korral

$$E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn} = \left(\varphi_{Cu}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu} \dots \right) - \left(\varphi_{Zn}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn} \dots \right) . \quad (I,8)$$

Valemis (I,8) on standardne emj asendatud standardpotentsiaalide vahega:

$$E^{\circ} = \varphi_{Cu}^{\circ} - \varphi_{Zn}^{\circ} .$$

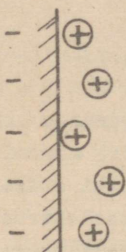
Kahevalentsest metallist elektroodi potentsiaal metallisoola lahuses määratakse järelikult võrrandiga

$$\varphi_{Me} = \varphi_{Me}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Me} \dots . \quad (I,9)$$

φ_{Me}° tähistab võrrandis standardset elektrodpotentsiaali. Antud juhul võib viimast suurust nimetada ka normaalseks elektrodpotentsiaaliks (lühidalt normaalpotentsiaaliks), sest ta määrab elektroodi potentsiaali lahuses, kus metalli ionide aktiivsus on võrdne ühega (seega lahus on ligikaudu ühenormaalne). Võrrandit (I,9) tuntakse füüsikalises keemias tavaliselt N e r n s t i v a l e m i nime all (valemi sai esmakordselt tuntud saksa teadlane W. Nernst 1889.a., kasutades selleks vähem üldist ja vähem ranget tuletuskäiku).

Elektrodpotentsiaali tekkimist metallelektroodil selgitatakse järgmiselt. Kahe faasi - metalli ja elektrolüüdi- lahuse kokkupuutumisel algab nende vahel iseenesest kulgev osakeste vahetamise protsess. Aktiivse metalli kristallvõrest väljuvad katioonid ja siirduvad lahusesse. Elektronid jäävad seejuures metalli ja annavad viimasele negatiivse laengu. Ioonide eemaldamiseks kristallvõrest tuleb kulutada energiat positiivseid metalli ioone negatiivselt laetud pin- naga siduvate tungide ületamiseks. Metallist väljunud ioonid hüdratiseeruvad lahusesse sattumisel ja selle juures vabane-

va energiaga kaetakse kristallvõre lõhkumiseks vajalik energia. Hüdratiseerunud katioonid paigutuvad lahuses metalli pinna läheduses teatud seaduspärasuse järgi: osa nendest asetub vahetult pinnale, teine osa jääb metalli pinna lähedusse. Selles tekib metalli ja lahuse kokkupuutepinnal nn. e l e k t r i l i n e k a k s i k k i h t (vt. joon. 2). Elektrilise



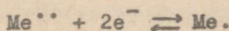
Joon. 2.

Elektrilise kaksikkihi ehitus negatiivse pinnalaengu korral.

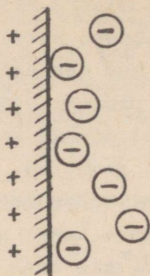
kaksikkihi tõttu esineb metalli ja lahuse vahel potentsiaalide vahe, mis ongi elektroodpotentsiaali tekkimise kõige olulisemaks põhjuseks.

Kaksikkihi tekkimine vähendab metalli aatomite ioniseerumise kiirust. Samal ajal hakkab suurenema vastassuunalise protsessi - metalliioonide neutraliseerimise kiirus. Teatud aja möödumisel võrdsustuvad

mõlema protsessi kiirused ja elektroodil saabub tasakaal:



Tasakaalu iseloomustab elektroodpotentsiaal φ , mille suuruse määrab termodünaamiline võrrand (I,9). Kuna erinevatel metallidel on kristallvõre lõhkumise ja ionide hüdratatsioonienergia väärtused erinevad, siis erinevad ka nende tasakaalupotentsiaalid. Aktiivsetel metallidel, nagu tsingil, on tasakaalupotentsiaal negatiivne ja kaksikkihi ehitus vastab joon. 2 kujutatule. Väheaktiivsetel metallidel, nagu vasel, on tasakaalupotentsiaal positiivne. Sel juhul annavad neutraliseeruvad ioonid metallile positiivse laengu, kaksikkihi lahusesse ulatava osa moodustavad metalli pinnaga elektrostaatiliselt seotud anioonid (vt. joon.3). Aktiivsest metallist elektroodi ühendamisel juhtme abil vähem aktiivsest metallist elektroodiga siirduvad elektronid esimeselt elektroodilt teisele ja metalli lahustumise ning sadenemise protsessid võivad kulgeda pidevalt.



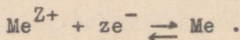
Joon. 3.
Elektrilise kaksikkihi ehitus
positiivse pinnalaengu korral.

3. Elektrodide klassifitseerimine.

Elektroode jaotatakse: a) esimest liiki elektrodideks, b) teist liiki elektrodideks ja c) redokselektrodideks.

Esimest liiki elektrodide potentsiaali määrab tasakaal ühelt poolt elektroodi ja teiselt poolt kationide või anioonide vahel lahuses. Selliseid elektroode nimetatakse katiooni või aniooni suhtes pöörduvalt töötavateks elektrodideks.

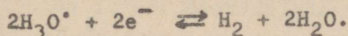
Katiooni suhtes pöörduvate elektrodide hulka kuuluvad ülalkäsitletud **m e t a l l e l e k t r o o d i d**. Üldjuhul määrab sellise elektroodi potentsiaali tasakaal:



Tasakaalupotentsiaal avaldatakse vastavalt võrrandile (I,9)

$$\varphi_{\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{Z+}} . \quad (\text{I},10)$$

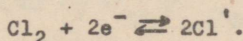
Analoogiliselt metallelektroodiga käitub ka **n n . v e s i - n i k e l e k t r o o d**. Vesinikelektrood kujutab enesest plaatina-, pallaadium- või kuldelektroodi, mis on sukeldatud vesinikuga küllastatud ja vesinikioone sisaldavasse lahusesse. Pt, Pd ja Au on vesilahustes mittelahustuvad. Nendel metallidel on aga võime adsorbeerida vesinikku, selletõttu omandavad nad vesinikku sisaldavas lahuses kindla potentsiaali, mis iseloomustab tasakaalu elektroodil adsorbeerunud vesiniku ja lahuses olevate vesinikioonide vahel:



Tasakaalupotentsiaal ei sõltu elektroodi materjalist, mille vesinik on adsorbeerunud, vaid ainult vesinikioonide aktiivsusest lahuses ja vesiniku partsiaalrõhust lahuse kohal

$$\varphi_{\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}_2}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{p_{\text{H}_2}} \quad (\text{I}, 11)$$

Aniooni suhtes pöörduvaks elektroodiks on näiteks kloorielektrood. Ta kujutab enesest plaatinaelektroodi, mille pinnal on adsorbeerunud kloor tasakaalus lahuses olevate Cl^- ionidega

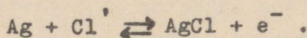


Klooriga küllastatud ja Cl^- ioone sisaldavas lahuses omandab inertne Pt-elektrood potentsiaali, mille määrab võrrand

$$\varphi_{\text{Cl}_2} = \varphi_{\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{p_{\text{Cl}_2}}. \quad (\text{I}, 12)$$

Teist liiki elektroodiks nimetame metallelektroodi, mis on sukeldatud selle metalli raskesti lahustuva soola ja viimasega ühist aniooni omava hästi lahustuva elektrolüüdi lahusesse. Teist liiki elektroodid töötavad pöörduvalt, samaaegselt nii katiooni kui ka aniooni suhtes. Näiteks, võiks tuua hõbe-hõbekloriidelektroodi $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}$ ja kalomelelektroodi $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl}$.

Hõbe-hõbekloriidelektroodil esineb tasakaal:



Tasakaaluvõrrandist võib termodünaamilise avaldise (I,4) põhjal välja kirjutada elektroodi potentsiaali võrrandi

$$\varphi_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = \varphi_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}.$$

Kuna $a_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}} = 1$, siis

$$\varphi_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = \varphi_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (\text{I}, 13)$$

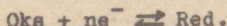
Höbe-höbekloriidelektrood töötab pöörduvalt ka katiooni suhtes, seepärast saab ta potentsiaali avaldada a_{Ag} kaalu

$$\begin{aligned}\varphi_{Ag/AgCl} &= \varphi_{Ag/AgCl}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_L}{a_{Ag}} \\ &= \varphi_{Ag}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag}.\end{aligned}\quad (I,14)$$

Võrrandis (I,14) on K_L -ga tähistatud AgCl lahustuvuskorrutis: $K_L = a_{Ag} \cdot a_{Cl}$. Standardpotentsiaalid on seotud võrrandiga

$$\varphi_{Ag/AgCl}^{\circ} = \varphi_{Ag}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln K_L.$$

Kuna igasugust elektrodprotsessi võib vaadelda redoksreaktsioonina, siis on kõik elektrodid tegelikult redokselektroodideks. Redokselektroodi potentsiaali määrab tasakaal süsteemi redutseeritud ja oksüdeeritud osakeste vahel:

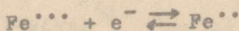


Termodünaamiliselt on võimalik näidata, et selle elektroodi tasakaalupotentsiaali väljendab üldjuhul võrrand

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Oks}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (I,15)$$

kus a_{Oks} ja a_{Red} tähistavad süsteemi oksüdeeritud ja redutseeritud vormide aktiivsusi. φ° nimetatakse standardseks redokspotentsiaaliks, ta on võrdne potentsiaaliga juhul, kui $a_{\text{Oks}} = a_{\text{Red}}$. On lihtne näidata, et üldisest võrrandist (I,15) tulenevad eespool toodud esimest ja teist liiki elektrodide potentsiaaliavaldised (I,9) - (I,14).

Redokselektroodi kitsamas mõttes moodustab aine oksüdeeritud ja redutseeritud vormi sisaldavasse lahusesse sukeldatud inertsest metallist elektrod. Nii näiteks määrab Fe^{+++} ja Fe^{++} ioone sisaldavasse lahusesse viidud Pt-elektroodi potentsiaali tasakaal:



ja võrrand

$$\varphi_{\text{Fe}^{\dots}, \text{Fe}^{\dots}} = \varphi^{\circ}_{\text{Fe}^{\dots}, \text{Fe}^{\dots}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{\dots}}}{a_{\text{Fe}^{\dots}}} \quad (\text{I}, 16)$$

Keskkonna pH määramisel kasutatakse kinhüdronredoks-elektroodi, mida üksikasjalikult kirjeldatakse allpool.

Praktiliselt on võimalik mõõta elektromotoorset jõudu e. elektrodpotentsiaalide vahet, elektrodpotentsiaalide absoluutväärtusi aga ei teata. Potentsiaalide suhtelisel mõõtmisel on kokku lepitud väljendada kõiki elektrodpotentsiaale vesinikelektroodi normaalpotentsiaali suhtes. Vesinikelektroodi potentsiaali ühega võrdse H^+ ioonide aktiivsusega lahuses loetakse vesiniku partsiaalrõhul 1 atmosfäär tingimisi nulliks. Seega võrrandis (I,11)

$$\varphi^{\circ}_{\text{H}_2} = 0$$

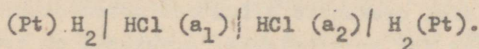
ja

$$\varphi_{\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+}, \text{ kui } p_{\text{H}_2} = 1. \quad (\text{I}, 17)$$

Mingi elektroodi potentsiaal on järelikult võrdne sellest elektrodidist ja standardsest vesinikelektrodidist koostatud elemendi elektromotoorse jõuga. Elektrodpotentsiaali loetakse positiivseks või negatiivseks vastavalt sellele, kas uuritav elektrod on selles elemendis positiivseks või negatiivseks pooluseks.

4. Kontsentratsioonielemendid. Difusioonipotentsiaal.

Kontsentratsioonielemendid koosnevad kahest ühesugusest elektrodidist, mis on sukeldatud vastavate ionide erineva kontsentratsiooniga (aktiivsusega) lahustesse. Vaatleme näitena kahest vesinikelektrodidist koostatud kontsentratsioonielementi:



a_1 ja a_2 tähistavad H^+ ioonide aktiivsusi HCl lahustes.

Elektrivoolu allikaks selles elemendis on elektrolüüdi ülekandumise töö enam kontsentreeritud lahusest lahjemasse. Oletame, et ülaltoodud elemendis $a_1 > a_2$. Sel juhul on vasakpoolne elektrood elemendis positiivseks, parempoolne negatiivseks pooluseks. Voolu võtmisel elemendist kulgevad elektroodidel elektrokeemilised reaktsioonid:

positiivsel elektroodil $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 ja negatiivsel elektroodil $\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^-$.

Elektroodidel kulgevate reaktsioonide ja ionide liikumise tulemuseks on HCl ülekanne positiivse elektroodi ruumist negatiivse elektroodi ruumi voolu võtmisel elemendist.

Kontsentratsioonieleменти elektromotoorne jõud arvutatakse elektroodpotentsiaalide vahest võrrandi (I,17) põhjal

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}. \quad (\text{I},18)$$

Kontsentratsioonielementi emj avaldises ei esine standardpotentsiaale, sest kummagi elektroodi standardpotentsiaalid elemendis on võrdsed ja kompenseeruvad.

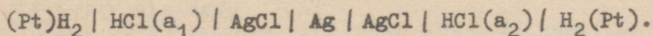
Kontsentratsioonielementi elektromotoorne jõud sisaldab peale elektroodpotentsiaalide veel nn. d i f u s i o o n i p o t e n t s i a a l i . Difusioonipotentsiaaliks nimetatakse kahe erineva lahuse piirpinnal esinevat potentsiaali hüpet, mida põhjustab ionide erinev liikuvus.

Vaadeldud kontsentratsioonielementi emj täielik avaldis sisaldab seega lisaliikmena difusioonipotentsiaali φ_d

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} + \varphi_d \quad (\text{I},19)$$

Difusioonipotentsiaal esineb mitte ainult kontsentratsioonielementides, vaid ka keemilistes elementides, kus on erinevate lahuste vahelisi piirpindu. Difusioonipotentsiaal on küllalt väike suurus, ta väärtus ei ületa enamasti 10–20 mV, kuid täpsemate mõõtmiste juures tuleb teda arvestada. Pole olemas üldisi meetodeid difusioonipotentsiaalide otseks määramiseks või arvutamiseks. Arvutused on teostatud vaid üksikutel erijuhtudel (näiteks sama elektrolüüdi erineva kontsentratsiooniga lahuste piirpinna korral). Seetõttu

on elemendi emj määramisel eesmärgiks difusioonipotentsiaali kõrvaldada või viia tema mõju miinimumini. Difusioonipotentsiaali kõrvaldamiseks tuleks kaotada elektrolüüdilahustevahelised piirpinnad elemendis. See ongi teostatud nn. ülekandeta kontsentratsioonielementides, mis koosnevad kahest katiooni ja kahest aniooni suhtes pöörduvast elektrodist erineva kontsentratsiooniga elektrolüüdilahustes. Ülekandeta vesinik-kontsentratsioonielementi võib skemaatiliselt kujutada järgmiselt:



Kuna elektrolüüdilahuste piirpindu pole paljudel juhtudel võimalik kaotada, siis tuleb otsida teid difusioonipotentsiaali vähendamiseks. Kõige lihtsamaks ja praktikas enam levinenud võtteks difusioonipotentsiaali vähendamisel on elektrolüüdilahuste ühendamine elemendis küllastatud KCl või KNO_3 lahusega täidetud elektrolüütilise silla abil. Kuna K^+ , Cl^- ja NO_3^- ioonide liikuvused on peaaegu võrdsed, siis on küllastatud KCl (või KNO_3) ja mingi elektrolüüdilahuse piirpinnal esinev difusioonipotentsiaal väike.

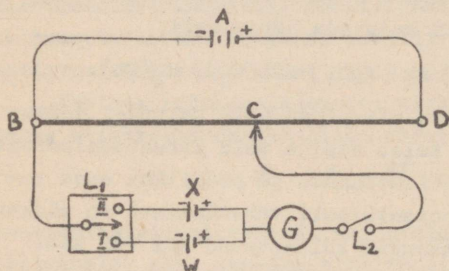
B. Elektromotoorsete jõudude ja elektrodpotentsiaalide mõõtmine.

1. Elektromotoorsete jõudude mõõtmine.

Elektromotoorse jõu mõõtmine peab toimuma tingimustes, kus uuritavast elemendist mõõtmise ajal praktiliselt voolu ei võeta, sest paljud elemendid ei tööta enam pöörduvalt, kui me nendest voolu läbi juhime. Sellelt seisukohalt sobib elemendi elektromotoorse jõu määramiseks hästi nn. kompensatsioonimeetod. Selle meetodi põhimõtte on lihtne: uuritava elemendi emj-le vastandatakse teine väline emj, mille suurust me täpselt teame ja võime soovikohaselt muuta. Uuritavast elemendist ja sellele vastulülita-

tud võrdluselemendist koostatud vooluahelasse lülitatakse veel voolu kindlakstegemiseks tundlik galvanomeeter. Väliste emj suurust muudetakse seni, kuni saavutatakse olukord, kus galvanomeeter voolu ei näita. Sel juhul on väline emj täpselt võrdne uuritava elemendi emj-le.

Praktiliselt teostatakse emj mõõtmist kompensatsioonimeetodil joonisel 4 toodud skeemi kohaselt.



Joon. 4.
Elemendi elektromotoorse jõu mõõtmise skeem.

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

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

Juhul, kui liugkontakti nihutamiselega on saavutatud olukord, kus galvanomeeter G voolu ei näita, siis on külgaahelasse lülitatud elemendi X emj E_X võrdne pingelangusega juhtmeosal BC, s.o. U_{BC} -ga. Järelikult võime kirjutada

$$E_X = U_A \cdot \frac{\overline{BC}}{\overline{BD}}. \quad (I,20)$$

Selliselts saaksime mõõta emj väärtusi, kui akumulaatori pinget täpseõit teaksime ja kui ta mõõtmise ajal ei muutuks. Akumulaatori pinget ei saa aga jääda pikema aja vältel konstantseks, seepärast tuleb aku pinget mõõtmiseks ja kons-

tantsuse kontrollimiseks lülitada kõrvalahelasse veel täpselt teadaolevat ja püsivat emj omav võrdluselement, mida nimetatakse normaalelemendiks (vt. allpool).

Elemendi emj mõõtmiseks viime lüliti L_1 esmalt asendisse 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 valemiga:

$$E_W = U_A \cdot \frac{\overline{BC}_1}{BD} \quad (I,21)$$

Järgnevalt leiame lüliti L_1 asendi puhul II uuritava elemendi emj kompensatsioonile vastava punkti C. Kuna mõlema elemendi W ja X emj mõõtmise ajal (mõne minuti vältel) aku pinget praktiliselt ei muutu, siis võime ühendada valemid (I,20) ja (I,21), lugedes U_A konstantseks:

$$E_X = E_W \cdot \frac{\overline{BC}}{\overline{BC}_1} \quad (I,22)$$

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 akumulaatori pinget, tähtis on vaid, et see ei muutuks mõõtmise vältel. Tavaliselt jälgitakse aku pinget konstantsest kompensatsioonipunkti C_1 asendi järgi. Kui 2-3 minutilise vaheaja järel määratud punkti C_1 asendid langevad kokku 1 mm piires, siis võib akumulaatori pinget lugeda konstantseks ja alustada mõõtmist. Soovitav on pärast akumulaatori lülitamist vooluringi oodata 10-15 minutit mõõtmise alustamisega, sest aku pinget langeb mõnevõrra pärast sisselülitamist.

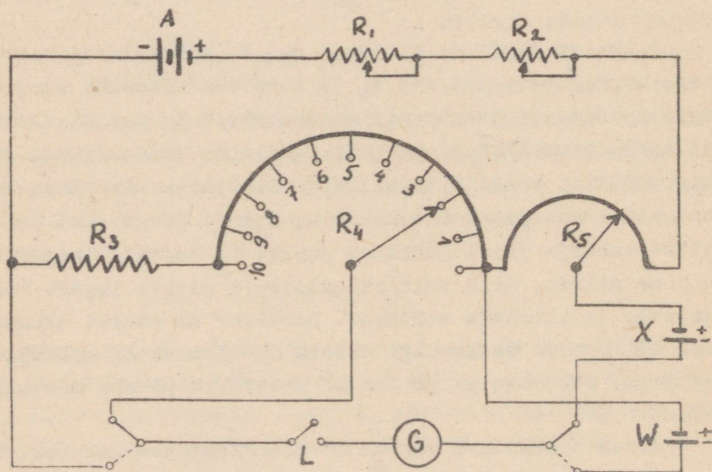
Antud aparatuuri korral on kompensatsioonimeetodi täpsus kõige suurem, kui kompensatsioonile vastav liugkontakti asend on sillatraadi keskel. Mõnel juhul (näiteks kontsentratsioonielementide korral) tuleb mõõta väikesi emj väärtusi. Et saavutada väikeste emj-de mõõtmisel vajalikku täpsust, lülitatakse sel juhul külgahelasse järjestikku uuritava ele-

mendiga normaalelement.

Oletame, et akumulaatori pingeline on 2 volti. Sillatraadi pikkus on tavaliselt 1 m. Seega on pingelangus 1 mm sillatraadil 0,002 V. Kuna me liugkontakti asendit saame fikseerida täpsusega kuni 0,5 mm, siis ei ületa emj määramise täpsus antud juhul 0,001 V. Emj mõõtmise täpsuse tõstmiseks tuleks pikendada sillatraati. Selline täpsuse tõstmine on aga piiratud, sest liiga pika reokordiga (üle 2-3 m) töötamine on ebamugav.

Emj täpsel mõõtmisel kasutatakse tänapäeval p o - t e n t s i o m e e t r e i d . Potentsiomeetrid võimaldavad määrata emj tavaliselt täpsusega 10^{-4} kuni 10^{-5} V, mis rahuldab täielikult elektrokeemiliste mõõtmiste korral. Eri tüüpi potentsiomeetritel tõuseb täpsus kuni 10^{-8} V-ni.

Potentsiomeetri töötamise põhimõttest annab ettekujutuse joonisel 5 toodud lihtsa potentsiomeetri $\mathcal{H}-4$ skeem.



Joon. 5.
Potentsiomeetri $\mathcal{H}-4$ 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 ühtlast skaalaga varustatud takistustraati. R_4 koosneb kümnest üksiktakistusest, millest igaüks on suuruselt võrdne R_5 -ga. R_1 ja R_2 on reostaadid akumulaatori ahela voolu tugevuse jämedaks ja peeneks reguleerimiseks. R_3 on lisatakiustus.

Normaalelement W lülitatakse takistustele R_3 ja R_4 . Muutes akumulaatori vooluringis takistusi R_1 ja R_2 , võib saavutada olukord, kus akumulaatori 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 akumulaatori pingelangus takistustel R_3 ja R_4 samuti 1,018 V. Kuna pingelangus ahela osadel on võrdeline nende ahela osade takistustega, siis on pingelangus R_4 -l 1,00 V, R_3 -l 0,018 V ja R_5 -l 0,10 V. R_5 skaala on jaotatud 100-ks osaks, seega vastab igale skaala jaotisele pingelangus 1 mV.

Lülitame kõrvalahelasse uuritava elemendi, mille emj me soovime mõõta. Jättes voolutugevuse akumulaatori vooluringis muutmatuks ja muutes liugkontakti asendit takistusel R_5 ja lüliti asendit takistustel R_4 , määrame kompensatsioonipunkti, s.o. voolu puudumise kõrvalahelas. Lülitati asendi järgi R_4 -l ja liugkontakti asendi järgi R_5 -l 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. tüüp ТНМБ-1) ehituskirjeldusi võib leida vastavast kirjandusest.

Suure sisetakistusega elementide elektromotoorsete jõudude mõõtmisel kasutatakse lamppotentsiomeetreid, mida kirjeldatakse allpool.

Galvaanilise elemendi elektromotoorse jõu mõõtmisel kasutatakse nullinstrumendina enamasti galvanomeetrit. Tavalisete määramiste juures rahuldab osutiga galvanomeeter, mille tundlikkus on keskmiselt 10^{-7} A jaotise kohta. Täpsematel mõõtmistel valitakse nullinstrumendiks peegelgalvanomeeter, mille tundlikkus on 10^{-8} - 10^{-10} A jaotise kohta või lampvõi-

mendajaga ühendatud väiksema tundlikkusega galvanomeeter.

2. Normaalelemendid.

Galvaanilise elemendi elektromotoorse jõu määramisel kasutatakse võrdluselemendina tavaliselt Westoni normaalelementi. Normaalelemendina omab Westoni element rea eeliseid teiste elementidega võrreldes.

1. Westoni elemendi elektromotoorne jõud ei muutu väikeste voolude läbijuhtimisel elemendist. Suuremate voolude läbijuhtimisest tuleb hoiduda, sest sel juhul muutub elemendi elektromotoorne jõud ja hilisemal seismisel ta ei taastu. Täiesti lubamatu on Westoni elemendi elektrodide lühistamine.

2. Westoni elemendi elektromotoorne jõud ei muutu pikaajalisel seismisel.

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

4. Westoni elemendi elektromotoorne jõud sõltub vähe temperatuurist.

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

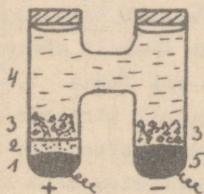
Westoni elemendi skeemi võib kujutada järgmiselt:

$\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_4 |$ küllast. $\text{CdSO}_4 | \text{Cd (Hg)}$.

Voolu võtmisel või välise voolu lä-

bijuhtimisel kulgevad elemendis pöörduvad protsessid:

anoodil $\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{++} + 2e^-$
ja katoodil $\text{Hg}_2^{++} + 2e^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg}$.



Joon. 6.

Westoni normaalelement (1-elavhõbe, 2- Hg_2SO_4 pasta, 3- CdSO_4 kristallid, 4- CdSO_4 lahust, 5-Cd-amalgaam).

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

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

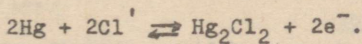
Normaalelemendina kasutatakse ka Westoni elementi, milles elektrolüüdiks on 4°C juures küllastatud CdSO_4 lahus. Selle nn. küllastamata Westoni elemendi elektromotoorne jõud on 20°C juures võrdne 1,0186 V ega sõltu praktiliselt temperatuurist.

3. Elektroodpotentsiaalide mõõtmine. Võrdluselektroodid.

Elektroodpotentsiaalide määramine on võimalik ainult elektromotoorsete jõudude mõõtmise teel. Selleks koostatakse element uuritavast elektroodist ja võrdluselektroodist. Määrates selle elemendi elektromotoorse jõu kompensatsioonimeetodil ja teades võrdluselektroodi potentsiaali, on võimalik arvutada uuritava elektroodi potentsiaali väärtus.

Võrdluselektroodina on kasutatav igasugune küllalt püsiva potentsiaaliga elektrood. Kui võrdluselektroodiks on vesinikelektrood ühega võrdses vesinikioonide aktiivsusega lahuses, nn. vesiniknormaalelektrood, siis jäävad elektroodpotentsiaali määramisel ära igasugused täiendavad arvutused, sest elemendi elektromotoorne jõud on sel juhul arvu- liselt võrdne uuritava elektroodi potentsiaaliga. Siiski on vesinikvõrdluselektroodi kasutamine paljudel juhtudel tülikas ja aegaviitev.

Mugavam on kasutada võrdluselektroodina kalomelelektroodi. Kalomelelektrood kujutab endast elavhõbeelektroodi kalomeliga küllastatud KCl lahuses (vt. joon.7). Elektroodi potentsiaali määrab tasakaal:



Kalomelelektroodi potentsiaal sõltub Cl^- ionide aktiivsusest

KCl lahuses:



Joon. 7.
Kalomelektrood
(1- elavhõbe,
2- Hg_2Cl_2 pasta,
3- KCl lahuses).

$$\varphi_{\text{kal}} = \varphi_{\text{kal}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (\text{I}, 24)$$

Kasutatakse 0,1 N, 1 N ja küllastatud KCl lahusega täidetud kalomelektroode. Täpsete mõõtmistega on määratud kalomelektroodi potentsiaalid mitmesugustel temperatuuridel toatemperatuuri läheduses (vt. lisa).

Sagedasti kasutatakse võrdluselektroodina ka hõbe-hõbekloriidelektroodi. Elektrood on valmistatud hõbedast, kaetud õhukese AgCl kihiga ja asetatud Cl^- iooni sisaldavasse lahusesse. Elektroodi potentsiaali määrab võrrand (I, 13).

Potentsiaali määramisel püütakse võrdluselektrood valida selliselt, et elemendis poleks erinevate lahuste kokupuutepindu ja difusioonipotentsiaali. Kui uuritav elektrood on Cl^- iooni sisaldavas lahuses, siis kasutatakse kalomelektroodi või hõbe-hõbekloriidelektroodi. Sulfaatiooni sisaldavas lahuses on võrdluselektroodiks kõige sobivam $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$ elektrood. Br^- või J^- ioonide esinemise korral mõõdetakse potentsiaal $\text{Ag}|\text{AgBr}$ või $\text{Ag}|\text{AgJ}$ elektroodi suhtes.

C. Eksperimentaalne osa.

Töö nr. 1. Galvaanilise elemendi elektromotoorse jõu temperatuurikoefitsiendi määramine ja termodünaamiliste suuruste arvutamine.

1. Tööülesanne.

Valmistada galvaaniline element, määrata elemendi elekt-

romotoorne jõud mitmesugustel temperatuuridel ja arvutada elemendis kulgevat reaktsiooni iseloomustavad termodünaamilised suurused.

2. Teoreetilised alused.

Juhul, kui galvaanilises elemendis toimuvad ainult pöörduvad protsessid, võib selle elemendi erinevatel temperatuuridel mõõdetud elektromotoorse jõu väärtuste põhjal välja arvutada toimuvat reaktsiooni iseloomustavad termodünaamilised suurused. Isobaarilise potentsiaali ja entalpia muutust reaktsioonil seob Gibbs-Helmholtzi võrrand

$$\Delta Z = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial T} \right)_p. \quad (I,25)$$

Isobaarilise potentsiaali muutus on absoluutväärtuselt võrdne pöörduva protsessi tööga konstantse rõhu ja temperatuuri korral

$$\Delta Z = - A_{\text{maks}}. \quad (I,26)$$

Võrrandi (I,2) põhjal

$$A_{\text{maks}} = nFE.$$

Seega

$$\Delta Z = - nFE. \quad (I,27)$$

Teostades võrrandis (I,25) vastavad asendused ja võttes arvesse, et galvaanilises elemendis kulgeval reaktsioonil on rõhk konstantne, saame

$$- nFE = \Delta H - TnF \frac{dE}{dT}$$

ehk

$$E = - \frac{\Delta H}{nF} + T \frac{dE}{dT}. \quad (I,28)$$

Termodünaamikast on teada, et

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial T} \right)_p.$$

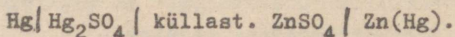
Võrrandist (I,27) tuleneb

$$\Delta S = nF \frac{dE}{dT}. \quad (I,29)$$

Määrates eksperimentaalselt galvaanilise elemendi elektromotoorse jõu E ja selle temperatuurikoefitsiendi $\frac{dE}{dT}$, saame arvutada voolu tekitavat protsessi iseloorstavad termodünaamilised suurused: reaktsiooni vaba energia konstantsel rõhul (võrrandist I,27), reaktsiooni entroopia (võrrandist I,29) ja reaktsiooni entalpia (võrrandist I,28).

3. Töö käik.

a. Eelkõige valmistatakse uuritav galvaaniline element. Selleks on sobiv võtta Clarki element:



Elemendi anum pestakse eelnevalt korralikult ja kuivatatakse. Valmistatakse 10%-line Zn-amalgaam tsiingi lahustamisel vastavas hulgas puhastatud elavhõbedas. Tsiingi lahustumise kiirendamiseks võib elavhõbedat ettevaatlikult soojendada (teostatakse tõmbekapis). Pärast jahtumist viiakse amalgaam elemendi anuma ühte harusse. Teise anuma harusse valatakse elavhõbedat nii palju, et platinast kontakt-traat oleks kaetud elavhõbedaga. Elavhõbe kaetakse Hg_2SO_4 pasta kihiga. Pasta valmistamiseks hõõrutakse uhmris ZnSO_4 küllastatud lahusega niisutatud Hg_2SO_4 vähese hulga elavhõbedaga hästi segamini. Anum täidetakse ZnSO_4 küllastatud lahusega, millele on lisatud ZnSO_4 kristalle. Anuma mõlemad pooled suletakse korkidega, korgid kaetakse õhukese parafiinikihiga. Enne elemendi kasutuselevõtmist peab ta mõni päev seisma, et elektromotoorne jõud omandaks püsiva väärtuse.

b. Uuritav element paigutatakse statiivi külge kinnitatult vesitermostaati. Termostaadi temperatuuri reguleeritakse termoregulaatoriga täpsusega $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Enne elemendi elektromotoorse jõu väärtuse fikseerimist tuleb elementi hoida temperatuuri ühtlustamiseks 20-30 minuti vältel antud temperatuuri juures. Kui seejärel emj väärtus 5 minuti jooksul ei muutu rohkem kui 0,1 mV, siis võib elemendi elektromotoorset jõudu lugeda püstitunuks ja alustada mõõtmist.

Elemendi elektromotoorne jõud määratakse vähemalt 0,1 mV täpsusega temperatuuride vahemikus $5-55^\circ\text{C}$ iga 7-10 kraadi järele.

c. Galvaanilise elemendi elektromotoorse jõu väärtuste põhjal koostatakse emj temperatuurist sõltuvuse graafik. Seejärel arvutatakse elektromotoorse jõu temperatuurikoefitsiendid ja viimaste alusel ΔZ , ΔH ja ΔS väärtused antud elemendi jaoks. Tulemused esitatakse tabelina

$t^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}\text{K}$	$E(\text{V})$	$\frac{dE}{dT}(\frac{\text{V}}{\text{kr}})$	$\Delta Z(\frac{\text{cal}}{\text{mool}})$	$\Delta H(\frac{\text{cal}}{\text{mool}})$	$\Delta S \frac{\text{cal}}{\text{kr} \cdot \text{mool}}$
Keskmissed väärtused						

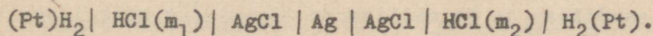
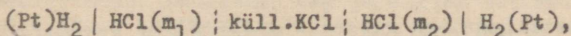
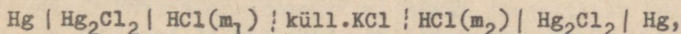
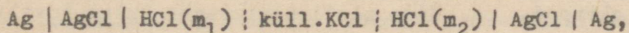
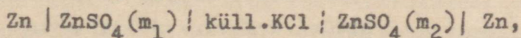
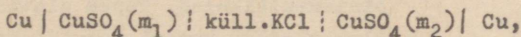
Töö nr. 2. Kontsentratsioonielemendide uurimine.

1. Tööülesanne.

Valmistada kontsentratsioonielemendid ja määrata nende elektromotoorne jõud.

2. Töö käik.

a. Uuritakse järgmisi kontsentratsioonielemente:



Uurimisele tuleva kontsentratsioonielemendi ja kontsentratsioonid m_1 ja m_2 annab praktikumi juhendaja.

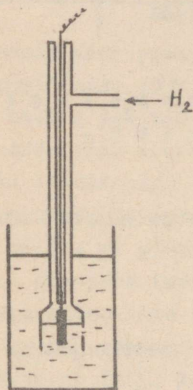
b. Elektroodide valmistamine.

Vaskelektroodina kasutatava vaskplaadi või pulga pind puhastatakse liivapaberiga, vabastatakse rasva- või õlilisanditest etanooli ja dietüleetri abil ning kaetakse seejärel

elektrolüütiliselt värske vasekihiga. Elektrolüüsi teostatakse CuSO_4 lahuses mõne minuti vältel, katoodiks on uuritav elektrood, anoodiks vaskplekk.

Tsinkelektroodiks on amalgaamitud tsinkpulk. Amalgaamiseks kastetakse tsinkpulk $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ lahusesse. Ühtlase elavhõbedakihi saamiseks hõõrutakse pulga pinda filterpaberiga ja amalgaamitakse uuesti. Amalgaamine on vajalik tsiingi iselahustumise ja oksüdeerumise vältimiseks õhuhapniku toimel.

Vesinikelektroodina kasutatakse platineeritud plaatinaelektroodi vesinikuga küllastatud lahuses (vt. joon.8). Elektrood valmistatakse puhastatud plaatinapleki katmise teel elektrolüütiliselt plaatinamusta kihiga. Platineerimise elektrolüüt sisaldab 3 g $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ ja 0,25 g $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 100 ml-s vees. Plisoola juuresolekul moodustab plaatina eriti hästi dispergeeritud sademe. Vooluallikana kasutatakse akumulaatorit pingega umbes 2 V, voolutugevus reguleeritakse reostaadi abil selliselt, et katoodil eralduksid paralleelselt plaatina sadenemisega vesinikumullikesed. Varem platineeritud elektroodide korral teostatakse elektrolüüsi 2-3 min. vältel, uute elektroodide platineerimiseks kulub tavaliselt umbes 10 min. Kui elektrood on kattu-



Joon. 8.
Vesinikelektrood.

nud ühtlase plaatinamustakihiga, võetakse ta lahusest välja ja pestakse destilleeritud veega. Platineeritud pinna puhastamiseks lisanditest ja ta aktiivsuse tõstmiseks polariseeritakse elektroodi enne kasutamist katoodselt lahjendatud H_2SO_4 lahuses, nii et katoodil eralduks intensiivselt vesinikku.

Anoodiks võib elektrolüüsil võtta plaatinatraat. Platineeritud elektroodi hoitakse kuni mõõtmise juurde asumiseni destilleeritud veega täidetud anumal. Varem platineeritud elektroodi pole iga kord enne mõõtmist tarvis uuesti platineeri-

da, tavaliselt piisab elektroodi "värskendamisest" katoodisel polariseerimisel H_2SO_4 lahuses.

Vesinikelektroodi saamiseks sukeldatakse platineeritud elektrood vesinikuga küllastatud lahusesse. Küllastamiseks kasutatakse puhast vesinikku, mida saadakse 20%-lise KOH lahuse elektrolüüsil nikkelelektroodidega ja vabastatakse hapniku jälgedest juhtimisel üle pallaadiumkatalüsaatori temperatuuril 250–300°C.

Hõbe-hõbekloriidelektrood valmistatakse plaatinaelektroodist, mis kaetakse elektrolüütiliselt õhukese hõbedakihihiga. Hõbetamine toimub $K[Ag(CN)_2]$ lahuses hõbeanoodiga katoodvoolu tihedusel umbes 1 mA/cm^2 . Elektrolüüsi teostatakse 1–2 t. vältel, kuni elektroodil on tekkinud ühtlane hõbedakiht. Pärast pesemist veega polariseeritakse elektroodi AgCl kattekihi saamiseks anoodselt lahjendatud HCl lahuses.

Kalomielektroodi (vt. joon.7) valmistamiseks valatakse poolelemendi anumasse puhastatud elavhõbedat, kuni Pt-kontakttraat on täielikult kaetud elavhõbedaga. Elavhõbedale kantakse kiht pastat, mille valmistamiseks hõõrutakse uhmrise lahusega niisutatud Hg_2Cl_2 vähese hulga elavhõbedaga. Seejärel täidetakse anum vastava kontsentratsiooniga KCl või HCl lahusega.

c. Mõõdetakse valmistatud kontsentratsioonilemendi elektromotoorne jõud erinevate lahjenduste korral. Mõõtmise täpsuse tõstmiseks on soovitatav määrata kompensatsioonimeetodil kontsentratsioonilemendi ja temaga järjestikku lülitatud normaalelemendi summaarne emj ja hiljem sellest leida uuritava elemendi emj väärtus (vt. osa B punkt 1). Lahjendused võetakse vastavalt 2, 4, 10, 20 ja 40. Kui näiteks $m_1 = 2$ ja $m_2 = 0,2$, siis tuleb teostada elemendi emj mõõtmised järgmiste kontsentratsioonipaaride korral:

1. mõõtmise	$m_1 = 2$	$m_2 = 0,2$,
2. mõõtmise	$m_1 = 1$	$m_2 = 0,1$,
3. mõõtmise	$m_1 = 0,5$	$m_2 = 0,05$,
4. mõõtmise	$m_1 = 0,2$	$m_2 = 0,02$,

5. mõõtmise $m_1 = 0,1$ $m_2 = 0,01$,
 6. mõõtmise $m_1 = 0,05$ $m_2 = 0,005$.

Võrrandi (I,18) põhjal arvutatakse kõikidel mõõtmistel teoreetilised emj väärtused ja võrreldakse viimaseid katseandmetega. Tulemused esitatakse tabelina:

Element	Kontsentratsioon		Lugem silla- traadil		Katseli- selt mää- ratud emj E_k	Arvuta- tud emj E_a	$\Delta E =$ $=E_a - E_k$
	m_1	m_2	\overline{E}_1	\overline{E}			

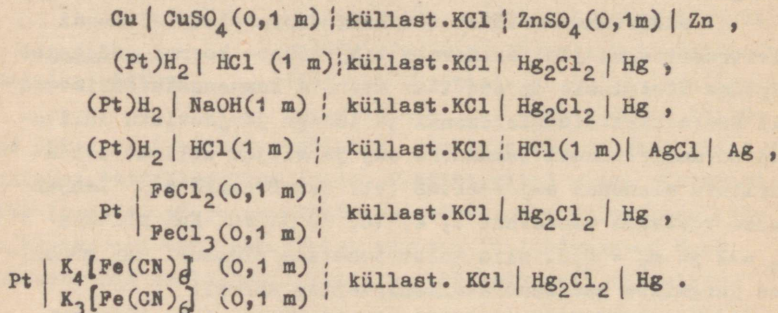
Töö nr. 3. Keemiliste elementide uurimine .

1. Tööülesanne.

Valmistada keemiline element ja määrata selle elektromotoorne jõud.

2. Töö käik.

a. Praktikumil juhendaja ülesandel valmistatakse mõned järgmistest keemilistest elementidest:



Elektroodide valmistamist on kirjeldatud eelmises töös.

b. Mõõdetakse keemilise elemendi elektromotoorne jõud kompensatsioonimeetodil. Eksperimentaalselt määratud suurust võrreldakse keemilise elemendi emj valemist arvutatud väärtusega. Normaalpotentsiaalide ja aktiivsuskoeffitsientide

väärtused võetakse vastavatest tabelitest lisas.

Tulemused esitatakse tabelina.

Element	Lugem silla- traadil		Katseliselt määratud emj E_k	Arvutatud emj E_a	$\Delta E = E_a - E_k$
	\overline{EC}_1	\overline{EC}			

Töö nr. 4. Vesinikioonide kontsentratsiooni potentsiomeetiline määramine.

1. Tööülesanne.

Määrata tundmatu lahuse pH vesinikelektroodi ja kinhüdroonelektroodi abil.

2. Teoreetilised alused.

Kõige täpsemaks vesinikioonide kontsentratsiooni (täpsemalt aktiivsuse) määramise meetodiks loetakse potentsiomeetrist meetodit. Meetodi aluseks on mõnede elektrodide potentsiaali sõltuvus vesinikioonide aktiivsusest lahuses. Elektrodide hulka, mille potentsiaali sõltuvust pH-st võib kasutada viimase määramiseks, kuuluvad vesinikelektrood, kinhüdroonelektrood, klaaselektrood ja mitmed metalloksüüdelektroodid, nagu näiteks antimonelektrood ning teised.

Vesinikelektroodi potentsiaali sõltuvus vesinikioonide aktiivsusest lahuses määratakse valemiga (I,17)¹:

$$\varphi_{H_2} = \frac{RT}{F} \ln a_H \quad .$$

Seega

$$\varphi_{H_2} = -\frac{RT}{F} 2,303 \cdot pH \quad . \quad (I,30)$$

Kuna $R = 8,313 \text{ J/kr. mool}$ ja $F = 96500 \text{ kul/mool}$, siis Nernsti valemis esineva logaritmieelse koefitsiendi arvuline väärtus on võrdne:

¹ Siin ja edaspidi märgitakse vesinikiooni H_3O^+ asemel H^+ -ga.

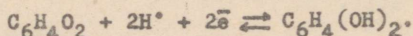
$$\frac{RT}{F} \cdot 2,303 = 1,98 \cdot 10^{-4} T \text{ (volti)} \quad (I,31)$$

Temperatuuril 20°C , $T = 293,16^{\circ}$ ja $\frac{RT}{F} \cdot 2,303 = 0,0581 \text{ V}$.

$$\text{Järelikult } \varphi_{\text{H}_2} = -0,058 \text{ pH} \quad (I,32)$$

K i n h ü d r o o n e l e k t r o o d i k s nimetatakse siledat plaatinaelektroodi, mis on paigutatud redokssüsteemi hüdrokinooni ja kinooni sisaldavasse lahusesse. Kinhüdroon kujutab endast kinooni ja hüdrokinooni kondensatsiooni-produkti, mis sisaldab mõlemaid ühendeid ekvimolekulaarsel hulgal. Vesilahuses dissotseerub kinhüdroon osaliselt, andes lahusesse võrdsel hulgal kinooni ja hüdrokinooni.

Kinooni ja hüdrokinooni osavõtul kulgeb happelises või neutraalses keskkonnas pöörduv redokreaktsioon:



Lahusesse viidud inertne plaatinaelektrood omandab potentsiaali, mis iseloomustab ülaltoodud redokstasakaalu. Süsteemi redokspotentsiaali arvutame võrrandi (I,15) alusel:

$$\varphi_{\text{kh}} = \varphi_{\text{kh}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{k}} \cdot a_{\text{H}}^2}{a_{\text{hk}}}, \quad (I,33)$$

kus a_{k} ja a_{hk} tähistavad vastavalt kinooni ja hüdrokinooni aktiivsusi.

Hüdrokinooni ja kinooni kontsentratsioon lahuses on ühesugune ja kuna tegemist on molekulaarsete ainetega, siis

$$\gamma_{\text{k}} = \gamma_{\text{hk}} = 1.$$

Selle tõttu

$$a_{\text{k}} = a_{\text{hk}},$$

millest tuleneb

$$\varphi_{\text{kh}} = \varphi_{\text{kh}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}} \quad (I,34)$$

Arvesse võttes avaldist (I,31), määrab elektroodi potentsiaali temperatuuril 20°C võrrand

$$\varphi_{\text{kh}} = \varphi_{\text{kh}}^{\circ} - 0,058 \text{ pH}, \quad (I,35)$$

$$\varphi_{kh}^{\circ} = 0,703 \text{ V.}$$

Temperatuuride vahemikus 0 - 40°C võib kinhüdroonelektroodi standardpotentsiaali arvutada valemist

$$\varphi_{kh}^{\circ} = 0,7177 - 0,00074 t. \quad (I,36)$$

Võrrandist (I,35) on näha, et kinhüdroonelektroodi potentsiaali sõltuvus pH-st on täiesti analoogiline sellele sõltuvusele vesinikelektroodi korral. Erinevus seisneb ainult konstantse lisaliikme φ_{kh}° esinemises kinhüdroonelektroodi potentsiaali avaldises.

Kinhüdroonelektroodi kasutamisel pH määramisel on rida eeliseid võrreldes vesinikelektroodi kasutamisega. Kinhüd-roonelektroodi on lihtsam valmistada ja käsitada: ta potentsiaal püstitub kiiresti - otsekohe pärast lahuse küllastumist kinhüdroniga - ja on vähem tundlik lahuses olevate li-sandite (näit. As, Sb, S jt. ühendite) suhtes.

Kindhüdroonelektroodi puuduseks on tema piiratud kasu-tusala. Teda saab kasutada pH määramisel happelistes ja neut-raalsetes lahustes kuni pH 8-ni. Aluselises keskkonnas on kinhüdroonelektroodi potentsiaal ebapüsiv ja potentsiaali pH-st sõltuvuse iseloom muutub. See on tingitud hüdrokinooni kui nõrga happe osalisest dissotsieerumisest aluselises kesk-konnas, mis muudab ülaltoodud lihtsaid seaduspärasusi. Alu-selises keskkonnas hakkab samuti mõju avaldama hüdrokinooni oksüdeerumine õhuhapniku toimel. Soolalahuste pH määramine kinhüdroonelektroodiga ei anna täpseid tulemusi, sest tuge-vad elektrolüüdid nihutavad kõrgema kontsentratsiooni (suu-rem kui 0,1 m) korral kinooni ja hüdrokinooni vahelist tasa-kaalu.

Kinhüdroonelektrood, samuti kui vesinikelektroodki pole kasutatav pH määramisel tugevasti oksüdeerivas või redutsee-rivas keskkonnas.

3. Tõõ käik.

a. pH määramiseks vesinikelektroodi abil viiakse platinieritud plaatinaelektrood uuritavasse lahusesse ja juhitakse lahusest läbi vesinikku. Pärast lahuse küllastumist vesinikuga omandab vesinikelektroodi potentsiaal konstantse väärtuse, mis määratakse küllastatud KCl lahusega kalomelektroodi suhtes. Lahuse pH arvutamisel lähtutakse valemist (I,30).

Kalomel-vesinikelemendi emj E on võrdne: $E = \varphi_{\text{kal}} - \varphi_{\text{H}_2}$.
Uuritava lahuse pH arvutatakse järgmisest valemist:

$$\text{pH} = \frac{E - \varphi_{\text{kal}}}{2,303 \cdot \frac{RT}{F}} = \frac{E - \varphi_{\text{kal}}}{1,98 \cdot 10^{-4} T}.$$

Kalomelektroodi potentsiaal katsetemperatuuril leitakse raamatu lõpus toodud tabeliandmetest.

b. pH määramiseks kinhhüdroonelektroodiga lisatakse väikeses keeduklaasis olevale uuritavale lahusele vähe kinhhüdrooni ja segatakse lahustumise kiirendamiseks. Seejärel viiakse lahusesse platineerimata Pt-elektrood ja mõõdetakse selle potentsiaal kalomelektroodi suhtes pH arvutamisel lähtutakse valemist (I,34). Kui kalomel-kinhhüdroonelemendi emj on E_1 (kinhhüdroonelektrood on positiivseks elektrodiks) või E_2 (kinhhüdroonelektrood on elemendis negatiivseks elektrodiks), siis pH leitakse järgmistest valemitest:

$$\text{pH} = \frac{\varphi_{\text{kh}}^{\circ} - \varphi_{\text{kal}} - E_1}{1,98 \cdot 10^{-4} \cdot T}$$

või

$$\text{pH} = \frac{\varphi_{\text{kh}}^{\circ} - \varphi_{\text{kal}} + E_2}{1,98 \cdot 10^{-4} \cdot T}$$

$\varphi_{\text{kh}}^{\circ}$ leitakse valemist (I,36), φ_{kal} määratakse raamatu lõpus toodud tabelist.

c. Mõõtmismetoodika omandamiseks on soovitatav esmalt teostada 2-3 määramist puhverlahustega, mille pH on teada. Seejärel saadakse õppejõult tundmatu lahus, mille pH tuleb määrata vesinik- ja kinhhüdroonelektroodi abil. Pärast arvutuste

teostamist kontrollitakse vastus õppejõu juures. pH potentiomeetrilise määramise viga ei tohi ületada 0,1 pH ühikut.

Mõõtmistulemused esitatakse tabelina:

Lahus	E	pH vesinik-elektroodi potentsiaali jär- gi	E_1 või E_2	pH kinhüdroon-elektroodi potentsiaali järgi	Tege- lik pH väär- tus	Vi- ga
I puhverlahus						
II puhverlahus						
III puhverlahus						
Kontrolllahus						

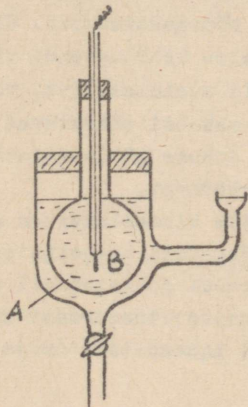
Töö nr. 5. Vesinikioonide kontsent-
ratsiooni määramine klaas-
elektroodiga.

1. Tööülesanne.

Koostada klaaselektroodi kalibrimisgraafik ja määrata klaaselektroodi abil tundmatu lahuse pH.

2. Klaaselektrood.

Klaaselektrood kujutab endast erilisest klaasist valmistatud õhukeseseinalist kuulikest A, mis on täidetud elektro-
lüüdilahusega ja asetatud uuritavasse lahusesse (vt. joon.9).



Joon. 9. Klaaselektrood.

Klaaskuulikeses olevasse elektrolüüdilahusesse on sukeldatud Pt-elektrood B elektrilise kontakti saamiseks, sest klaas ise juhib halvasti voolu. Töötamisel klaaselektroodiga ei vahetata klaaskuulikeses olevat lahust ja sellesse asetatud elektroodi.

Klaaselektroodi valmistamiseks kasutatakse erilise koostisega klaasi, mis omaks suhteliselt kõrget elektrijuhtivust ja võimalikult vähe lahustuks vesilahustes. Tavaliselt sisaldab selline klaas küllalt suurel hulgal leelis- ja leelismuldmetalle.

Elektroodi kasutamine põhineb sellel, et klaasi koosseisu kuuluvad katioonid (Na^+ , K^+ , Li^+ või teised) võivad lahusega kokkupuutumisel vahetusadsorptsiooni teel osaliselt asendada lahuses olevate H^+ ioonidega. Klaasi aniooniline osa, silikaatne skelett, ei astu vahetusse lahuse anioonidega. Sel teel omandab klaaselektrood vesinikelektroodi funktsiooni. Vastavad mõõtmised näitavad, et klaaselektroodi potentsiaal sõltub lineaarselt vesinikioonide kontsentratsiooni logaritmist, nii nagu seda täheldasime ka vesinikelektroodi korral

$$\varphi_{kl} = \varphi_{kl}^{\circ} + q \cdot \log a_{\text{H}}. \quad (\text{I},37)$$

φ_{kl}° ja q tähistavad konstante. φ_{kl}° väärtuse määrab klaaselektroodi materjal, temperatuur ja klaaselektroodi sees olev elektrolüüt. q sõltub elektroodi konstruktsioonist ja materjalist, samuti elektrilisest mõõtesüsteemist. Üldiselt on q mõnevõrra väiksem logaritmieelse koefitsiendi väärtusest vesinikelektroodi potentsiaali avaldises (vt. võrrandid I,31 ja I,32). Kuna φ_{kl}° ja q on raskesti määratavad ja muutuvad ajaliselt, siis ei kasutata lahuse pH leidmiseks mitte võrrandit (I,37), vaid kaliibrimiskõverat.

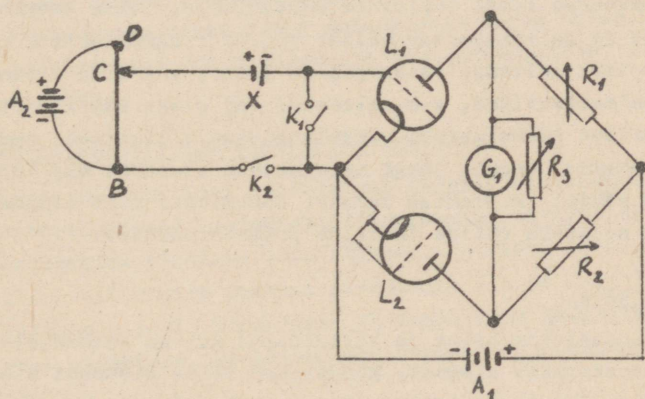
Võrrandi (I,37) kohaselt käitub klaaselektrood pH-de vahemikus umbes 1-st kuni 10-ni. Tugevalt happelistes ja aluselistes lahustes pole klaaselektroodi potentsiaali sõltuvus pH-st enam lineaarne. Kõrvalekaldumise lineaarsest sõltuvusest määravad elektroodi materjal, lahuse iseloom ja teised

faktorid. Neil põhjustel piirdub klaaselektroodi kasutamise ala pH määramiseks tavaliselt vahemikuga pH=1 kuni pH=10. Eri-
 lisest klaasisordist valmistatud elektrootidde korral võib
 ülalmärgitud vahemik olla tunduvalt laiem.

Klaaselektroodi oluliseks eeliseks võrreldes vesinik-
 või kinhüdronoelektroodiga on võimalus kasutada teda pH määra-
 misel oksüdeerijaid või taandajaid, katalüsaatori mürke, kol-
 loidseid aineid ja elektropositiivsete metallide katioone sis-
 saldavates lahustes.

Klaaselektroodi puuduseks on klaasikile suur elektrili-
 ne takistus, mistõttu tuleb elektrootdi potentsiaali määrami-
 sel kasutada suure sisetakistusega mõõteriista. Klaaselektroo-
 di suure sisetakistuse tõttu on elektrootdi mõõtmise ajal lä-
 biva voolu tugevus hämmiselt väike, seepärast peab mõõtesüs-
 teemi poolt tarvitata vool olema viidud praktiliselt nullini.
 Tavaliste klaaselektroodidega töötamisel on elektrilise mõõ-
 teriistana kõige enam kasutusel lamppotentsiomeetrid.

3. Lamppotentsiomeetri ehitus ja töötamise põhimõte.



Joon. 10. Lamppotentsiomeetri põhimõtteline skeem.

Lamppotentsiomeetri ehitust ja tööd selgitab joonisel
 10 toodud põhimõtteline ja lihtsustatud skeem. Tricodid L_1 ja

L_2 ning muudetavad takistused R_1 ja R_2 on lülitatud silla-skeemi. Toitevool saadakse patareist A_1 . Silla balansseerimisel kasutatakse nullinstrumendina galvanomeetrit G_1 , mille tundlikkust reguleeritakse takistuse R_3 abil. Sillaskeemiga on ühendatud tavaline emj mõõtmise skeem kompensatsioonimeetodil (vrđl. joon.4). See koosneb takistustraadist BD, alalisvoolu allikast A_2 ja uuritava elemendist X.

Uuritava elemendi emj määramine lamppotentsiomeetriga toimub järgmiselt. Lülitati K_1 abil lühistatakse lambi L_1 võre katoodiga. Takistuste R_1 ja R_2 muutmise teel tasakaalustatakse sild, nii et galvanomeeter G_1 näitaks voolu puudumist. Silla tasakaaluoleku leidmisel töötatakse algul galvanomeetri väikese tundlikkuse juures (R_3 on väike). Kui tasakaaluolek on ligikaudselt määratud, tõstetakse galvanomeetri tundlikkust (suurendatakse R_3) ja leitakse täpne tasakaaluasend. Seejärel vähendatakse jällegi galvanomeetri tundlikkust ja lülitatakse lambi L_1 võrele uuritava elemendi negatiivne elektrood. Selle tulemusena muutub lambi võre potentsiaal katoodi suhtes, järelikult muutub ka lampi läbiv vool, mis on samaväärne lambi takistuse muutumisele. Silla tasakaal rikutakse ja galvanomeeter näitab voolu. Liugkontakti C nihutamise teel leitakse reokordil BD asend, kus sild oleks jällegi balansseeritud, s.o. elemendi emj oleks täielikult kompenseeritud akumulaatori pingelangusega sillatraadi osal BC. Liugkontakti asendi järgi arvutatakse elemendi emj võrrandi (I,22) põhjal. Määramise täpsuse tõstmiseks võib kompenseerivaks seadmeks valida tavaline potentsiomeeter.

4. Töö käik.

Klaaselektroodist ja küllastatud KCl-ga kalomelelektroodist koostatakse element. Mõõdetakse selle elemendi elektromotoorne jõud lamppotentsiomeetri abil 4-5 erineva pH-ga puhverlahuse korral. Lahuste vahetamisel klaaselektroodi anumas ja anuma loputamisel destilleeritud veega tuleb silmas pidada, et klaaselektrood on äärmiselt õrn ja vähimigi ettevaatamatus võib esile kutsuda õhukese klaasikile purunemise.

Seepärast ei tohi klaaselektroodiga töötamisel teda anumast välja võtta, anuma täitmine ja tühjendamine peab toimuma ainult külgavade kaudu.

Tuntud pH-ga puhverlahustega teostatud mõõtmiste alusel koostatakse kaliibrimiskõver elemendi emj E sõltuvuse kohta lahuse pH-st. Kui kaliibrimiskõver on sirge, mis on paralleelne sama elektroodi jaoks varem saadud sirgetega, siis võib asuda tundmatu lahuse pH mõõtmise juurde. Selleks tuleb määrata elemendi klaaselektrood - kalamelelektrood emj uuritava lahuse korral ja seejärel kaliibrimiskõveralt lugeda lahuse pH. Määramist teostatakse kolmel korral. Kui üksikmõõtmiste tulemused langevad kokku 0,1 pH ühiku piires, siis arvutatakse keskmine ja kontrollitakse vastust õppejõu juures.

Töö nr. 6. Potentsiomeetriline tiitrimine.

1. Tööülesanne.

Teostada potentsiomeetriline tiitrimine:

- a) happe lahuse kontsentratsioonini määramiseks,
- b) happe kontsentratsioonini määramiseks segus teise happega,
- c) redutseerija või oksüdeerija kontsentratsioonini määramiseks.

2. Potentsiomeetrilise tiitrimise põhimõte.

Potentsiomeetrilisel tiitrimisel jälgitakse lahuses oleva indikaatorelektroodi potentsiaali muutumist tiitrimise käigus, eesmärgiga kindlaks teha ekvivalentpunkti. Potentsiomeetrilise tiitrimise meetodi kasutamise ala on lai, teda võib rakendada peale aluseliste ja happeliste ühendite määramise veel sadestus-, kompleksimoodustumise- ja redoksreaktsioonidel.

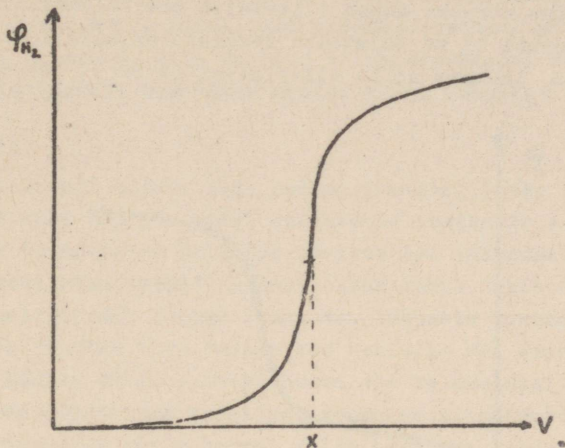
Hapete või aluste tiitrimisel tuleb indikaatorelektroodiks valida elektrood, mis töötab pöörduvalt vesinikioonide suhtes. Kasutada võib selleks otstarbeks näiteks vesinikelektroodi, kinhüdroonelektroodi, samuti klaaselektroodi.

Vaatleme näiteks 0,1 N HCl lahuses oleva vesinikelektroodi potentsiaali muutumist selle lahuse tiitrimisel 0,1 N NaOH lahusega. Kuna esitatav arvutus on orienteeriv, siis lihtsustamiseks asendame aktiivsused kontsentratsioonidega ja oletame, et $K_v = 10^{-14}$.

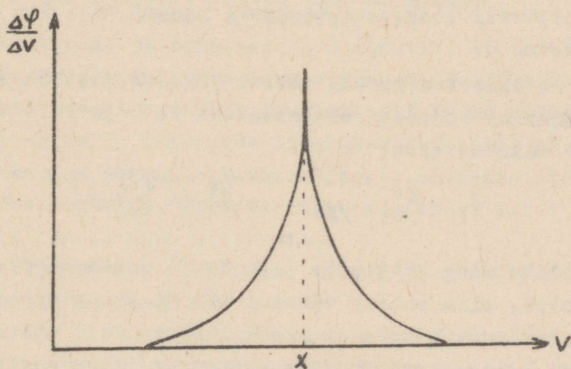
Lisatud NaOH lahuse hulk v ml	Tiitritava lahuse üldine ruumala ml	C_H	$\log C_H$	φ_{H_2} mV	$\frac{\Delta\varphi}{\Delta v}$ mV/ml
0	50,0	10^{-1}	-1,0	-58	
40,0	90,0	10^{-2}	-2,0	-116	1,45
49,0	99,0	10^{-3}	-3,0	-174	6,4
49,90	99,9	10^{-4}	-4,0	-232	64
49,95	99,95	$5 \cdot 10^{-5}$	-4,3	-249	340
50,0	100,0	10^{-7}	-7,0	-406	3140
50,05	100,05	$2 \cdot 10^{-10}$	-9,7	-563	3140
50,1	100,1	10^{-10}	-10,0	-580	340
51	101	10^{-11}	-11,0	-638	64
60	110	10^{-12}	-12,0	-696	6,4

Tabelist on näha, et ekvivalentpunkti läheduses muutuvad vesinikioonide kontsentratsioon ja elektroodi potentsiaal väga kiiresti, kusjuures potentsiaali muutumise kiirus on kõige suurem tiitrimise ekvivalentpunktis. Tegelikult määratakse ekvivalentpunkt graafiliselt. Selleks kasutatakse $\varphi_{H_2} - v$ või $\frac{\Delta\varphi}{\Delta v} - v$ graafikuid, mis on antud näite kohta esitatud vastavalt joonistel 11 ja 12. Graafikutest on näha, et tiitrimiskõveral $\varphi_{H_2} - v$ määratakse ekvivalentpunkt X käänupunkti ja diferentsiaalselt tiitrimiskõveral $\frac{\Delta\varphi_{H_2}}{\Delta v} - v$ terava maksimumi asukoha järgi.

Potentsiomeetrilisel tiitrimisel võib määrata ka nõrka happe kontsentratsiooni, samuti võib potentsiomeetriliselt leida komponentide sisaldus nõrga ja tugeva happe segus, ilma et oleks tarvis happeid eelnevalt teineteisest eraldada.



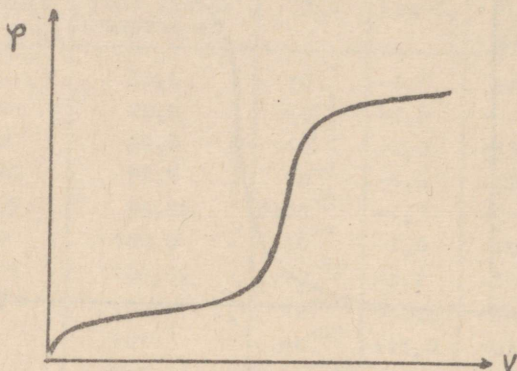
Joon. 11.
Potentsiomeetrilise tiitrimise kõver.



Joon. 12.
Potentsiomeetrilise tiitrimise di-
ferentsiaalne kõver.

Kui hapete dissotsiatsioonikonstandid esinevad vähemalt 10^4 korda, siis on potentsiomeetrilise tiitrimise kõveral kaks teineteisest eraldatud hüpet, millest esimene vastab tugevama ja teine nõrgema happe tiitrimise ekvivalentpunktile.

Joonisel 13 on kujutatud redokspotentsiaali muutumise käik FeSO_4 lahuses selle tiitrimisel $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ lahusega. Süs-



Joon. 13.
Redokssüsteemi potentsiomeetrilise tiitrimise kõver.

steemi redokspotentsiaali määrab võrrand (I,15). Kuni ekvivalentpunktini koosneb redokssüsteem Fe^{2+} ja Fe^{3+} -st ja potentsiaali määrab valem

$$\varphi_1 = \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Kuna tiitrimise käigus Fe^{2+} ja Fe^{3+} kontsentratsioonide suhe muutub, siis muutub vähesel määral ka potentsiaal. Pärast ekvivalentpunkti koosneb redokssüsteem Ce^{4+} ja Ce^{3+} -st, millede kontsentratsioonide muutumise tõttu muutub vähesel määral ka φ :

$$\varphi_2 = \varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

Ekvivalentpunktis toimub üleminek esimeselt redokssüsteemilt teisele, millele vastab hüpe tiitrimiskõveral, sest süsteemide redokspotentsiaalid erinevad teineteisest tunduvalt (antud juhul 0,7-0,8 V). Juhul, kui redokssüsteemide potentsiaalid vähe erinevad, siis on hüpe tiitrimiskõveral väiksem ja ekvivalentpunkti määramine muutub vähem täpseks.

3. Töö käik.

a. Happe või hapete segu potentsiomeetriliseks tiitrimiseks võetakse õppejõu poolt soovitatud indikaatorelektrood ja viiakse ta mõõdetud hulgasse uuritavasse lahusesse. Vesinikelektroodi kasutamisel küllastatakse lahus vesinikuga, kinhüdروonelektroodi korral lisatakse lahusele kinhüdروoni. Võrdluselektroodiks võib valida kas vesinik- või kinhüdروonelektrood kindla pH-ga puhverlahuses või kalomelelektrood. Elemendi emj mõõdetakse tavalisel kompensatsioonimeetodil (klaaselektroodiga ahela korral tuleb kasutada lampipotentsiomeetrit). Esimesel tiitrimisel määratakse ekvivalentpunkt orienteeruvalt. Selleks lisatakse büretist tiitrimislahust 0,5-1ml kaupa ja püütakse liugkontakti asendi muutumise järgi sillatraadil kindlaks teha potentsiaali hüppe asukoht. Seejärel võib asuda juba täpse tiitrimise juurde. Algul lisatakse reagenti 0,5-1 ml kaupa. Igakordse reagenti lisamise järel segatakse lahust ja oodatakse 2-3 minutit, et potentsiaal omandaks lahuse koostisele vastava väärtuse. Seejärel määratakse kompensatsioonile vastav liugkontakti asend sillatraadil. Ekvivalentpunkti läheduses lisatakse tiitrimislahust 0,1-0,05 ml kaupa. Pärast ekvivalentpunkti möödumist teostatakse veel 3-4 mõõtmist, lisades tiitrimislahust 0,5-1 ml kaupa ja siis lõpetatakse tiitrimine.

Tiitrimistulemused esitatakse tabeli ja graafikute kujul. Graafikutel antakse:

- 1) tavaline tiitrimiskõver - indikaatorelektroodi potentsiaali φ sõltuvus lisatud reagenti hulgast v ja
- 2) diferentsiaalne tiitrimiskõver $\frac{\Delta\varphi}{\Delta v}$ sõltuvuse kohta v -st.

Kui akumulaatori pinge kompensatsiooniskeemis jääb konstantseks kogu tiitrimise vältel, siis võib tiitrimiskõveraid koostada ka sillatraadi pikkuste BC väärtustest, sest sel juhul on indikaatorelektroodi potentsiaal võrdeline \overline{BC} -le.

Tiitrimist teostatakse kolmel korral. Juhul, kui erinevatel tiitrimistel ekvivalentpunkti saavutamiseks kulunud reagenti hulgad langevad kokku 0,1 ml täpsusega, võetakse tulemustest keskmine ja sellest lähtudes arvutatakse uuritava lahuse kontsentratsioon. Tulemust kontrollitakse õppejõu juures.

b. Oksüdeerijate või redutseerijate kontsentratsiooni potentsiomeetrilise määramise käik vastab üldjoontes hapete potentsiomeetrilisele tiitrimisele, mida vaadeldi eespool. Erinevalt hapete tiitrimisest võetakse redokssüsteemide korral indikaatorelektroodiks platineerimata Pt-elektrood. Võrdluselektroodina on sobivam kasutada kalomelelektroodi. Uuritava lahuse, samuti tiitrimislahuse saamiseks pööruda õppejõu poole.

Alljärgnevalt on toodud näiteid mõnede redokssüsteemide kohta, mida võib potentsiomeetriliselt määrata. Kuna redokspotentsiaal paljudel juhtudel sõltub keskkonna pH-st, siis on tabelis toodud andmed ka tiitritava lahuse pH kohta.

Tiitritav aine	Tiitriv aine	Keskkonna reaktsioon
FeSO_4	KMnO_4	happeline
FeSO_4	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	"
FeSO_4	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	happeline või neutraalne
KBr	KMnO_4	happeline
FeSO_4	KBrO_3	"

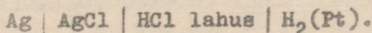
Töö nr. 7. Aktiivsuskoefitsientide määramine galvaaniliste elementide elektromotoorsete jõudude mõõtmistest.

1. Tööülesanne.

Määrata soolhappe aktiivsuskoefitsiendid erinevate kontsentratsioonide korral.

2. Teoreetilised alused.

Olgu meil koostatud erinevate vedelike kokkupuutepindadeta galvaaniline element:



Elemendi emj avaldame elektrodpotentsiaalide vahest

$$E = \varphi_{\text{Ag/AgCl}} - \varphi_{\text{H}_2}.$$

Võrrandite (I,13) ja (I,17) põhjal:

$$\begin{aligned} E &= \left(\varphi_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \right) - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \\ &= E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{H}^+} = E^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm}. \end{aligned} \quad (\text{I,38})$$

a_{\pm} tähistab elektrolüüdi keskmist aktiivsust

$$a_{\pm} = (a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-})^{\frac{1}{2}}.$$

Standardne emj on antud juhul võrdne

$$E^{\circ} = \varphi_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ}.$$

Aktiivsus on seotud kontsentratsiooniga aktiivsuskoefitsiendi f kaudu:

$$a_{\pm} = f_{\pm} \cdot c, \quad (\text{I,39})$$

kus f_{\pm} on keskmine aktiivsuskoefitsient ja c on lahuse molaarne kontsentratsioon.

Võrranditest (I,38) ja (I,39) tuleneb

$$E = E^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln c - \frac{2RT}{F} \ln f_{\pm}. \quad (\text{I,40})$$

Avaldame võrrandist (I,40) aktiivsuskoeffitsiendi logaritmi

$$\log f_{\pm} = \frac{E^{\circ} - E - \frac{2RT}{F} \cdot 2,303 \cdot \log c}{\frac{2RT}{F} \cdot 2,303} \quad (I,41)$$

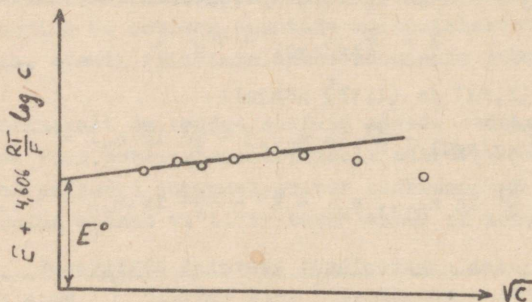
Lahuse lõpmatul lahjenemisel

$$c \rightarrow 0 \text{ ja } f_{\pm} \rightarrow 1 \text{ ning } \log f_{\pm} \rightarrow 0.$$

Võrrandist (I,41) saame sel juhul

$$E^{\circ} = (E + 4,606 \frac{RT}{F} \cdot \log c)_{c \rightarrow 0} \quad (I,42)$$

Valem (I,42) annab võimaluse graafilisel ekstrapoleerimisel määrata konstanti E° . Selleks koostatakse graafik $(E + 4,606 \frac{RT}{F} \cdot \log c)$ sõltuvuse kohta c -st või \sqrt{c} -st (vt. joon. 14). Sirge pikendamisel lõikumiseni ordinaatteljega,



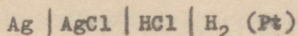
Joon. 14.
Standardse elektromotoorse jõu graafiline
määramine.

kus $c = 0$, leiame E° . Teades E° väärtust, võib võrrandi (I,41) põhjal arvutada HCl lahuse keskmine aktiivsuskoeffitsient mistahes kontsentratsioonil. Selleks on tarvis eksperimentaalselt määrata elemendi emj E antud kontsentratsiooni korral.

3. Töö käik.

Õppejõu poolt antud kontsentratsioonide vahemikus valmistatakse 5-6 erineva kontsentratsiooniga HCl lahust. La-

huste kontsentratsioonid määratakse tiitrimisel leeliselega. HCl lahused küllastatakse värskelt valmistatud AgCl-ga. Seejärel koostatakse element



Ag/AgCl - elektroodi valmistamist on kirjeldatud töös nr. 2.

Iga HCl lahuse korral määratakse elemendi emj väärtused kompensatsioonimeetodil täpsusega 0,1 mV. Arvutatakse $(E + 4,606 \frac{RT}{F} \log c)$ väärtused ja leitakse graafiliselt E° . Järgnevalt arvutatakse võrrandi (I,41) põhjal HCl lahuste keskmised aktiivsuskoeffitsiendid.

Tulemused esitatakse tabelina.

HCl kontsentrats.	E	$E + 4,606 \frac{RT}{F} \log c$	E°	$\log f_{\pm}$	f_{\pm}	a_{\pm}

Katsetulemustest koostatakse graafik f_{\pm} sõltuvuse kohta kontsentratsioonist c.

II. ELEKTROODPROTSESSID.

A. Teoreetiline osa.

1. Polariseerimise mõiste.

Eelmises peatükis vaadeldi galvaanilisi elemente, milles kulgevad pöörduvad elektrokeemilised reaktsioonid. Käesolev peatükk on pühendatud mittepöörduvate elektrokeemiliste protsesside käsitlemisele.

Kui tasakaalus olevast elektrodist juhtida läbi küllalt suure tugevusega voolu, siis nihkub elektroodi potentsiaal tasakaalupotentsiaalst positiivsete või negatiivsete potentsiaali väärtuste suunas, vastavalt sellele, kas meil on tegemist anood- või katoodvooluga. Elektroodi potentsiaali nihet voolu läbimisel nimetatakse polarisatsiooniks, ja elektroode, mille potentsiaal muutub voolu tõttu, polariseeritavateks elektrodideks. Mittepolariseeritavate elektrodide potentsiaal ei sõltu voolu läbimisest. Absoluutselt mittepolariseeritavaid elektroode ei ole olemas, kuid mitmed elektrodid (kalomelelektrood, hõbe-hõbekloriidelektrood jt.) ei polariseeru praktiliselt väikeste voolude toimel. Hästi polariseeruvate elektrodide hulka kuulub näiteks vesinikelektrood mitmesugusest materjalist kandjatel (v.a. platineeritud plaatina), kloorelektrood jt. Elektroodi polariseeritavus sõltub elektrodil kulgeva protsessi iseloomust, voolutihedusest, temperatuurist ja teisest faktoritest.

Polarisatsioon võib olla tingitud elektrodreaktsioonist

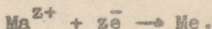
osavõtivate ionide või molekulide kontsentratsiooni muutumisest elektroodi pinna lähedal voolu läbimisel. Reaktsiooni astuvate osakeste saabumine elektrodile difusiooni teel võib olla aeglasem nende osakeste reageerimisest elektroodil. Sel juhul langeb elektrodilähedastes lahusekihtides reageerivate ionide või molekulide kontsentratsioon, mis põhjustab elektroodi potentsiaali muutumise vastavalt elektrodipotentsiaali termodünaamilisele võrrandile. Osakeste difusiooni aeglusest ja sellega seosesolevast kontsentratsiooni muutumisest elektroodil tingitud polarisatsiooni nimetame **k o n t s e n t - r a t s i o o n i p o l a r i s a t s i o o n i k s**. Kontsentratsioonipolarisatsiooni põhjuseks võib olla ka elektrodreaktsioonil moodustunud ainete kuhjumine elektroodil aeglase difusiooni tõttu.

Teiselt poolt võib polarisatsiooni esile kutsuda ka pidurdus elektrodprotsessi mõne staadiumi kulgemises. Kui elektrokeemiline reaktsioon kulgeb difusiooniprotsessidega võrreldes aeglaselt, siis on teatud tugevusega voolu läbijuh- timiseks elektroodist tarvis muuta elektroodi potentsiaali tasakaalupotentsiaaliga võrreldes selleks, et tõsta reaktsioo- ni kiirust. Elektrokeemilise reaktsiooni aeglusest tingitud voolu all oleva elektroodi potentsiaali nihet sama elektroo- di tasakaalupotentsiaaliga nimetatakse **ü l e p i n g e k s**.

Paljudel juhtudel esinevad ülepinge ja kontsentratsioonipolarisatsioon üheaegselt ühel ja samal elektroodil.

2. Kontsentratsioonipolarisatsioon.

Vaatleme metallelektroodil kulgevat metalliioonide neut- raliseerumise katoodset protsessi:



Küllalt suure katoodvoolu läbijuhkimisel elektroodist hakkab Me^{z+} ionide kontsentratsioon pinnal langema, sest ionide difusiooni kiirus on väiksem elektrodreaktsiooni kiirusest. Kontsentratsiooni vähenemine pinnal suurendab ionide difun- deerumise kiirust elektrodile ja vähendab elektrokeemilise

reaktsiooni kiirust. Teatud aja möödumisel saab difusiooni kiirus võrdseks reaktsiooni kiirusega. Sel juhul ionide kontsentratsioon elektrodil enam ei muutu ja vaadeldav süsteem läheb üle **s t a t s i o n a a r s e s s e o l e - k u s s e .**

Kogu protsessi kiiruse statsionaarses olekus määrab difusiooni kiirus c . elektrilistes ühikutes väljendatuna - **d i f u s i o o n i v o o l .**

Difusioonivoolu tihedus i määratakse järgmise võrrandiga:

$$i = zFD \frac{c - c^S}{\delta} , \quad (II,1)$$

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

Võrrandist (II,1) näeme, et difusioonivoolu tihedus on võrdeline ionide kontsentratsioonide erinevusele lahuses ja metalli pinnal. Antud c väärtuse korral on i väärtus maksimaalne, kui ionide kontsentratsioon elektrodil c^S on langenud nullini. Maksimaalset voolu, mida elektrodist antud elektrodreaktsiooni kulgemise korral saab läbi juhtida, nimetatakse **p i i r i l i s e k s d i f u s i o o n i - v o o l u k s i_d** . Võrrandist (II,1) tuleneb, et

$$i_d = zFD \frac{c}{\delta} . \quad (II,2)$$

Elektroodi potentsiaal sõltub ionide kontsentratsioonist pinnal üldise termodünaamilise võrrandi (I,10) järgi

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln c^S . \quad (II,3)$$

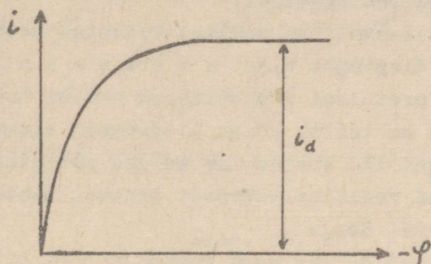
Elektroodi potentsiaali muutus voolu läbimisel c . kontsentratsioonipolarisatsioon avaldatakse võrrandist (II,3):

$$\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_{i=0} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c^S}{c} . \quad (II,4)$$

Asendades võrrandis (II,4) avaldiste (II,1) ja (II,2) põhjal saame kontsentratsioonipolarisatsiooni võrrandi

$$\Delta\psi = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{1}{I_d}\right) . \quad (\text{II},5)$$

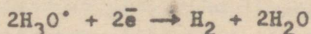
Võrrandi (II,5) graafiliseks vasteks on kontsentratsioonipolarisatsiooni kõver, mis on esitatud joonisel 15.



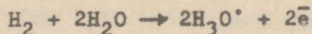
Joon. 15.
Kontsentratsioonipolarisatsiooni kõver.

3. Ülepinge.

Kuna ülepinge on tingitud elektrokeemiliste reaktsioonide aeglasest kulgemisest, siis on selge, et ta peab eelkõige sõltuma elektroodil kulgeva reaktsiooni iseloomust. Mõnede protsesside ülepinge on praktiliselt võrdne nulliga, s.t. protsess on peaaegu pöörduv. Sellistest protsessidest võiks nimetada mitmete metallide katoodse sadenemise ja anoodse lahustumise reaktsioone. Vesinikioonide katoodse neutraliseerumise



või anoodse ioniseerumise



protsessi ülepinge platineeritud Pt-elektroodil on praktiliselt võrdne nulliga. Selle tõttu võibki vesinikelektroodi platineeritud plaatina kasutada võrdluselektroodi-

na, mis omab täiesti püsivat termodünaamiliste võrranditega määratud potentsiaali.

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

Kõige detailsemalt on uuritud vesiniku katoodse eraldumise protsessi ülepinget e. 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 elektrodprotsesside korral. Vesiniku eraldumise kulgeb potentsiaalidel, mis on negatiivsemad vesinikelektroodi tasakaalupotentsiaalist ülepinge η võrra. Seega

$$\eta = \varphi_t - \varphi. \quad (II,6)$$

φ - ga tähistame polariseeritud elektroodi potentsiaali ja φ_t - ga tasakaalupotentsiaali.

Vesiniku ülepinge sõltuvust voolutihedusest väljendab J. Tafeli poolt 1905. a. antud võrrand

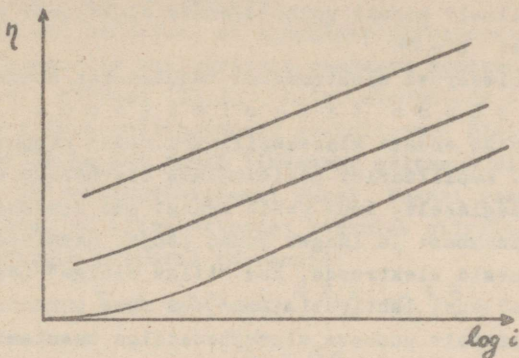
$$\eta = a + b \log i, \quad (II,7)$$

kus a ja b on katseliselt määratud konstandid. a sõltub peamiselt elektroodi materjalist, millel vesinik eraldub. Pliil on a väärtus 1,55 V, elavhõbedal 1,4 V, tsingil 1,25 V, raual 0,7 V, niklil 0,6 V, siledal plaatal 0,1 V jne. Konstant b ei sõltu praktiliselt elektroodi materjalist ja kõikide ülalloetletud elektrodide korral on ta võrdne keskmiselt 0,12 V-ga. Ülepinge sõltuvust voolutihedusest on graafiliselt iseloomustatud joonisel 16.

Hiljem teostatatud mõõtmised näitasid, et küllalt mada- late voolutiheduste korral ei ole Tafeli võrrand (II,7) katsetulemustega kooskõlas ja tegelikult esineb sel juhul lineaarne sõltuvus ülepinge ja voolutiheduse vahel:

$$\eta = \omega \cdot i, \quad (II,8)$$

kus ω on konstant.



Joon. 16.
 Vesiniku eraldumise ülepinge sõltuvus voolu-
 tihedusest mitmesuguste metallide korral.

B. Eksperimentaalne osa.

Töö nr. 1. Polarograafiline analüüs.

1. Tööülesanne.

Tutvuda visuaalse polarograafi ehitusega, saada polarograafi kalibriimiskõver ja teostada uuritava lahuse kvalitatiivne ja kvantitatiivne polarograafiline analüüs.

2. Polarograafilise meetodi alused.

Polarograafilise analüüsi meetod, mille 1922.a. esitas tšehhi teadlane J. Heyrovsky, kasutab lahuse elektrolüüsil saadud pinge voolutugevusest sõltuvuse kõveraid selles lahuses olevate ja elektrolüüsiprotsessist osavõtvate ainete iseloomu ja kontsentratsioonini määramiseks. Elektrolüüsi teostatakse kahe elektroodi - ühe hästi polariseeruva ja teise mittepolariseeruva elektroodi abil. Uuritavale lahusele on lisatud elektrodiprotsessist mitteosavõtva indiferentse soola liig, et vähendada oomilist pingelangust lahuses nullini.

Nendes tingimustes kulutatakse elektrolüüsil rakendatud pin-
ge praktiliselt ainult polariseeruva elektroodi potentsiaali
muutmiseks: $U = \varphi$.

Polariseeruva elektrodina kasutatakse enamasti erilist
elavhõbeda tilkelektroodi. Tilkelek-
trood kujutab endast klaaskapillaari otsas rippuvat elavhõ-
bedatilka. Kapillaarist pealevoolava elavhõbeda arvel suure-
neb tilk aeglaselt, kuni rebib ennast oma raskusega lahti
elavhõbedasambast ja langeb anuma põhja. Kasutatakse aegla-
selt tilkuvaid elektroode, kus "tilga eluiga" (aeg tilga
tekkimisest kuni lahtirebimiseni) on mõne sekundi suurus-
järgus. Pidevalt uueneva elavhõbedatilga kasutamine elek-
troodina elektrolüüsil omab rea eeliseid: 1) sellega on ta-
gatud elektroodi pinna puhtus ja ühetaolisus kogu protsessi
vältel, 2) difusioonivoolu vörrandid on lihtsad, seejuures
keskmine difusioonivool ei sõltu ajast, 3) kõrge vesiniku
ülepinge elavhõbedal võimaldab teostada mõõtmisi kõrgetel
katoopotentsiaalidel, ilma et vesiniku eraldumine määrami-
si segaks. Katoodselt taanduvate ainete määramisel (katood-
polarograafias) kasutataksegi tänapäeval peamiselt ainult
elavhõbeda tilkelektroodi. Anoodselt oksüdeeruvate ainete
määramisel (anoodpolarograafias) ei ole elavhõbeda enese ok-
südeerumise tõttu tilkelektrood alati kasutatav, sel juhul
leiab rakendamist pöörlev plaatinaelektrood.

Mõõtmise teostamiseks asetatakse uuritavasse lahusesse
elavhõbeda tilkelektrood (või plaatinaelektrood) ja mittepo-
lariseeruv abielektrood (näiteks kalomelelektrood). Elek-
troodidele rakendatud pinget suurendatakse pidevalt ja fik-
seeritakse tundliku galvanomeetri abil elektrolüüsivoolu muu-
tumine. Kui lahuses esineb elektrolüüsiprotsessist osavõt-
vaid aineid, siis algab teatud kindla antud ainele iseloomu-
liku pinge juures selle aine elektrolüüs, millele vastab
voolutugevuse järak tõus. Kuna reageerivate osakeste difusi-
oon elektrodile on suhteliselt aeglane protsess, siis aeg-
lustub voolutugevuse kasv varsti ja seejärel saavutatakse
konstantne voolutugevuse väärtus (difusiooni piirvool).

Elektrolüüsivoolu tugevuse tõusu suuruse määrab reageeriva aine kontsentratsioon lahuses.

Varem oli näidatud, et piirilise difusioonivoolu tihedu sõltub lineaarselt reageerivate osakeste kontsentratsioonist lahuses (vt. võrrand (II,2)). Kuigi elavhõbeda tilkelektrood korral on difusioonitingimused keerulisemad ülalvaadelduist, siiski säilib ka sel juhul lineaarne sõltuvus difusiooni piirvoolu ja kontsentratsiooni vahel. Tšehhi teadlane D. Ilkovič näitas, et tilkelektroodi keskmise piirilise difusioonivoolu suuruse määravad võrrandid:

$$I_d = 0,627 n F c D_m^{2/3} \tau_t^{1/6}, \quad (\text{II,9})$$

$$I_d = \beta c. \quad (\text{II,10})$$

Võrrandis (II,10) tähistab β võrdelisuse koefitsienti, mis sõltub reageerivast ainest (difusioonikoefitsiendi D ja elementaaraktist osavõtvate elektronide arvu n kaudu) ja kasutatavast mõõteaparatuurist (elavhõbeda kapillaarist väljavoolamise kiiruse m ja tilga elua τ_t kaudu).

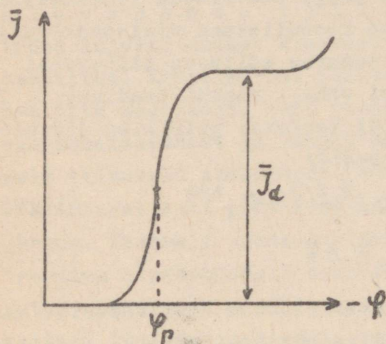
Tilkelektroodi potentsiaali ja elektrolüüsi voolutugevust seob omavahel kontsentratsioonipolarisatsiooni võrrand, mis tilkelektroodi korral on järgmine:

$$\varphi = \varphi_p + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I}. \quad (\text{II,11})$$

φ_p on reageerivale ainele iseloomulik suurus **p o o l - l a i n e p o t e n t s i a a l**.

Tilkelektroodi korral esineb peale voolutugevuse pideva muutumise elektrolüüsi pinge muutumise tõttu veel voolutugevuse perioodiline kõikumine, mis on seotud tilga kasvamisega ja katkemise protsessiga. Suure võnkeperioodiga galvanomeetrid ei järgi kiireid voolutugevuse kõikumisi ja registreerivad vaid keskmise voolutugevuse väärtuse, millist sisaldavadi võrrandid (II,9) - (II,11).

Joonisel 17 on esitatud pinge voolutugevusest sõltuvuse graafik elektrolüüsil elavhõbeda tilkelektroodiga. Toodud **p o l a r o g r a a f i l i s t k ö v e r a t** iseloomus-



Joon. 17.
Polarograafiline kõver.

selt erinevad, siis saame taanduvate ainete arvule vastava arvu polarograafilisi laineid. Määrates iga laine korral poollaine potentsiaali φ_p ja laine kõrguse \bar{I}_d , võib kindlaks teha, millised ained ja millises kontsentratsioonis lahuses esinevad.

Polarograafilise analüüsi meetodil on teiste analüüsi-meetoditega võrreldes terve rida eeliseid, mille tõttu on ta tänapäeval väga laialdaselt levinud. Polarograafiline meetod on kiire ja täpne. Kasutades automaatseid polarograafe, kus rakendatud pinge pideval suurendamisel automaatselt fikseeritakse fotopaberil galvanomeetri valguslaigu nihkumine, on võimalik kogu lahuse analüüsi teostada ainult mõne minuti vältel. Seejuures määratakse korraga kõik lahuses olevad ained, ilma neid eelnevalt üksteisest eraldamata. Polarograafiliselt saab määrata ka küllalt madalaid kontsentratsioone kuni 10^{-4} - 10^{-5} mooli/l, erilise meetoodikaga isegi kuni 10^{-7} mooli/l. Määramiseks kuluv lahuse hulk on väike (olenevalt aparadi ehitusest 10-0,1 ml).

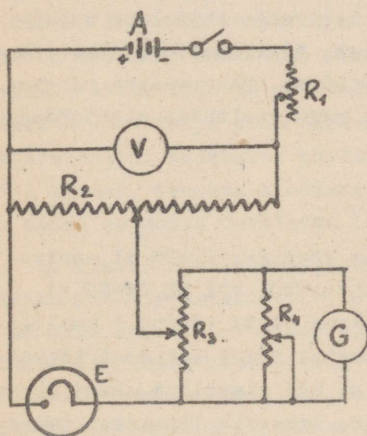
tab 1) poollaine potentsiaal φ_p , mis sõltub elektrolüüsist osavõtva aine iseloomust, ei sõltu aga kontsentratsioonist ega aparatuurist, ning 2) laine kõrgus \bar{I}_d , mis on võrdeline aine kontsentratsioonile lahuses. Nende suuruste määramine ongi polarograafilise analüüsi eesmärgiks.

Juhul, kui lahuses on mitu elavhõbeda tilkelektroodil taanduvat ainet, mille poollaine potentsiaalid küllalde-

Polarograafiline meetod on kasutatav kõikide katoodselt taanduvate või anoodselt oksüdeeruvate ainete määramisel. Ainete eraldamine on võimalik juhul, kui nende poollaine potentsiaalid erinevad vähemalt 0,2 V võrra. Kuna φ_p sõltub paljudel juhtudel lahuse pH-st ja lisatud indiferentsest soolast "foonist", siis on ainete polarograafilist eraldamist võimalik saavutada ka keskkonna vastava valikuga.

3. Aparatuuri kirjeldus.

Polarograafilistel mõõtmistel kasutatakse elektrilist lülitusskeemi, mis on kujutatud joonisel 18. Vooluallikaks A



Joon. 18.
Polarograafiliste mõõtmiste skeem.

on küllalt suure mahtvusega akumulaator, mis toidab pingejagajat R_2 . Takistus R_1 on vajalik pingejagajale R_2 langeva pingereguleerimiseks 2 V-ni. Pingejagajana kasutatakse trumlile keritud takistustraati, mis on skaala abil jaotatud 1000-ks osaks. Seega vastab silla ühele jaotisele pingelangus 0,002 V. Sillalt võetakse liugkontakti abil elektrolüüsiks vajalik pinge, mis antakse elektrolüüsirakule E. Viimases on negatiivseks elektrodiks tilkelektrood, positiivseks elektrodiks kalomelelektrood. Sillale langeva pingetäpsuseks väljareguleerimiseks võib kasutada Westoni normaalelementi, mis selleks puhuks lülitatakse

ae raku E asemale (vt. elektromotoorsete jõudude mõetmist eelmises peatükis).

Takistusteks R_3 ja R_4 võetakse kõrgoomilised takistus-kastid. Difusioonivoolu tugevust mõõdetakse peegelgalvano-meetriga G. R_3 muutmise teel reguleeritakse galvanomeetri tundlikkus selliselt, et antud lahuse korral vastaks suuri-male võimalikule piirilise difusioonivoolu väärtusele välja-lõök kogu galvanomeetri skaala ulatuses. Takistuse R_4 abil dempfeeritakse galvanomeeter ja justeeritakse ta tundlik-kus kindlale väärtusele.

Elektrolüüsirakk E koosneb väikesest kaaluklassist uuri-tava lahusega, millesse on viidud elavhõbeda tilkelektrood ja kuhu suubub ka kalomelektroodi elektrolüütiline sild. Tilkelektroodi moodustab väljatõmmatud otsaga kapillaartoru, mis ühendatakse eelnevalt kange leeliselega töödeldud kummi-toru abil elavhõbeda reservuaariga. Kapillaartoru otsa sise-mine diameeter peab olema 0,03-0,05 mm. Reservuaari kõrguse ning kapillaari mõõdete valikuga reguleeritakse elavhõbeda tilkumise periood 3-5 sekundile.

4. Töö käik.

a. Elektrolüüsiraku anumasse võetakse 10-20 ml uurita-vat lahust. Lahusele lisatakse KCl, KNO_3 või NH_4OH+NH_4Cl selliselt, et fooni kontsentratsioon oleks võrdne 1 moolile liitris. Enne mõetmise juurde asumist tuleb lahusest kõrval-dada lahustunud hapnik. Neutraalse või aluselise lahuse korral võib selleks kasutada Na-sulfiiti. Lahusele lisatakse umbes 0,05-0,1 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, segatakse ja jäetakse seisma. 10 mi-nuti mõõdumisel on praktiliselt kogu lahuses olnud hapnik taandatud. Happelise lahuse korral tuleb hapniku kõrvaldami-seks lahusest läbi juhtida lämmastikku või vesinikku 15-30 min. vältel. Hapnikust vabastatud lahusele lisatakse veel mõned tilgad 0,5%-list želatiinilahust ja seejärel ongi la-hus valmis analüüsiks.

Uuritava lahusega anumasse viiakse elavhõbedaga täide-tud tilkelektrood ja ühendatakse see abielektroodiga küllas-

tatud KCl lahusega täidetud elektrolüütilise silla abil. Elavhõbeda tagavarareservuaar tõstetakse kindlale kõrgusele, nii et elavhõbeda väljavoolamise kiirus kapillaarist oleks 10-20 tilka minutis.

Eelnevalt peab olema korrastatud polarograafi elektriline skeem. Pingelangus sillatraadil reguleeritakse 2 V-le. Galvanomeetri tundlikkust reguleerivad takistused valitakse antud lahuse suurima piirilise difusioonivoolu väärtuse järgi, mis määratakse eel katsel. Edasise töö käigus neid takistusi enam ei muudeta.

Liugkontakti hakatakse nihutama algasendist silla alguses paremale. Sellega tõstetakse elektroodidele antavat pinget. Galvanomeetri abil fikseeritakse voolutugevus (galvanomeetri skaala jaotistes) algul iga 0,1 V järel, voolutugevuse kiire tõusu piirkonnas aga iga 0,02 V järel. Kui osutub vajalikuks, siis oodatakse mõni minut, kuni püstitub antud pingele vastav konstantne voolutugevus. Saadud andmete põhjal joonistatakse välja polarogramm, millelt määratakse poollaine potentsiaalid. Kasutades poollaine potentsiaalide tabelit (vt. tabel lisas), tehakse kindlaks, millised elektroodil taanduvad ained esinevad uuritavas lahuses.

b. Ainete kontsentratsiooni määramiseks tuleb koostada aparraadi kalibrimiskõver - laine kõrguse I_d sõltuvuse sirge antud aine kontsentratsioonist lahuses. Selleks valmistatakse lahuses kindlakstehtud aineid sisaldavad standardlahused: 4-5 lahust kontsentratsioonide vahemikus $5 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-3}$ mooli/l. Kõikidele lahustele lisatakse indiferentset elektrolüüti, zelatiini ja Na_2SO_3 täpselt nii nagu uuritava lahuse korralgi. Edasi võetakse iga lahuse korral polarograafiline kõver vastavalt ülaltoodud juhtnõrile. Juhul, kui mõõtmise käigus osutub vajalikuks muuta galvanomeetri tundlikkust, siis tuleb teostada vastavad ümberarvutused.

Mõõtmistulemuste põhjal joonistatakse välja polarograafilised kõverad ja määratakse poollaine potentsiaalid ja laine kõrgused. Nendest andmetest koostatakse iga lahuses oleva aine jaoks kalibrimissirge. Uuritava lahuse polarogrammilt

määratakse piirilise difusioonivoolu suurused ja kaliibrimis-kõveralt leitakse ainete kontsentratsioonid uuritavas lahuses. Tulemust kontrollitakse õppejõu juures.

Töö nr. 2. Elektrolüüdi lagunemispinge määramine.

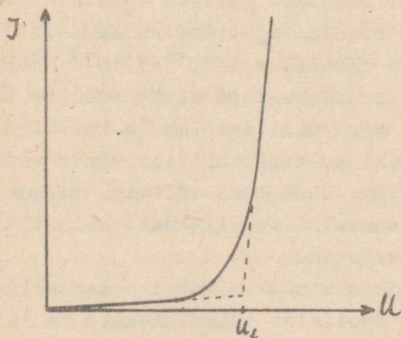
1. Tööülesanne.

Määrata happe, aluse ja soola vesilahuse lagunemispinge väärtused.

2. Teoreetilised alused.

Elektrolüüsil on elektrolüüti läbiva voolu tugevus üldiselt seda suurem, mida suurem on elektrodidele rakendatud pinge. Kui ainete difusioon on küllalt kiire, nii et elektrolüüs kulgeb väljaspool piirilise difusioonivoolu piirkonda, siis pinge tõstmisel elektrolüüsivoolu tugevus alati kasvab. Kuid selleks, et elektrolüüs antud tingimustes üldse toimuks, peab pinge olema suurem teatud kindlast protsessile iseloomulikust pinge väärtusest. Inertsete elektrodidega elektrolüüsi teostamiseks vajalikku minimaalset pinget nimetame **l a g u n e m i s p i n g e k s**.

Joonisel 19 on kujutatud graafiliselt elektrolüüsirakku

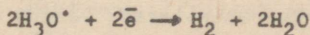


läbiva voolu tugevuse I sõltuvuse plaatinaelektroodidele rakendatud pingest vesilahuste elektrolüüsil. U_1 -ga on joonisel tähistatud lagunemispinge. U_1 -st kõrgemate pingete korral kulgeb elektrolüüs, madalamate pingete korral elektrolüüsi

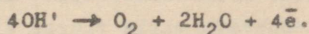
Joon. 19.
Elektrolüüsivoolu rakendatud pingest sõltuvuse kõver.

pole ja raku läbib vaid väga väike vool nn. j ä ä k v o o l. Jääkvool on tingitud lahuses olevate mitte eriti elektronegatiivsete metallide ioonide neutraliseerumisest katoodil, lahustunud hapniku taandumisest katoodil ja teistest protsessidest, mis kulgevad madala elektrolüüsipinge korral. Kuna elektroodidele sattuvate lisandite ja hapniku hulk on väike, siis jääb ka voolutugevus selles piirkonnas madalaks.

Vaatleme elektrolüüsiprotsessi inertsete plaatinaelektroodidega. Paljude vesilahuste (leelis- ja leelismuldmetallide aluste, hapniku sisaldavate anorgaaniliste hapete ning nendest moodustunud soolade lahuste) elektrolüüsil kulgevad elektroodidel ühesugused protsessid. Katoodil toimub tavaliselt vesiniku eraldumine vastavalt võrrandile:



ja anoodil hapniku eraldumine vastavalt võrrandile:



Elektrolüüsil esineb katood vesinikelektroodina ja anood hapnikelektroodina. Selleks, et võiks toimuda elektrolüüs ja elektrolüüsiraku läbiks märgatav vool, peab elektroodidele rakendatud pinge ületama elektrolüüsil tekkinud vesinik-hapnikelemendi elektromotoorse jõu, mille väärtus vastavalt arvutustele on võrdne 1,23 V-ga. Mõõtmised näitavad, et lagunemispinge on alati kõrgem elektrolüüsil moodustuva pöörduva elemendi elektromotoorsest jõust. Vaadeldaval juhul on lagunemispinge tegelik väärtus 1,7-1,8 V, leelis- ja leelismuldmetallide soolade korral aga veelgi kõrgem.

Sellise olukorra põhjust tuleb otsida elektrodprotsesside pöördumatuses. Sagedasti esinev hapnikelektrood töötab alati mittepöörduvalt, enamasti töötab mittepöörduvalt ka vesinikelektrood. Protsessi pöördumatuse tõttu toimub hapniku anoodne eraldumine potentsiaalil, mis on tasakaalupotentsiaalst positiivsem suuruse võrra, mida nimetame hapniku ülepingekeks (η_{O_2}). Vesiniku katoodne eraldumine toimub potentsiaalil, mis on vesinikelektroodi tasakaalupotentsiaalst negatiivsem vesiniku ülepinge (η_{H_2}) võrra.

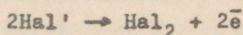
Juhul, kui lahuse elektrijuhtivus on niivõrd kõrge, et oomilise pingelanguse lahuses võime arvestamata jätta, siis avaldatakse lagunemispinge järgmiselt:

$$U_1 = E_{H_2/O_2} + \eta_{H_2} + \eta_{O_2} \quad (II,12)$$

Ülepinge sõltub elektroodi materjalist - plaatinaelektroodide korral gaasimullide eraldumise algusele vastavad ülepinge väärtused on 0,1 V vesiniku ja 0,45 V hapniku eraldumisel. Seega antud juhul lagunemispinge $U_1 = 1,78$ V, mis vastab katseeliselt määratud suurusele.

Ülaltoodud arvutus on vaid väga ligikaudne. Gaasimullide eraldumisele vastav ülepinge sõltub vastavast voolutihedusest elektroodil, elektroodi pinna olekust ja mullikeste eraldumise kindlakstegemise viisist. Üeldut arvesse võttes peab märkima, et ka lagunemispinge pole täiesti üheselt määratud suurus, ta sõltub mõõtmismeetodist, lahuse kontsentratsioonist ja voolutihedusest, mille juures algab elektrolüüs.

Halogeenide anoodse eraldumise protsessi



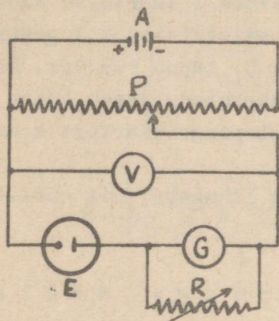
Ülepinge on väike võrreldes hapniku ülepingega. Seepärast on halogeenvesinikhapete lagunemispinge väärtused madalamad kui hapnikku sisaldavate hapete omad ja langevad HCl-st HJ-ni.

Leelis- ja leelismuldmetallide soolade lahuste lagunemispinge on kõrgem vastavate hapete või aluste lagunemispingest. See on tingitud lahuse pH muutumisest elektrolüüsil. Elektroodidel kulgevate reaktsioonide tulemusena, samuti ioonide liikumise tõttu elektrivälja toimel muutub katolüüt aluselisemaks ja anolüüt happelisemaks. Selle tulemusena kasvab pöörduva vesinik-hapnikelemendi või vesinik-halogeenelemendi emj ja kasvab ka vastavate lahuste lagunemispinge.

Kuna metallide katoodne sadenemine toimub ilma märgatava ülepingeta, siis erineb väheaktiivsete metallide soolade lahuste lagunemispinge elektrolüüsil moodustuva elemendi emj-st vaid anoodreaktsiooni ülepinge võrra.

3. Töö käik.

a. Elektrolüüdi lagunemispinge määramine toimub seadme abil, mille skeem on toodud joonisel 20. Vooluallikaks on elektrolüüsil akumulaator A pingega 4-6 V. Kõrgoomiliselt



Joon. 20
Lagunemispinge määramise
seadme skeem.

reostaadilt P võetakse elektrolüüsirakule E teatud pinge, mida mõõdetakse voltmeetriga V. Voolutugevust mõõdetakse galvanomeetriga G, mis on tundlikkuse reguleerimiseks varustatud šundi R.

Elektrolüüsirakk E kujutab endast klaasanumat, milles on 2 plaatinaelektroodi: katoodiks Pt-plaat ja anoodiks Pt-traat. Mõlemad elektroodid on joodetud klaasitorusse ja kinnitatud kummikorgisse, mis tihedalt suleb

elektrolüüsinõu. Nõu on varustatud gaasi sissejuhtimis- ja äravoolutoruga lahuse küllastamiseks vesiniku või lämmastikuga.

b. Elektrolüüsinõusse valatakse uuritav lahus ja juhitakse sellest 15-20 min. vältel läbi vesinikku või lämmastikku. Algul olgu šundi R takistus väike, et ära hoida suurte voolude läbimist galvanomeetrist. Ahelasse lülitatakse vool ja hakatakse töötma elektroodidele antavat pinget, kuni saavutatakse lagunemispinge väärtsus ja elektroodidel algab gaasimullide eraldumine. Edasi töötatakse elektroodidele rakendatavat pinget veel umbes 0,5 V võrra ja seejärel valitakse šundi R takistus selliselt, et galvanomeeter annaks väljalöögi peaaegu kogu skaala ulatuses. Selliselt reguleeritud tundlikkusega galvanomeeter võimaldab mõõta voolu pingetel 0-st kuni lagunemispinget 0,5 V võrra ületava pingeni. Šundi R takistust mõõtmise ajal enam ei muudeta.

Mõõtmist alustame kõrgetelt pingetelt. Vähendame pinget ja iga 0,05 V järel määrame galvanomeetri väljalöögi. Iga uue pinge reguleerimise järel tuleb oodata 2-3 minutit, et püstituks konstantse tugevusega vool. Lagunemisingest madalamatel pingetel määratakse voolutugevus iga 0,2 V järel.

Rakendatud pinge U ja voolutugevuse I väärtused kantakse tabelisse. Nende väärtuste põhjal joonistatakse U-I graafik ja määratakse sellelt lagunemisinge U_1 täpne väärtus. Mõõtmist korratakse kolmel korral, U_1 väärtused peavad kokku langetama 0,05 V ulatuses. Saadud lagunemisinge väärtust kontrollitakse õppejõu juures.

Katse teostatakse kolme erineva lahusega, mis saadakse õppejõult.

Töö nr. 3. Vesiniku ülepinge mõõtmine.

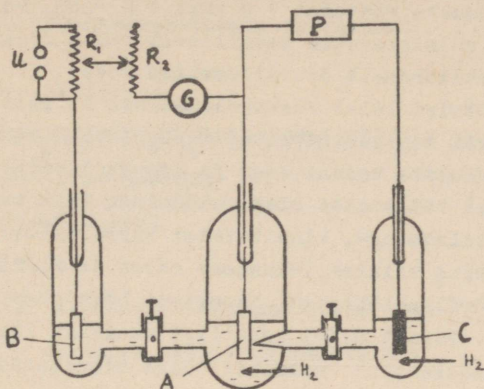
1. Tööülesanne.

Mõõta vesiniku eraldumise protsessi ülepinge mitmesugustel voolutihedustel.

2. Mõõtmise meetodika.

Vesiniku ülepinge mõõtmiseks tuleb antud metallist elektroodi polariseerida katoodselt kindla voolutugevuse juures ja mõõta selle elektroodi potentsiaal võrdluselektroodi suhtes. Kui võrdluselektroodiks on valitud uuritavas lahuses olev vesinikelektrood, siis saame mõõtmisel otseselt vesiniku ülepinge väärtused. Teiste võrdluselektroodide korral on ülepinge määramisel vajalikud ümberarvutused.

Joonisel 21 on kujutatud vesiniku ülepinge mõõtmise seadme skeem. Uuritavat elektroodi A polariseeritakse katoodina alalisvoolu allika U abil. Voolutugevust ahelas mõõdetakse milliampermeetriga G ja reguleeritakse kõrgoomilliste reostatidega R_1 ja R_2 . Polariseerimise abielektroodiks B on plaatinast traatelektrood. Uuritava elektroodi potentsiaali mõõdetakse võrdluselektroodina kasutatava vesinikelektroodi C suhtes, mis kujutab endast platineeritud plaatinaelektroodi ve-



Joon. 21.
Vesiniku eraldumise ülepinge
mõõtmise skeem.

sinikuga küllastatud lahuses. Potentsiaali määramine toimub kõrgoomilise potentsiomeetri P abil, mille juurde kuuluvad abiseadmed galvanomeeter, vooluallikas ja normaalelement.

Uuritav elektrod on võrdluselektroodist ja polarisatsiooni abielektroodist eraldatud kraanidega, mis jäävad kogu mõõtmise ajaks suletuiks (elektrolüüdilahusega niisutatud kraan omab takistust 10^3 - 10^4 oomi).

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

3. Töö käik.

a. Vesiniku ülepinge mõõtmiseks valitakse üks järgmistest metallidest: Pt, Fe, Ni, Pb, Zn, Cd, amalgaamitud Cu. Enne mõõtmise algust puhastatakse elektroodi pind peene lii-

vapaberiga või klaasipuruga ja vabastatakse rasva ja õlijälgedest etanooli ja dietüüleestriiga.

Mõõtelahuseks võetakse 1 N HCl, 1 N H₂SO₄ või 1 N KOH lahus. Lahus valmistatakse keemiliselt puhta reaktiivi lahustamisel kahekordselt destilleeritud vees.

Enne mõõtmist tuleb elektrolüüsirakk korralikult pesta kroomseguga või kontsentreeritud H₂SO₄ ja HNO₃-ga, loputada põhjalikult voolava kraaniveega ja lõpuks loputada bidestillaadiga. Edasi täidetakse elektrolüüsinoõu kõik osad ja ühendustorud mõõtelahusega, kinnitatakse elektrolüüsirakk staatilise külge ning viiakse lahusesse anood ja võrdluselektrood. Katoodi ja võrdluselektroodi anumatest hakatakse läbi juhtima vesinikku. Pärast 0,5-1 tunnilist vesiniku läbijuhtimist viiakse lahusesse plaa-natraadi külge kinnitatud ja vastavalt ettevalmistatud uuritav elektrood. Uuritava elektroodi lahusesse viimine peab toimuma voolu all, et takistada metalli lahustumist või passiveerumist. Katoodi polariseeritakse voolutugevusel umbes 10 mA vesiniku läbijuhtimisega 0,5 t. vältel ja seejärel võidakse asuda mõõtmiste juurde.

b. Ülepinge määratakse järgmiste voolutugevuste juures: 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 kõrgetelt voolutugevustelt. Seejärel võetakse ülepinge väärtused voolutugevuse kasvamise suunas. Voolutiheduse määramiseks on tarvis teada elektroodi pindala, mis määratakse pärast katset.

Mõõtmistulemused esitatakse tabelina:

I (A)	i (A/cm ²)	log i	η_{H_2} (V)

Tabeliandmete põhjal koostatakse η_{H_2} log i-st sõltuvuse graafik. Graafikult määratakse Tafeli² võrrandi (II,7) konstantide a ja b väärtused.

L I S A.

Enamkasutatavaid tähistusi.

- a (indeksiga) - aktiivsus
- A_{maks} - pöörduva keemilise reaktsiooni töö
- c - molaarne kontsentratsioon
- D - difusioonikoefitsient
- \bar{e} - elektroni tähis
- E - galvaanilise elemendi elektromotoorne jõud
- f (indeksiga) - molaarne aktiivsuskoeffitsient
- F - Faraday arv
- H - entalpia
- ΔH - reaktsiooni soojusefekt ($p = \text{const}$)
- i - voolutihedus
- I - voolutugevus
- K_a - termodünaamiline tasakaalukonstant
- K - dissotsiatsioonikonstant
- K_v - veeioonkorrutis
- K_L - lahustuvuskorrutis
- m - molaalsus, molaalne kontsentratsioon
- M - molekulkalaal
- \bar{M} - molaarsus
- n - normaalne kontsentratsioon
- n - reaktsiooni elementaaraktist osavõtvate elektronide arv
- N (indeksiga) - moolosa
- N - normaalsus
- p - rõhk

- p (indeksiga) - partsiaalarõhk
 R - oomiline takistus
 R - universaalne gaasikonstant
 S - entroopia
 t - temperatuur ($^{\circ}\text{C}$)
 T - temperatuur ($^{\circ}\text{K}$)
 U - pinge
 v - ruumala
 z - iooni elementaarlaengute arv
 Z - isobaariline potentsiaal (Gibbsi vaba energia)
 λ - dissotsiatsiooniate
 γ (indeksiga) - molaalne aktiivsuskoeffitsient
 δ - kihi paksus
 ϵ - dielektriline konstant
 η - ülepinge
 κ - erijuhtivus
 λ - ekvivalentjuhtivus
 μ - ioonne võimsus
 μ - keemiline potentsiaal
 τ - aeg
 τ_c - tilga eluiga
 φ - elektrodpotentsiaal
 φ_p - poollaine potentsiaal
 ψ - potentsiaali langus kaksikkihi difuusses osas.

Indeksid:

- p, T, v alumise indeksina näitab vastava parameetri konstantaust
 o alumise indeksina tähistab algtingimust

o ülemise indeksina tähistab standardtingimust

i, j alumiste indeksitena kasutatakse reaktsiooni lähteaine ja produkti tähistamiseks.

TABELID.

1. Tugevate elektrolütide aktiivuskoeffitsiente γ_{\pm} (25°C).

Elektrolüt	Molaalne kontsentratsioon					
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05
HCl	0,966	0,952	0,928	0,904	0,875	0,830
H ₂ SO ₄	0,830	0,757	0,639	0,544	0,453	0,340
NaOH	-	-	-	0,90	0,86	0,82
KOH	-	-	0,92	0,90	0,86	0,82
KCl	0,965	0,952	0,927	0,901	-	0,815
CuSO ₄	0,74	-	0,53	0,41	0,31	0,21
ZnSO ₄	0,70	0,61	0,48	0,39	-	-
K ₃ [Fe(CN) ₆]	-	-	-	-	-	-
K ₄ [Fe(CN) ₆]	-	-	-	-	-	0,19

Elektrolüt	Molaalne kontsentratsioon					
	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0
HCl	0,796	0,767	0,758	0,809	1,01	1,32
H ₂ SO ₄	0,265	0,209	0,154	0,130	0,124	0,141
NaOH	0,77	0,73	0,69	0,68	0,70	0,77
KOH	0,80	-	0,73	0,76	0,89	1,08
KCl	0,769	0,719	0,651	0,606	0,576	0,571
CuSO ₄	0,16	0,11	0,068	0,047	-	-
ZnSO ₄	0,15	0,11	0,065	0,045	0,036	0,04
K ₃ [Fe(CN) ₆]	0,268	0,212	0,155	0,128	-	-
K ₄ [Fe(CN) ₆]	0,14	0,099	0,061	-	-	-

2. Elektroodide standardpotentsiaale vesilahustes
temperatuuril 25°C.

Elektroodreaktsioon	φ°, V
$Li^{\circ} + e^{-} \rightarrow Li$	-3,045
$K^{\circ} + e^{-} \rightarrow K$	-2,925
$Ca^{++} + 2e^{-} \rightarrow Ca$	-2,87
$Na^{\circ} + e^{-} \rightarrow Na$	-2,713
$Mg^{++} + 2e^{-} \rightarrow Mg$	-2,38
$Al^{+++} + 3e^{-} \rightarrow Al$	-1,66
$Zn^{++} + 2e^{-} \rightarrow Zn$	-0,763
$Fe^{++} + 2e^{-} \rightarrow Fe$	-0,440
$Cd^{++} + 2e^{-} \rightarrow Cd$	-0,402
$Tl^{\circ} + e^{-} \rightarrow Tl$	-0,335
$Ni^{++} + 2e^{-} \rightarrow Ni$	-0,23
$Sn^{++} + 2e^{-} \rightarrow Sn$	-0,140
$Pb^{++} + 2e^{-} \rightarrow Pb$	-0,126
$H^{\circ} + e^{-} \rightarrow \frac{1}{2} H_2$	0,000
$Cu^{++} + 2e^{-} \rightarrow Cu$	+0,337
$Ag^{\circ} + e^{-} \rightarrow Ag$	+0,799
$Hg^{++} + 2e^{-} \rightarrow Hg$	+0,854
$Au^{+++} + 3e^{-} \rightarrow Au$	+1,42
$H_2O + \frac{1}{2} O_2 + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{\circ}$	+0,401
$\frac{1}{2} J_2 + e^{-} \rightarrow J^{\circ}$	+0,536
$\frac{1}{2} Br_2 + e^{-} \rightarrow Br^{\circ}$	+1,066
$\frac{1}{2} Cl_2 + e^{-} \rightarrow Cl^{\circ}$	+1,358
$AgJ + e^{-} \rightarrow Ag + J^{\circ}$	-0,152
$AgBr + e^{-} \rightarrow Ag + Br^{\circ}$	+0,071
$HgO + H_2O + 2e^{-} \rightarrow Hg + 2OH^{\circ}$	+0,098
$AgCl + e^{-} \rightarrow Ag + Cl^{\circ}$	+0,222
$\frac{1}{2} Hg_2Cl_2 + e^{-} \rightarrow Hg + Cl^{\circ}$	+0,268
$Hg_2SO_4 + 2e^{-} \rightarrow 2Hg + SO_4^{--}$	+0,615
$Sn^{++++} + 2e^{-} \rightarrow Sn^{++}$	+0,15
$Fe(CN)_6^{----} + e^{-} \rightarrow Fe(CN)_6^{----}$	+0,36
$Fe^{+++} + e^{-} \rightarrow Fe^{++}$	+0,771
$MnO_4^{\circ} + 8H^{\circ} + 5e^{-} \rightarrow Mn^{++} + 4H_2O$	+1,52
$Ce^{++++} + e^{-} \rightarrow Ce^{+++}$	+1,61

3. Kalomelelektroodi potentsiaali väärtused
temperatuuril 5 - 35° C.

Elektrolüüt	Kalomelelektroodi potentsiaali temperatuurist sõltuvuse avaldis
0,1 N KCl	$\varphi_{\text{kal}} = 0,3335 - 7,10 \cdot 10^{-5}(t - 25)$
1 N KCl	$\varphi_{\text{kal}} = 0,2802 - 2,4 \cdot 10^{-4}(t - 25)$
küllast. KCl	$\varphi_{\text{kal}} = 0,2412 - 7,6 \cdot 10^{-4}(t - 25)$

4. Metallide sadenemise poollaine potentsiaalid.

Foon Reageeriv ioon	1 m KCl	1 m NH ₄ OH + NH ₄ Cl	1 m KNO ₃
Cu ⁺⁺	-	-0,02	-
Cu ⁺	-0,22	-0,58	-
Tl ⁺	-0,50	-0,50	-0,50
Zn ⁺⁺	-1,05	-1,38	-1,04
Cd ⁺⁺	-0,64	-0,85	-0,62
Pb ⁺⁺	-0,44	-	-0,42
Fe ⁺⁺	-1,4	-1,56	-1,5
Co ⁺⁺	-1,24	-1,36	-1,25
Ni ⁺⁺	-1,1	-1,14	-
Mn ⁺⁺	-1,54	-1,67	-
Cr ⁺⁺⁺	-1,6	-1,74	-1,67

SISUKORD.

EESSÕNA.

I. ELEKTROMOTOORSED JÕUD.	
A. Teoreetiline osa	4
1. Galvaaniline element	4
2. Elektroodpotentsiaalid	7
3. Elektroodide klassifitseerimine	10
4. Kontsentratsioonielemendid. Difusioonipotent- siaal.	13
B. Elektromotoorsete jõudude ja elektroodpotentsi- aaside mõõtmine	15
1. Elektromotoorsete jõudude mõõtmine	15
2. Normaalelemendid.	20
3. Elektroodpotentsiaalide mõõtmine. Võrdlus- elektroodid	21
C. Eksperimentaalne osa	22
Töö nr. 1. Galvaanilise elemendi elektromotoor- se jõu temperatuurikoefitsiendi määramine ja termodünaamiliste suuruste arvutamine	22
Töö nr. 2. Kontsentratsioonielementide uurimine.	25
Töö nr. 3. Keemiliste elementide uurimine	28
Töö nr. 4. Vesinikioonide kontsentratsiooni po- tentsiomeetriline määramine	29
Töö nr. 5. Vesinikioonide kontsentratsiooni mää- ramine klaaselektroodiga	33
Töö nr. 6. Potentsiomeetriline tiitrimine	37
Töö nr. 7. Aktiivsuskoeffitsientide määramine galvaaniliste elementide elektromotoorsete jõu- dude mõõtmistest	43
II. ELEKTROODPROTSESSID.	46
A. Teoreetiline osa.	46
1. Polariseerimise mõiste	46
2. Kontsentratsioonipolarisatsioon	47
3. Ülepinge	49

B. Eksperimentaalne osa	51
Töö nr. 1. Polarograafiline analüüs	51
Töö nr. 2. Elektrolüüdi lagunemispinge määramine.	58
Töö nr. 3. Vesiniku ülepinge mõõtmine	62
L I S A	65
Enamkasutatavaid tähistusi	65
Tabelid	67

Hiad 13 kop.