

Abszolút ionentrópiák meghatározása elektrokémiai termoelemek vizsgálatával

SZABÓ Kálmán^{a*} és RUDAS Anita^a

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

1. Bevezetés

Korábbi közleményünkben¹ beszámoltunk a Zn|Zn²⁺ és a Cu|Cu²⁺ elektródokból felépített, különböző komplexképzőket tartalmazó, nem izotermikus termoelemek vizsgálatával nyert, a fémjónok abszolút parciális moláris standard entalpáinak ($\overline{S}_{M^{2+}}$) változásáról, a cink- és rézkomplexek stabilitási állandójának (K) változásával. Vizsgálataink szerint¹ a Zn²⁺ ionokra vonatkozó $\overline{S}_{M^{2+}}$ értéke legnegatívabb szulfátionokat tartalmazó oldatban, ahol a lgK értéke² 2,08, ezt követi a kloridionokat tartalmazó oldatok esetében kapott ionentrópia, ahol² a lgK = 0,72, míg cinknitrát oldatok esetében² a lgK = -0,18, az ionentrópia értéke jelentősen kisebb¹. Hasonló tendencia figyelhető meg a Cu|CuSO₄ és Cu|Cu(NO₃)₂ elektródokból felépített nem izotermikus cellák esetében kapott $S_{Cu^{2+}}$ értékek és lgK között, az első esetben¹, ahol a lgK értéke nagyobb²,

az ionentrópia negatívabb mint Cu(NO₃)₂ esetében. A szulfátionokat tartalmazó oldatok esetében a nagyobb lgK értéke komplexképződésre utal, az ionentrópia értéke negatívabb mint a nitrátionokat tartalmazó oldatok vonatkozásában, ahol a kisebb lgK számottevő komplexképződésre nem utal. A fentiekből kiindulva érdekesnek mutatkozott a komplex stabilitási állandója és az ionentrópia közötti kapcsolat vizsgálatát Ag|Ag⁺ elektródokból felépített, különböző komplexképzőket tartalmazó nem izotermikus cellákra is kiterjeszteni. Az ehhez szükséges adatokat az³ Ag|AgNO₃, az⁴ Ag|AgNO₃ + NH₃, az⁵ Ag|AgNO₃ + KSCN, az⁶ Ag|AgNO₃ + Na₂S₂O₃ elektródokból felépített nem izotermikus termoelemek vizsgálataival nyertük. A vizsgálatok részletes leírása a fent hivatkozott közleményekben³⁻⁶ megtalálható.

1. Táblázat. A komplexek lgK értékei és a megfelelő nem izotermikus cellák E értékeiből számított adatok.

A vizsgált rendszer	lg K ^a	ϕ^{**b} m V K ⁻¹	ΔS_R^{0c} J K ⁻¹ mol ⁻¹	\overline{S}_{ion}^{0d} J K ⁻¹ mol ⁻¹	\overline{S}_{ion}^{0e} J K ⁻¹ mol ⁻¹
AgNO ₃	-0,34	-0,167 ± 0,008	-16,0 ± 2,0	58,0 ± 1,5	51,7 ± 0,5
AgNO ₃ + NH ₃	7,2	0,674 ± 0,06	65,0 ± 5,0	-22,0 ± 6,0	51,7 ± 0,5
AgNO ₃ + KSCN	10,5	1,806 ± 0,095	174,0 ± 8,0	-131,0 ± 8,0	51,7 ± 0,5
AgNO ₃ + Na ₂ S ₂ O ₃	13,6	0,687 ± 0,027	66,0 ± 2,0	-23,0 ± 2,0	51,7 ± 0,5
Cu(NO ₃) ₂	0,5	0,498 ± 0,01	96,0 ± 2,0	-65,0 ± 2,0	-141,0 ± 0,4
CuSO ₄	2,36	0,625 ± 0,01	120,0 ± 2,0	-154,0 ± 2,0	-141,0 ± 0,4
ZnSO ₄	2,08	0,947 ± 0,02	182,0 ± 2,3	-141,0 ± 0,4	-153,9 ± 0,5
ZnCl ₂	0,72	0,842 ± 0,007	162,0 ± 3,9	-121,0 ± 3,9	-153,9 ± 0,5
Zn(NO ₃) ₂	-0,18	0,647 ± 0,004	124,0 ± 0,9	-83,0 ± 0,9	-153,9 ± 0,5
Zn(ClO ₄) ₂	-	0,598 ± 0,012	115,0 ± 2,3	-73,0 ± 2,3	-153,9 ± 0,5

^a A komplex stabilitási állandója.

^b A Galvani-potenciálkülönbség hőmérsékleti együtthatója.

^c A félcellareakció entrópiaváltozása

^d Az ion abszolút parciális moláris standard entrópiája.

^e Az ion számított abszolút parciális moláris standard entrópiája.

A vizsgált nem izotermikus cellák, a megfelelő M|MA elektródokból felépített



mérőláncnak felelnek meg (ahol MA az elektrolit).

A cella két pólusa között mért termoelektromotoros erő (E) értékeket ábrázoltuk a ΔT függvényében³⁻⁶ ($\Delta T = T_2 - T_1^*$, ahol $T_1^* = 293$ K).

Az ionentrópiák kiszámításához az $E - \Delta T$ egyenesek ill. az ezekből nyert³⁻⁶ $E_h^* - \lg a_{\pm}$ görbék paramétereit, nevezetesen,

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

a ϕ_h^* -t, a Galvani-potenciálkülönbség hőmérsékleti együtthatóját használtuk fel, úgy ahogyan a cink- és rézelektrodokból felépített nem izotermikus cellák esetében is eljártunk¹.

A kísérletileg meghatározott Galvani-potenciálkülönbségek hőmérsékleti együtthatójából $\left(\phi_h^* = \frac{\partial \phi_h^*}{\partial T}\right)$ kiszámítottuk a félcellareakció standard entrópiája változását⁷, ΔS_R^0 -t:

$$zF \frac{\partial \phi_h^*}{\partial T} = \Delta S_R^0 \quad (1)$$

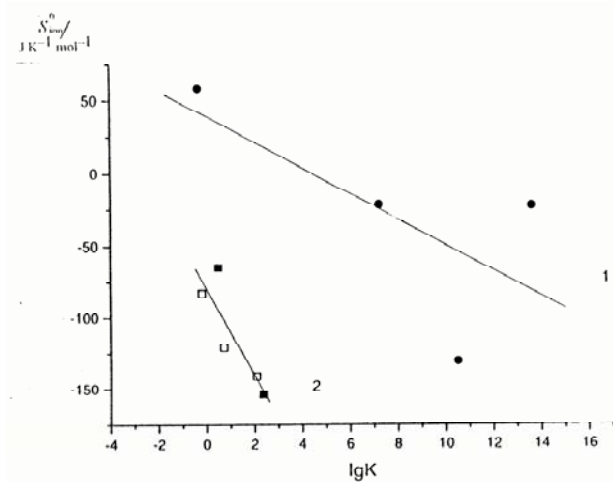
majd az (1) egyenletről a vizsgált fém abszolút standard entrópiájának (S_M^0) ismeretében⁷

$$\Delta S_R^0 = S_M^0 - \bar{S}_{\text{ion}}^0 \quad (2)$$

a kérdéses ion abszolút parciális standard entrópiájához, \bar{S}_{ion} -hoz jutunk.

A számításoknál felhasznált adatokat és az (1) és a (2) egyenletek alapján nyert értékeket az 1. táblázatban foglaltuk össze, kiegészítve a cink- és rézelektrodokból felépített nem izotermikus cellák esetében kapott ionentrópia értékekkel¹. A komplexek stabilitási állandóit, amelyek a Critical Stability Constants munkából³ származnak az 1. táblázat 1. oszlopában tüntettük fel. Az 1. táblázatban tüntettük fel a szóbanforgó fémionok konvencionális (amikor $\bar{S}_{\text{H}^+} \equiv 0$) standard entrópiái ismeretében⁸, a közleményekben^{9,10} leírtak szerint számított abszolút standard entrópia értékeket is (sz. \bar{S}_{ion}) (1. táblázat 5. oszlop)

Az 1. táblázat adataiból és az 1. ábrából kitűnik, hogy AgNO_3 , $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3$, $\text{AgNO}_3 + \text{KSCN}$, $\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tartalmú oldatok esetében – a cink- és rézkomplexekhez hasonlóan – is megfigyelhető, hogy ha a $\lg K$ értéke növekszik, az ezüstion parciális moláris entrópiája csökken. Az 1. táblázat és az 1. ábra tanúsága szerint tiocianát tartalmú oldatok esetében az \bar{S}_{Ag^+} kiugróan nagy negatív érték, negatívabb



1. Ábra. \bar{S}_{ion}^0 - $\lg K$ görbék, különböző összetételű, 1-ezüst (●), 2-cink (□) és réztartalmú (■) oldatokban. Az 1. táblázat adatai alapján szerkesztve.

mint a nagyobb $\lg K$ értékkel rendelkező $\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oldatok esetében kapott érték.

Ennek valószínű magyarázata lehet az a piridines oldatokban végzett vizsgálatok alapján tett feltételezés¹¹, hogy a tiocianát-ezüst-komplex képződése során szoros illeszkedésű Ag-N kötésű komplex jön létre, ami entrópia csökkenéssel jár, ugyancsak entrópiacsökkenést eredményez az, hogy a komplexképződés során a tiocianát elveszíti forgási szabadsági fokát. Az említett két entrópiacsökkenéssel járó hatás magyarázata lehet a tiocianát jelenlétében mért adatokból számított, nagy negatív ($S_{\text{Ag}^+} = -131,7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) ionentrópia értéknek. Érdekes, hogy az ezüst-amin-komplexek és az ezüst-tiosulfát-komplexek esetében – amint az 1. táblázatból kitűnik $\Delta \lg K = 6,4$, míg az értékek eltérése csak $1,25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

2. Az eredmények értelmezése

Mindhárom vizsgált (cink, réz, ezüst) rendszer esetében megfigyelhető, hogy a megfelelő komplexek egyensúlyi állandója ($\lg K$) növekedésével az ionentrópia értékek \bar{S}_{ion} csökkennek.

Szemelőtt tartva, hogy a komplex egyensúlyi állandója a fémion és a ligandum közötti egyensúlyra jellemző, az \bar{S}_{ion} pedig nem egyensúlyi vizsgálatokból származik, a $\lg K$ és az \bar{S}_{ion} közötti kapcsolat arra enged következtetni, hogyha nagyobb a komplex stabilitási állandója az ion a ligandumok rendezettebb környezetébe kerül, ami az \bar{S}_{ion} csökkenését (nagyobb negatív értékét) eredményezi. Ez csak a kísérleti megfigyelések kvalitatív magyarázatának tekinthető, mert a vizsgált paraméterek a komplexképződéssel bekövetkező oldatszerkezeti változásokat csak részben tükrözik.

Összefoglalás

Elektrokémiai termoelemek elektromotoros ereje hőmérsékletfüggésének vizsgálatával nyert kísérleti adatokból, kiszámítottuk a cink-, réz- és az ezüstionok abszolút parciális moláris standard entrópiáit, különböző anionokat tartalmazó vizes oldatokban. A vizsgált (cink, réz, ezüst) rendszerek esetében megfigyelhető, hogy a megfelelő komplex egyensúlyi állandója ($\lg K$) növekedésével az ionentrópia (\bar{S}_{ion}) értékek csökkennek. Az általunk vizsgált $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ és $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ rendszerek esetében a \bar{S}_{ion} legnegatívabb a komplexképzésre hajlamos szulfationokat tartalmazó oldatokban. Cink- vagy réz-nitrát oldatokban, ahol aqua-komplexek képződése a valószínű, az \bar{S}_{ion} értéke kevésbé negatív, mint az előző esetekben, amikor az oldatokban komplexképzésre hajlamos anionok vannak. Hasonló tendencia figyelhető meg AgNO_3 , $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3$ és $\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tartalmú oldatok esetében, ahol a $\lg K$ értéke rendre $-0,34$, $7,2$ és $13,6$ sorrendben növekszik, az ezüstion parciális moláris entrópiája ebben a sorrendben csökkent, vagyis amikor az oldatban komplexképzésre hajlamos specieszek vannak a értéke negatívabb mint az ezüst-nitrát oldatban mért érték, ahol aqua-komplexek képződése a valószínű.

Hivatkozások

1. Szabó, K.; Földesi, E. *Magyar Kém. Foly.* **2001**, *107*, 517-522.
2. Smith, R. M.; Martell, A. E. *Critical Stability Constants, Vol. 4.*, Plenum Press: New York, **1976**.
3. Szabó, K.; Földesi, E. *Magyar Kém. Foly.* **2000**, *106*, 436-440.
4. Szabó, K.; Földesi, E. *Magyar Kém. Foly.* **2002**, *108*, 195-198.
5. Szabó, K.; Földesi, E. *Magyar Kém. Foly.* **2002**, *108*, 397-406.
6. Szabó, K.; Földesi, E. *Magyar Kém. Foly.* **2002**, *108*, 221-224.
7. Conway, B. E.; Wilkinson, D. P. *Elektrochim. Acta* **1993**, *38*, 997-1013.
8. *Nat. Bureau of Standards* **1982**, *2*, 10.
9. Brech, W. G.; Lin, J. *Trans. Faraday Soc* **1965**, *61*, 2223-2245.
10. Jiang, Z.; Zhang, J.; Dong, L.; Zhuang, Z. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *469*, 1-10.
11. Nilsson, A. K.; Persson, J.; Juchi, A.; Penner-Hahn, J. E. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1833-1838.

Determination of the absolute standard partial molarentropy of ions through investigation of electrochemical thermocouples.

The experimental data obtained through the temperature dependence of thermoelectromotive force (thermo e.m.f) electrochemical thermocouples, the values of absolute standard partial molar entropy (S_i^0) of zinc-, copper- and silver ions were calculated in solutions containing different anions. According to our studies in the case of the systems investigated (zinc, copper and silver), we have found that with increasing the values of stability constants of the complexes the values of the S_i^0 are decreasing. In the case of Zn|Zn²⁺ and Cu|Cu²⁺ systems the values of the S_i^0 are most negative in the solutions containing complexing sulphate anions. In the case of

solutions of zinc and copper nitrate (in which probably are aqueous complexes form) the values of S_i^0 are less negative than in the case of solutions containing complexing anions. A similar tendency can be observed in the case of solutions of AgNO₃, AgNO₃ + NH₃ and AgNO₃ + Na₂S₂O₃ in which the values of stability constants (lgK) of silver complexes are -0.34, 7.2, and 13.6 respectively, while the values of partial molar entropies the silver ions decreases in this sequence: i.e. in the case of the solutions containing complexing species the values of S_i^0 are more negative than in the solutions of silver nitrate in which probably aqua complexes form.