

# Az iontranszport entrópiájának meghatározása nem izotermikus termoelemek vizsgálatával

SZABÓ Kálmán<sup>a\*</sup> és RUDAS Anita<sup>a</sup>

<sup>a</sup>ELTE 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 ionentrópiák<sup>1-11</sup>  $\bar{S}_{ion}^0$  értékeinek a kiszámítását, továbbá a mozgáson,  $\bar{S}_{ion}^0$  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 ereje<sup>5</sup>

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

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) elhanyagolható<sup>6</sup>.

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<sup>6,7</sup>, 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  $\phi'_{TD}$  értéke kiszámítható ill. becsülhető.

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

Visszatérve a (2) egyenletre az  $E'$  értéke a közlemény<sup>7</sup> (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  $\phi'_{TD}$ -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  $\nu_-$  és  $\nu_+$  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  $\phi'_{TD}$ , a termodiffúziós-potenciál hőmérsékleti együtthatója, amiből a (6) egyenlet felhasználásával az  $S_M^*$  értékéhez jutunk<sup>7</sup>.

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

aránypárt<sup>8</sup>, 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<sup>2,4</sup>

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

$\bar{S}_1^0$  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 entrópiája<sup>2</sup>  $\Delta S_h$

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

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 értéke<sup>2</sup>  $134 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $\bar{\Delta S}_h$  a mozgóion hidratációs entrópiája.

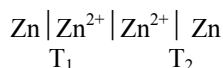
A  $\bar{\Delta S}_h$  egyszerű összefüggésben van a vizsgált ion kristallográfiai sugarával<sup>2</sup> ( $r_{kr}$ )

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

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

## 2. Kísérleti rész

A vizsgálatok részletes leírása a hivatkozott közleményekben megtalálhatóak<sup>5,9-12</sup>. 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  $\text{KNO}_3$  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  $\phi_{TD}'$ .

## 3. Kísérleti eredmények

A  $\phi^{**}$  ismeretében az ion abszolút parciális moláris entrópiája  $\bar{S}_{\text{Zn}^{2+}}^0$  kiszámítható<sup>13</sup>. A  $\phi_{TD}^{**}$  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  $\text{Zn}^{2+}$  ion esetében kapott abszolút parciális moláris entrópia  $\bar{S}_{\text{Zn}^{2+}}^0$  értékeket is<sup>5,9-12</sup>.

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,  $\text{ZnCl}_2$  és  $\text{ZnSO}_4$  oldatokban mért  $\bar{S}_h^0$  értékekből számítva  $71$  és  $78 \text{ pm}$  között változik, ami jó egyezésben van a  $\text{Zn}^{2+}$  ion irodalomban<sup>14</sup> közölt  $74 \text{ pm}$  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.  $95 \text{ pm}$ -t tesz ki.

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

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

<sup>a</sup> A termodiffúziós-potenciál hőmérsékleti együtthatója, a (4) egyenlet szerint, a közlemények<sup>5,9-12</sup> adataiból számítva.

<sup>b</sup> Az elektrolit ionjainak migrációs entrópiája.

<sup>c</sup> A cinkion migrációs entrópiája.

<sup>d</sup> A cinkion abszolút moláris parciális entrópiája a közleményekből<sup>13</sup> véve.

<sup>e</sup> A mozgó ion entrópiája.

<sup>f</sup> A mozgó ion hidratációs entrópiája.

<sup>g</sup> A cinkion krisztallográfiai sugara a (13) egyenlet szerint.

#### 4. Az eredmények értelmezése

A Zn|Zn<sup>2+</sup> 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 esetében<sup>13</sup>. Hasonló tendencia figyelhető meg a mozgó Zn<sup>2+</sup> 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 szerint<sup>1</sup> 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<sup>+</sup> 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 H<sub>2</sub>O molekula  $d_{H_2O}$  átmérőjéből, az ion  $r_{kr}$  krisztallográfia sugarából és  $\Delta r$ -ből, ahol a  $\Delta r$  az az ion körüli gömbhéj vastagsága az ion felületén, ahol nincs oldószermolekula (ion cavity),  $z$  az ion töltésszáma.

Az  $S^*$  becsült értéke káliumionok esetében<sup>1</sup> 8,1 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. A hidrodinamikai elmélet alapján<sup>3</sup> számított  $S_{K^+}^*$  értéke 8,69 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> ami jó egyezésben

van a (14) egyenlet szerint számítottal. Az  $S_{K^+}^*$  kísérleti adatokból<sup>2</sup> számítva 9,41 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. Az idézett közleményekben<sup>1-3</sup> 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 ZnCl<sub>2</sub> oldat esetében adódik: 5,3 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

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 Zn<sup>2+</sup> ion és az oldatban lévő SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ill. Cl<sup>-</sup> ligandumokkal koordinált, cinkkomplexek entrópiájának a különbsége (12. egyenlet). A (13) egyenlet szerint számított, a Zn<sup>2+</sup> 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<sub>n</sub>|Zn különböző anionokat (X: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) 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  $\phi_{TD}^*$  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  $\phi_{TD}^*$ . 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.*