

Az iontranszport entrópiájának meghatározása nem izotermikus termoelemek vizsgálatával

SZABÓ Kálmán^{a*} és RUDAS Anita^a

^aELTE TTK Fizikai Kémiai Tanszék, Pázmány P. sétány 1/a. 1117 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

Nem izotermikus galvanelemek termoelektromotoros sajátosságainak a vizsgálata lehetővé teszi az individuális ionentrópiák¹⁻¹¹ \overline{S}_{ion}^0 értékeinek a kiszámítását, továbbá a mozgáson, \overline{S}_{ion}^0 entrópiája és az ionok által a különböző hőmérsékletű cellarészek közötti entrópia átvitel S_i^* becslését.

E két utóbbi nem egyensúlyi mennyiség vizsgálata fontos adalékot szolgáltat az elektrolitoldatok szerkezete és az anyagok termodiffúziós szétválasztása szempontjából.

Nem izotermikus galvanelemek elektromotoros ereje⁵

$$E = \Delta\phi_M + \Delta\phi_{TD} + \Delta\phi_{M_1-M_2} \quad (1)$$

alakba írható, ahol $\Delta\phi_M$ az $M|MX$, a fém|oldat fázishatáron fellépő Galvani-potenciálkülönbség, $\Delta\phi_{TD}$ az $MX(T_1)|MX(T_2)$ folyadék-folyadék határon fellépő termodiffúziós potenciálkülönbség, a $\Delta\phi_{M_1-M_2}$ (az M-Cu termofeszültség) elhanyagolható⁶.

Az (1) egyenletet T szerint deriválva – figyelembe véve, hogy a $\Delta\phi_{M_1-M_2}$ elhanyagolható – és bevezetve a

$$\frac{\partial E}{\partial T} = E', \quad \frac{\partial \Delta\phi_M}{\partial T} = \phi'_M \quad \text{és} \quad \frac{\partial \Delta\phi_{TD}}{\partial T} = \phi'_{TD}$$

(1) egyenlet

$$E' = \phi'_M + \phi'_{TD} \quad (2)$$

alakra egyszerűsödik.

Kísérletileg a termo emf (E) ill. hőmérsékleti-együtthatója E' mérhető, a (2) egyenlet jobboldali két tagja szigorúan véve nem választható szét. Figyelembe véve azonban azt a kísérleti tapasztalatot, hogy a két különböző hőmérsékletű (T_1 és T_2) félcella közé telített KCl-oldatot tartalmazó sóhidat helyezve a termodiffúziós potenciál gyakorlatilag kiküszöbölhető^{6,7}, ezért elhanyagolható. Ez utóbbi esetben mért termo-emf E ill. hőmérsékleti együtthatója E' már nem tartalmazza a $\Delta\phi_{TD}$ értékét ezért a (2) egyenlet tovább egyszerűsödik

$$E'_h \equiv \phi'_M \quad (3)$$

vagyis a (3) egyenlet közelítőleg a Galvani-potenciálkülönbség hőmérsékleti együtthatóját adja. Másrészt megmérve a termo-emf értékét kálium-klorid-tartalmú sóhid nélkül (E') és sóhid közbeiktatásával (E_h) a (2) és a (3) egyenletek figyelembevételével a ϕ'_{TD} értéke kiszámítható ill. becsülhető.

$$E' - E'_h \equiv \phi'_{TD} \quad (4)$$

Visszatérve a (2) egyenletre az E' értéke a közlemény⁷ (13) összefüggése szerint

$$E' = \frac{S_E^*}{zF} + \frac{S_M^*}{zF} \quad (5)$$

alakban adható meg. Ezt összevetve a (2) és (3) egyenlettel látható, hogy a (5) kifejezés második tagja a ϕ'_{TD} -nek felel meg.

$$\frac{S_M^*}{zF} = \phi'_{TD} \quad (6)$$

A (5) egyenletben S_E^* az elektrokémiai folyamat entrópiája, S_M^* pedig az ionok által a különböző hőmérsékletű cellarészek között átvitt entrópia (Ionic entropy of transfer). S_M^* az elektrolit megfelelő ionjainak entrópiáiból tevődik össze:

$$S_M^* = \nu_- t_- S_-^* - \nu_+ t_+ S_+^* \quad (7)$$

ahol ν_- és ν_+ az ionok sztöchiometriai, t_- , t_+ pedig az átviteli számai, S_-^* az anionok, S_+^* a kationok migrációs entrópiája. A kísérletileg mért E' és E_h értékekből a (4) egyenlet szerint kiszámítható a ϕ'_{TD} , a termodiffúziós-potenciál hőmérsékleti együtthatója, amiből a (6) egyenlet felhasználásával az S_M^* értékéhez jutunk⁷.

Felhasználva az

$$\frac{S_{\pm}^*}{S_{\pm}^*} = \frac{t_{\pm}}{t_{\pm}} \quad (8)$$

* Tel.: 209-0555/1505; Fax: 209-0602; e-mail: kszabo@ludens.elte.hu

aránypárt⁸, a (7) és (8) egyenletekből a

$$S_+^* = \frac{S_M \cdot t_+}{v_- t_-^2 - v_+ t_+^2} \quad (9)$$

kifejezéshez jutunk, amelyből a t_- és t_+ ismeretében a S_+^* kiszámítható. Az ionok S_i^* értékei és abszolút parciális moláris entrópiái \bar{S}_i^0 ismeretében^{2,4}

$$\bar{S}_1^0 = \bar{S}_i^0 + S_i^* \quad (10)$$

\bar{S}_1^0 a mozgóion entrópiáját kapjuk (Entropy of moving ion)

Az \bar{S}_i^0 és az S_i^* ismerete az oldatok szerkezete és az anyagok termodiffúziós szétválasztása szempontjából lehet fontos. Az \bar{S}_i^0 és az S_i^* ismeretében pl. kiszámítható az ionok hidratációs entrópiája² ΔS_h

$$\Delta S_h = \bar{S}_i^0 - S_g - S_i^* \quad (11)$$

illetve

$$\bar{\Delta S}_h = \bar{S}_i^0 - S_g \quad (12)$$

a (11) egyenletben S_g a hipotetikus gázállapotú ion entrópiája, cinkion esetében értéke² $134 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\bar{\Delta S}_h$ a mozgóion hidratációs entrópiája.

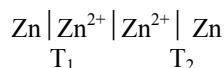
A $\bar{\Delta S}_h$ egyszerű összefüggésben van a vizsgált ion kristallográfiai sugarával² (r_{kr})

$$\bar{\Delta S}_h = \frac{A}{r_{kr}} \quad (13)$$

Kétértékű ionok esetében $A = 19630 \text{ J pm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

2. Kísérleti rész

A vizsgálatok részletes leírása a hivatkozott közleményekben megtalálhatóak^{5,9-12}. A vizsgált nem izotermikus cella a megfelelő aniont tartalmazó $\text{Zn} | \text{Zn}^{++}$ különböző, T_1 és T_2 hőmérsékletű elektródokból felépített



1. Ábra.

Mérőláncnak felel meg, a cella két pólusa között a termo-elektromotoros erő (E) értékeket mértük a vizsgált elektrolitot tartalmazó folyadékcsatlakozás (A módszer) és telített KCl vagy KNO_3 oldatot tartalmazó sóhid alkalmazásával (B módszer). Ez utóbbi mennyiség (E_h), hőmérsékleti együtthatója E_h' a (3) egyenlete szerint a Galvani-potenciálkülönbség hőmérsékleti együtthatójával egyenlő. Az (A) és (B) módszerrel mért elektromotoros erő különbségéből a (4) szerint kiszámítható a termodiffúziós potenciál hőmérsékleti együtthatója ϕ_{TD}' .

3. Kísérleti eredmények

A ϕ^{**} ismeretében az ion abszolút parciális moláris entrópiája $\bar{S}_{\text{Zn}^{2+}}^0$ kiszámítható¹³. A ϕ_{TD}' ismeretében a (6)-(9) egyenletek felhasználásával a S^* , a (10) egyenletből pedig az \bar{S}^0 a mozgóion entrópiája adható meg.

Mérési adatainkból számított fenti értékeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

A táblázatban feltüntettük a korábbi dolgozatainkban közölt, a Zn^{2+} ion esetében kapott abszolút parciális moláris entrópia $\bar{S}_{\text{Zn}^{2+}}^0$ értékeket is^{5,9-12}.

Amint az az 1. táblázatból látható, az \bar{S}^0 értékek a vizsgált cinksók esetében -71 - $-139 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ között változnak és közel vannak az $\bar{S}_{\text{Zn}^{2+}}^0$ értékekhez, mert a vizsgált esetekben a $\bar{S}_{\text{Zn}^{2+}}^*$ átviteli entrópia kicsi ($-1,8$ - $5,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) az \bar{S}^0 -hez képest. Az, hogy az $\bar{S}_{\text{Zn}^{2+}}^0$ és az $\bar{S}_{\text{Zn}^{2+}}^*$ értékek közel vannak egymáshoz, más ionok esetében is megfigyelhető.

A (13) egyenlet szerint az \bar{S}^0 értékekből számított hidratációs entrópia, $\bar{\Delta S}_h$ felhasználásával a cink kristallográfia rádiusza r , amint, ez az 1. táblázatból látható, az anionok kémiai minőségétől függően kisebb-nagyobb változást mutat, ZnCl_2 és ZnSO_4 oldatokban mért \bar{S}_h^0 értékekből számítva 71 és 78 pm között változik, ami jó egyezésben van a Zn^{2+} ion irodalomban¹⁴ közölt 74 pm kristallográfia rádiuszával. Az $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ és $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ esetében kapott \bar{S}^0 értékekből számított r eltér az előbbiektől; 92 ill. 95 pm -t tesz ki.

1. Táblázat. Az 1. ábrán látható, nem izotermikus cella vizsgálatával nyert adatok

A vizsgált rendszer	ϕ_{TD}^a mV·K ⁻¹	$S_M^*{}^b$ J K ⁻¹ mol ⁻¹	$S_{Zn^{2+}}^*{}^c$ J K ⁻¹ mol ⁻¹	$\bar{S}_{Zn^{2+}}^0{}^d$ J K ⁻¹ mol ⁻¹	$\bar{S}_{Zn^{2+}}^0{}^e$ J K ⁻¹ mol ⁻¹	$\bar{\Delta S}_h^f$ J K ⁻¹ mol ⁻¹	$r_{kr}{}^g$ pm
ZnSO ₄ (5)	-0,032 ± 0,025	-6,2 ± 4,8	1,87 ± 1,45	-141 ± 2	-139 ± 2	-273 ± 2	71 ± 1
Zn(NO ₃) ₂ (11)	-0,078 ± 0,013	-15,1 ± 2,5	3,68 ± 0,61	-82 ± 0,9	-82 ± 0,9	-213 ± 1	92 ± 1
Zn(ClO ₄) ₂ (10)	-0,042 ± 0,019	-8,1 ± 3,1	2,22 ± 0,98	-73 ± 2	-73 ± 2	-205 ± 2	95 ± 1
ZnCl ₂ (9)	-0,179 ± 0,015	-34,5 ± 2,9	5,36 ± 0,45	-121 ± 3	-121 ± 3	-249 ± 3	78 ± 1
ZnCl ₂ + MgCl ₂ (12)	-0,165 ± 0,013	-31,8 ± 2,5	4,84 ± 0,38	-120 ± 3	-115 ± 3	-249 ± 3	78 ± 1

^a A termodiffúziós-potenciál hőmérsékleti együtthatója, a (4) egyenlet szerint, a közlemények^{5,9-12} adataiból számítva.

^b Az elektrolit ionjainak migrációs entrópiája.

^c A cinkion migrációs entrópiája.

^d A cinkion abszolút moláris parciális entrópiája a közleményekből¹³ véve.

^e A mozgó ion entrópiája.

^f A mozgó ion hidratációs entrópiája.

^g A cinkion krisztallográfiai sugara a (13) egyenlet szerint.

4. Az eredmények értelmezése

A Zn|Zn²⁺ elektródokból felépített nem izotermikus galváncellák esetében azt tapasztaltuk, hogy komplexképzésre hajlamos szulfát- vagy kloridionokat tartalmazó oldatokban az \bar{S}^0 értéke negatívabb mint cinkkomplexek képződése kevésbé hajlamos nitrát- vagy perklorit-ionokat tartalmazó oldatokban. Ez utóbbi esetekben aquakomplexek képződése valószínű, amelyek szerkezete kevésbé rendezett mint a nagy stabilitási állandójú cink-szulfát vagy cink-klorid komplexek esetében¹³. Hasonló tendencia figyelhető meg a mozgó Zn²⁺ ion entrópiája \bar{S}^0 esetében is ami formailag azzal magyarázható, hogy az ionátvitel entrópiája S^* az ion parciális moláris entrópiájához (\bar{S}^0) képest viszonylag kicsi, ez utóbbi néhány százaléka. A (10) egyenlet szerint pedig az \bar{S}_i^0 a fenti két (\bar{S}^0 és S^*) mennyiség összege. Az \bar{S}_i^0 a de Bethun által alkalmazott modell szerint¹ a fémionhoz erősen kötött, az ionnal együtt mozgó oldószermolekulák – és feltételezésünk szerint a ligandum molekulák entrópiáját is magába foglalja. Az ennél kisebb S_i^* entrópia a központi iontól távolabb lévő oldószermolekuláktól származik. Ez a távolság r_A pl. K⁺ ionok esetében 500 pm és az e távolságban lévő elektrosztatikus potenciáltól származó szabadentalpiával kapcsolatos és a dG/dT -nek felel meg. Az

$$S_i^* = \frac{4025 \cdot z^2}{r_A} \quad (14)$$

egyenlet szerint függ az r_A távolságtól.

Az r_A összetevődik: a H₂O molekula d_{H_2O} átmérőjéből, az ion r_{kr} krisztallográfia sugarából és Δr -ből, ahol a Δr az az ion körüli gömbhéj vastagsága az ion felületén, ahol nincs oldószermolekula (ion cavity), z az ion töltésszáma.

Az S^* becslt értéke káliumionok esetében¹ 8,1 J mol⁻¹ K⁻¹. A hidrodinamikai elmélet alapján³ számított $S_{K^+}^*$ értéke 8,69 J mol⁻¹ K⁻¹ ami jó egyezésben

van a (14) egyenlet szerint számítottal. Az $S_{K^+}^*$ kísérleti adatokból² számítva 9,41 J mol⁻¹ K⁻¹. Az idézett közleményekben¹⁻³ vázolt modellek alapján számított és a kísérletileg mért $S_{K^+}^*$ értékek jó egyezése arra enged következtetni, hogy az említett modellek kielégítően magyarázzák az átviteli entrópia oldatszerkezeti eredetét. A fenti becslések bizonytalanságát elsősorban az r_A bizonytalansága okozza. Méréseink szerint (l. 1. táblázat) az S_i^* legnagyobb értéke ZnCl₂ oldat esetében adódik: 5,3 J mol⁻¹ K⁻¹.

A cinkionok hidratációs entrópiája $\bar{\Delta S}_h$ szulfát- ill. kloridionokat tartalmazó oldatban a legnegatívabb. Aminek egyik magyarázata az lehet, hogy az említett komplexképzőket tartalmazó oldatban a $\bar{\Delta S}_h$ értéke a hipotetikus gázállapotú Zn²⁺ ion és az oldatban lévő SO₄²⁻ ill. Cl⁻ ligandumokkal koordinált, cinkkomplexek entrópiájának a különbsége (12. egyenlet). A (13) egyenlet szerint számított, a Zn²⁺ ion krisztallográfia rádiuszának (r) értékei szulfát- és klorid-tartalmú oldatok esetében közel vannak az irodalmi r értékhez. Az, hogy nitrát- ill. perklorát-tartalmú oldatok esetében kapott r értékek miért térnek el az irodalmi értékektől további vizsgálatokat igényel.

Összefoglalás

Vizsgáltuk Zn|ZnX_n|Zn különböző anionokat (X: SO₄²⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, Cl⁻) tartalmazó nem izotermikus cella termoelektromos sajátságait, KCl nélküli (A) és telített KCl-ot tartalmazó sóhid (B) alkalmazásával.

A (B) esetekben mért E_h^* , és az (A) esetben mért E^* -ből kiszámítottuk a termodiffúziós-potenciál ϕ_{TD}^* hőmérsékleti együtthatóit, s ezekből meghatároztuk a Zn^{2+} ionok átviteli entrópiáit, S_i^* -t az egyes elektrolitok esetében amelynek értéke az anionoktól függően 1,8 és 5,3 $J mol^{-1} K^{-1}$ között változik. A cinkionok általunk mért abszolút parciális moláris entrópiái \bar{S}_i^0 és az S_i^* ismeretében kiszámítottuk az $\bar{S}_i^{=0}$ értékeket amelyek $-73 - -139 J mol^{-1} K^{-1}$ között változnak.

Az $\bar{S}_i^{=0}$ értékekből a cinkion kristallográfiai rádiusza r kiszámítható, ami cink-klorid és cink-szulfát esetében 71 ill. 78 pm ami jó egyezésben van az irodalomban található $r = 74 pm$ értékkel, ezzel szemben $Zn(NO_3)_2$ és $Zn(ClO_4)_2$ oldatban mért $\bar{S}_i^{=0}$ -ből számítva a cinkion kristallográfiai rádiusza r : 92 ill. 95 pm, ami jelentősen eltér a fenti értékektől.

Determination of the entropy of iontransport through investigation of non-isothermal thermocouples

The thermo-electrochemical properties of non-isothermal $Zn|ZnX_n|Zn$ cells have been investigated for both different anions (X: SO_4^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- , Cl^-) in the cases (A) without salt bridge (A) and with salt bridge (B) consisting of saturated KCl solution. The experimental data obtained (A) and (B) cases E^* and E_h^* , respectively, have been calculated from the temperature coefficient of the termodiffusion potentials ϕ_{TD}^* . The values of ionic entropy of transfer (S_i^*) has been calculated from E^* and E_h^* . Using the values of S_i^* and the standard partial molar entropy of zinc ion \bar{S}_i^0 , obtained from our studies the entropy of moving ions $\bar{S}_i^{=0}$ has been calculated. The values of S_i^* , depending on chemical nature of the anions have been

Hivatkozások

1. de Bethune, A. J. *J. Electrochem. Soc.* **1960**, *107*, 829-842.
2. Brech, W. G.; Lin, J. *Trans. Faraday Soc* **1965**, *61*, 2223-2245.
3. Agar, J. N.; Mou, C. Y. Lin, J.-I. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2079-2082.
4. Kobenin, V. A.; Szokolov, V. N.; Unacseva, S. V. *Elektrohimiya*, **2000**, *36*, 1070-1074.
5. Szabó, K.; Földesi, E.: *ACH Models in Chem.* **1999**, *136*, 477-457.
6. Conway, B. E.; Wilkinson, D. P. *Elektrochim. Acta* **1993**, *38*, 997-1013.
7. de Bethune, A. J.; Licht, T. S. *J. Electrochem. Soc.* **1959**, *106*, 616-625.
8. Agar, J. N. In *Adv. Electrochemistry and Electrochem. Engineering*; Delahay, P., Ed.; Wiley: New York, **1963**; Vol. 3. pp 31-123.
9. Szabó, K.; Földesi, E.: *Magyar Kém. Foly.* **1998**, *104*, 452-458.
10. Szabó, K.; Földesi, E.: *Magyar Kém. Foly.* **2000**, *106*, 31-37.
11. Szabó, K.; Földesi, E.: *Magyar Kém. Foly.* **2000**, *106*, 436-440.
12. Szabó, K.; Földesi, E.: *Magyar Kém. Foly.* **1999**, *105*, 310-315.
13. Szabó, K.; Földesi, E.: *Magyar Kém. Foly.* **2001**, *107*, 517-522.
14. Shannon, R. D.; Prewitt, C. T. *Acta Cryst.* **1969**, *B25*, 925-930.

found between 1.8-5.3 $J mol^{-1} K^{-1}$, while the values of $\bar{S}_i^{=0}$ are between $-73 - -139 J mol^{-1} K^{-1}$. The crystallographic radii r_{cr} of the Zn^{2+} ion calculated from appropriate values of $\bar{S}_i^{=0}$ in the case solution of zinc-sulphate and -chloride are 77 and 78 pm, respectively.

These data are in good agreement with the literature values of crystallographic radii: 74 pm. In contrary to the above results in the case of the solutions: $Zn(NO_3)_2$ and $Zn(ClO_4)_2$ the crystallographic radii of Zn^{2+} ions are between 92 and 95 pm, respectively, which differ significantly from the above values.

Beérkezett: 2004. I. 7.