

# Közepes ionaktivitási együttható meghatározása oldhatóságmérés alapján

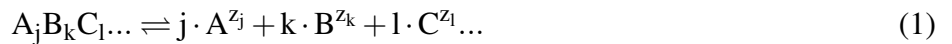
Elméleti alap: P.W. Atkins: Fizikai Kémia I., Egyensúly, Nemzeti tankönyvkiadó Bp., 2002. 7.6 és 7.7 (233–238. old.) valamint 10.2 (317–324. old.) fejezet.

Gyakorlat típusa: Egyéni.

Gyakorlat célja: A gyakorlat elvégzése során megismerkedik az ideális és a reális elektrolitoldatok viselkedését leíró elvek közötti eltéréssel, azok alkalmazásával. Egy konkrét esetben meghatározza a reális oldatra jellemző termodinamikai paramétereket.

## 1. Bevezetés

Állandó nyomáson és hőmérsékleten termodinamikai egyensúly áll be a telített vizes oldat és a vele érintkező szilárd só között. Az egyensúly szempontjából lényegtelen, hogy jól, vagy nehezen oldódó sóról van-e szó. Az egyensúlyra jellemző egyensúlyi állandó viszont nem azonos. Egy  $A_j B_k C_l \dots$  stb. összetételű,  $n$ -féle ionra disszociáló só esetén:



ahol  $j + k + l + \dots = \sum v_i = n$ , a jellemző állandó ideális esetben az ún. oldhatósági szorzat  $L_c$ :

$$L_c = \prod_{i=1}^n \left( \frac{c_i}{c^\ominus} \right)^{v_i} \quad \text{ahol } c^\ominus = 1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \text{ a standard koncentráció} \quad (2)$$

Az ideálistól eltérő viselkedésű, azaz a reális oldatok egyensúlyainak leírására vezették be az ún. aktivitás fogalmát, amely segítségével megőrizhető az ideális oldatokra felírt összefüggések eredeti alakja. Az eltérés az, hogy a dimenziómentesített koncentrációk helyébe az ún. aktivitásokat helyettesítjük:

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^\ominus}, \quad \text{ahol } \gamma_i \text{ az adott ion aktivitási együtthatója.} \quad (3)$$

A kémiai potenciált, egyensúlyban meghatározó, aktivitásokkal felírt összefüggés:

$$\sum_{i=1}^n v_i \cdot (\mu_i^\ominus + RT + \ln a_i) = 0 \quad (4)$$

Ennek értelmében a reálisan viselkedő telített oldat és a szilárd anyag között beálló egyensúlyra vonatkozó egyensúlyi állandó, az oldhatósági szorzat helyett:

$$L_a = \prod_{i=1}^n (a_i)^{v_i} \quad (5)$$

azaz

$$L_a = \prod_{i=1}^n \left( \frac{\gamma_i c_i}{c^\ominus} \right)^{v_i} = \prod_{i=1}^n (\gamma_i)^{v_i} \cdot \prod_{i=1}^k \left( \frac{c_i}{c^\ominus} \right)^{v_i} = \prod_{i=1}^k (\gamma_i)^{v_i} \cdot L_c \quad (6)$$

azaz a (6) egyenletből következően, az egyensúlyi állandóban az aktivitási együtthatók megfelelő hatványon vett szorzata jelenik meg. Ez azt jelenti, hogy az egyedi együtthatók nem határozhatók meg, csak azok mértani átlaga, a közepes aktivitási együttható:  $\gamma_\pm$ . Ennek megfelelően az összefüggés:

$$L_a = (\gamma_\pm)^{\sum v_i} \cdot L_c \quad (7)$$

alakúra módosul.

Ugyanakkor azt is tudjuk, hogy a közepes aktivitási együttható ( $\gamma_\pm$ ) értéke az oldat ionerősségétől függ, híg oldatokban a koncentráció növekedésével  $\gamma_\pm$  értéke csökken. Ezért ahhoz, hogy növekvő ionerősség esetén  $L_a$  állandó maradjon,  $L_c$  értékének nőni kell.

Végtelen híg oldatban ( $\gamma_{\pm}=1$ ), a termodinamikai egyensúly beálltakor, biner elektrolitra felírva a (7) egyenletet, és kissé átrendezve:

$$\frac{c_+c_-}{L_c} = 1 \quad (8)$$

Tegyük fel, hogy az ionerősséget növeljük, pl. egy a vizsgált só anionját tartalmazó biner elektrolittal, melynek koncentrációja  $x$ . Ekkor a (7) egyenlet értelmében  $L_c$  nő  $\gamma_{\pm}$  csökkenése miatt. Ugyanakkor ( $c_+ \cdot c_-$ ) helyett a tört számlálója [ $c_+ \cdot (c_- + x)$ ]-re módosul, amely – itt nem részletezett okok miatt – jobban nő az elektrolit koncentrációjának növekedésével, mint  $L_c$ . Ennek következtében a (8). tört értéke  $> 1$ , vagyis a rendszer túltelített.

Következésképpen a vizsgált só moláris oldékonysága csökken, kicsapódik az oldatból. Ha az ionerősséget olyan elektrolittal változtatjuk, mely nem tartalmaz közös iont a vizsgált sóval, akkor  $L_c$  nő, de a számláló a (8) törtben továbbra is ( $c_+ \cdot c_-$ ), azaz a tört értéke tehát  $< 1$ . Az oldat tehát telítetlen, a vizsgált só moláris oldékonysága nő. A következőkben az utóbbi esetet fogjuk tanulmányozni.

Akkor, ha az ionerősséget nem a saját ionnal, hanem ún. háttérelktrolittal változtatjuk, akkor biner, azaz 1:1 arányú nehezen oldódó só kationjának és anionjának koncentrációja azonos:

$$c_+ = c_- = c_{\pm} \quad (9)$$

jelölést bevezetve, a különböző ionerősségű oldatokban az oldott sóra felírható az

$$L_a = \gamma_{\pm 1}^2 \cdot \left(\frac{c_{\pm 1}}{c^{\ominus}}\right)^2 = \gamma_{\pm 2}^2 \cdot \left(\frac{c_{\pm 2}}{c^{\ominus}}\right)^2 = \gamma_{\pm 3}^2 \cdot \left(\frac{c_{\pm 3}}{c^{\ominus}}\right)^2 \dots \quad (10)$$

összefüggés. Az alsó indexben lévő szám eltérő ionerősségeket, és ebből következően eltérő egyensúlyi koncentrációkat jelez. Ha  $L_a$  ismert, akkor a  $c_{\pm}$  értékek ismeretében  $\gamma_{\pm}$  minden egyes telített oldatra kiszámítható. A (10) egyenletet átrendezve, és logaritmusát véve:

$$\frac{c_{\pm}}{c^{\ominus}} = \frac{1}{\gamma_{\pm}} \cdot \sqrt{L_a} \Rightarrow \lg \frac{c_{\pm}}{c^{\ominus}} = \frac{1}{2} \lg L_a - \lg \gamma_{\pm} \quad (11)$$

vagyis  $\lg c_{\pm}$  lineáris függvénye  $\lg \gamma_{\pm}$ -nak, és a tengelymetszet az  $1/2 \lg L_a$  értéket adja.

Ha nem ismerjük a közepes aktivitási együtthatókat, meg kell kísérlni a  $\lg c_{\pm}$  értékeket más adatok olyan függvényében ábrázolni, amely (legalább híg oldatokban) helyes aktivitási együttható értékeket szolgáltat.

A Debye-Hückel elmélet eredményeként kapott Debye-Hückel-féle határtörvény erre az átlagos aktivitási együtthatóra mondja ki, hogy annak értéke az oldott ionok koncentrációjától, az oldószer minőségétől, és a hőmérséklettől függ. Ennek a biner elektrolit oldatra felírt alakja:

$$-\lg \gamma_{\pm} = |z_+ z_-| A \sqrt{I} \quad (12)$$

ahol  $z_+$  és  $z_-$  az oldott kation és anion töltése,  $A$  az oldószerre jellemző, a hőmérséklettől függő állandó, és  $I$  az oldat az ún. dimenzió nélküli ionerőssége. Víz esetében az állandó hőmérsékletfüggését az

$$A = \frac{2621,4 \sqrt{K^3}}{\sqrt{T^3}} \quad (13)$$

kifejezés adja meg, ha az ionkoncentrációkat  $\text{mol}/\text{dm}^3$  mértékegységben mérjük.

Ekkor a dimenziómentes ionerősség pedig:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^k z_i^2 \cdot \frac{c_i}{c^{\ominus}} \quad \text{ahol } c^{\ominus} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \text{ a standard koncentráció} \quad (14)$$

Az ionerősség kiszámolásánál az oldatban lévő összes, azaz nemcsak a vizsgált, hanem az „idegen” ionok, azaz a háttérelktrolit is beleszámít!

$$\lg \frac{c_{\pm}}{c^{\ominus}} = \frac{1}{2} \lg L_a - |z_+ z_-| \cdot A \cdot \sqrt{I} \quad (15)$$

Az egyenlet meredekségéből,  $z_+$  és  $z_-$  ismeretében A, míg a tengelymetszetből  $L_a$  számítható.

A (12) egyenlet érvényességi tartományában  $\gamma_{\pm}$  csak az ionerősségtől és az ionok töltésétől függ, mert az ionok egyedi sajátságai nem játszanak szerepet. Ez utóbbiak hatása akkor jelentkezik, ha az ionerősség 0,01 fölé emelkedik.

A kalcium-szulfát telített oldatának koncentrációja  $\sim 0,02$  M, ionerőssége  $\sim 0,08$  M. Ezért várható, hogy az ionok egyedi sajátságai már éreztetik hatásukat és a (12) egyenlettel nem kapunk helyes  $\gamma_{\pm}$  értékeket. Ez úgy bizonyítható, hogy a kísérletileg meghatározott  $\lg c_{\pm}$  értékeket ábrázoljuk a (12) egyenlettel számított  $\lg \gamma_{\pm}$ , vagy a  $\sqrt{I}$  értékek függvényében. A görbe nem lesz lineáris és pontos extrapoláció nem végezhető el az  $I = 0$  ( $\gamma_{\pm} = 1$ ) állapotra.

Olyan függvényre van szükség, amely az említett két elektrolit esetében érvényes koncentrációtartományban is lehetővé teszi a helyes közepes aktivitási együtthatók meghatározását. Ilyen függvényhez a Debye-Hückel elmélet kiterjesztése révén jutunk. Figyelembe véve a kialakuló ionfelhő méretét, (6) a következőképpen módosul:

$$-\lg \gamma_{\pm} = \frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}} \quad (16)$$

A B állandó az egyes elektrolitokra jellemző érték, és az ún. Debye-féle átmérővel (d) arányos a

$$B = 0,3283 \cdot \frac{d}{\text{Å}} \quad (17)$$

egyenlet szerint, ahol d az ionátmérő Ångström ( $1 \text{ Å} = 100 \text{ pm}$ ). A fenti egyenlet B ismeretében d meghatározására alkalmas.

A (11)-be a (16) egyenletet és A állandó  $25^\circ\text{C}$  hőmérsékleten kiszámított értékét helyettesítve:

$$\lg \frac{c_{\pm}}{c^{\ominus}} = \frac{1}{2} \lg L_a + \frac{|z_+ z_-| 0,51 \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}} \quad (18)$$

A (18) egyenlet  $L_a$  és B meghatározásához nem hozható lineáris alakba. Ezen értékeket korrekt módon csak nemlineáris paraméterbecslést végző programmal lehet kiszámítani. Éppen ezért a kísérleti adatok kiértékeléséhez külön programot kell használni.

## 2. A gyakorlat kivitelezése

### 2.1. Kalcium-szulfát közepes aktivitási együtthatójának meghatározása

Nyolc darab Erlenmeyer-lombikba bemérünk kb. 1-1 g  $\text{CaSO}_4$ -ot. A rendelkezésre álló  $1 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú  $\text{KNO}_3$  törzsoldatból hígítással mérőlombikban,  $50\text{-}50 \text{ cm}^3$  a gyakorlatvezető által megadott, koncentrációjú oldatot készítünk. Ha másként nem rendelkezik, akkor a következő koncentrációkat használjuk: 0,00 M, 0,05 M, 0,10 M, 0,20 M, 0,40 M, 0,60 M, 0,80 M, 1,00 M. Az oldatokat, egy-egy  $\text{CaSO}_4$ -ot tartalmazó, Erlenmeyer lombikba öntjük. Azokat rendszeresen, intenzíven rázva megvárjuk, amíg az egyensúly beáll. Célszerű várakozási idő 2–2,5 óra. Az egyensúly beállta után az oldatokat szűrőpapíron leszűrjük, úgy, hogy az első pár köbcentiméternyi oldatot előntjük, mert ezek koncentrációja kisebb, mint a szűrt oldaté. A szűrletekből kettő  $10 \text{ cm}^3$  mintát veszünk. A mintákban a  $\text{Ca}^{2+}$ -ion tartalmat komplexometriás titrálással az alábbi módon határozzuk meg:

$5 \text{ cm}^3$  mintához  $0,5 \text{ cm}^3$   $1 \text{ mol/dm}^3$  NaOH oldatot és annyi szilárd hígítású (1:50 vagy 1:10 arányú) murexid indikátort adunk, hogy jól lehessen érzékelni a titrálás során bekövetkező színváltozást. Kb. egy késhegynyi mennyiséggel kezdjük. A lazacvörös színt a  $\text{Ca}^{2+}$ -ionoknak a murexid indikátorral alkotott 1:1 arányú komplexe adja. Az oldat színének nem szabad sem túl halványnak, sem túl intenzívnek lenni. A mintákat  $0,01 \text{ mol/dm}^3$  Komplexon III ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ , az etilén-diamin-tetraecetsav dinátrium sója) mérőoldattal titráljuk. Az első csepp hozzáadásakor figyeljük meg, hogy a becsöppentés helyén, a lazacvörös oldatban jól látható-e a felszabadult indikátor kékesibolya színe. Ha túl halvány az oldat, akkor még adjunk hozzá

indikátort. Ha túl intenzív akkor desztillált vízzel hígítsuk a mintánkat. A titrálás során az EDTA<sup>4-</sup> ebből a komplexből fokozatosan kiszorítja a Ca<sup>2+</sup>- ionokat, stabilisabb komplexet képezvén a fémionnal. Így az indikátor fokozatosan szabaddá válik és a titrálás végpontjában már csak annak kékesibolya színe látható, azaz nem átmeneti színre, hanem színállandóságig kell titrálni! Attól kezdve, amikor az oldat színe kezd kékbe változni, figyeljük meg a mérőoldat becseppentésének a helyét. Amennyiben látjuk a csepp helyén a sötétebb árnyalatú foltot, akkor még van az oldatban Ca<sup>2+</sup>- ionokhoz kötött indikátor. Ha nem látjuk a becseppentés helyét, akkor az oldatot az előző cseppel már megtitráltuk.

A NaOH-oldat hozzáadás után a titrálást azonnal el kell végezni, mivel a levegőből származó CO<sub>2</sub> hatására CaCO<sub>3</sub> válhat ki és így a titrálással meghatározott Ca<sup>2+</sup>- ion koncentráció a ténylegesnél kisebb lesz. Legalább két párhuzamos titrálást kell végezni minden oldat esetén!

### 3. A mért adatok kiértékelése

- A mért adatokat foglaljuk össze az alábbi táblázatban. Számoljuk ki a szilárd CaSO<sub>4</sub>-tal egyensúlyban lévő oldatok Ca<sup>2+</sup>-ion koncentrációit és az ionerősségeit a bemért háttéreklektrolit figyelembevételével. A számított adatokkal egészítsük ki a táblázatot! A  $\gamma_{\pm}$  számításakor a kísérletileg meghatározott koncentrációkkal, és az illesztésből származó  $L_a$  értékkel kell számolni!
- Készítsük el a  $\lg c_{\pm} - \sqrt{I}$  diagramot. Ha egyenest kapunk, akkor a (15) egyenlet alapján, a legkisebb hibanégyzetek módszerével meg kell határozni A és  $L_a$  értékét. Adjuk meg mindkettő szórását is!
- Ha a  $\lg c_{\pm} - \sqrt{I}$  diagram nem ad egyenest, akkor nemlineáris paraméterbecsléssel kell meghatározni  $L_a$  és B értékét a (18) egyenlet alapján. Az A értékét a mérés hőmérsékletének megfelelően a (13) egyenletből számoljuk. A számítás bármilyen programmal elvégezhető (EXCEL Solver, Mathematica, MATLAB, Maxima, stb. elérhetők a hallgatói gépeken is), de talán célszerű a „Mérési eredmények feldolgozásának módszerei” c. kurzuson tanult QtiPlot vagy Octave program használata.
- A jegyzőkönyv diszkussziójában magyarázzuk meg, milyen megfontolások alapján adtunk kezdeti értékeket  $L_a$ -nak és B-nek a nemlineáris paraméterbecslés alkalmazásakor!
- A nemlineáris paraméterbecsléssel kapott görbét szintén fel kell tüntetni a  $\lg c_{\pm} - \sqrt{I}$  diagramon. A B állandó ismeretében a d ionátmérőt is ki kell számítani. Az irodalomban meg kell keresni a só alkotó ionok átmérőjét és azok átlagához kell hasonlítani a mért adatot. Az eltéréseket értelmezni kell!

1. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása.

$V_{\text{minta}} = \dots \text{ cm}^3$ ;  $c_{\text{EDTA}} = \dots \text{ M}$ ;  $c_0(\text{KNO}_3) = \dots \text{ M}$ ;  $t \dots \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $A_{\text{számított}} = \dots$

Oldat	$V(\text{KNO}_3)$ /cm <sup>3</sup>	$c(\text{KNO}_3)$ /M	mérőoldat fogyás /cm <sup>3</sup>	$c_{\pm}$ /M	$\lg(c_{\pm}/c^{\ominus})$	$\sqrt{I}/M$	$\lg \gamma_{\pm}$	$\gamma_{\pm}$	$L_c$ (M <sup>2</sup> )
1.									
⋮									
8.									

## Ellenőrző kérdések

1. Írja fel az oldhatósági szorzat definiáló egyenletét!
2. Mi az  $L_a$  és  $L_c$ ? Hogyan változik értékük, ha rosszul oldódó só telített oldatához, a sóval közös ionot tartalmazó elektrolitot adagolunk?
3. Mi az  $L_a$  és  $L_c$ ? Hogyan változik értékük, ha rosszul oldódó só telített oldatához, a sóval közös ionot nem tartalmazó elektrolitot adagolunk?
4. Mi az egyedi és közepes aktivitási együttható? Miért szükséges az utóbbi bevezetése az elektrokémiában?
5. Milyen összefüggések adódnak a Debye-Hückel elméletből a közepes aktivitási együttható meghatározásához?
6. Milyen feltételek mellett nem befolyásolják az ionok egyedi sajátságai a közepes aktivitási együtthatót?
7. Adja meg egy oldat ionerősséget definiáló összefüggés legáltalánosabb alakját!
8. Milyen reakciókon alapul a  $\text{Ca}^{2+}$ -ionok titrimetriás meghatározása?
9. Mi a B állandó, miért szükséges az ismerete, és hogyan határozzuk meg?
10. A gyakorlat során milyen kísérleti adatokat határoz meg és hogyan számítja ki a közepes aktivitási együtthatót?
11. Egy  $100 \text{ cm}^3$ -es mérőlombikba bemértünk  $12,5 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ M}$  koncentrációjú  $\text{KCl}$ -,  $2,5 \text{ cm}^3$   $0,5 \text{ M}$  koncentrációjú  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -, és  $3,2 \text{ cm}^3$   $0,2 \text{ M}$  koncentrációjú  $\text{ZnSO}_4$ -oldatot, majd jelre töltöttük. Számítsa ki az oldat ionerősségét!
12. Számítsa ki annak az oldatnak a kalciumion koncentrációját, amelynek  $10,00 \text{ cm}^3$ -ére  $12,25 \text{ cm}^3$   $0,01204 \text{ M}$  koncentráció EDTA-oldat fogy! Mekkora az oldatban a kalcium-szulfát oldhatósági szorzata?
13. Számítsa ki a  $t = 28,2^\circ\text{C}$  hőmérsékletű  $0,0022 \text{ M}$  koncentrációjú  $\text{ZnSO}_4$ -oldatban a közepes aktivitási együtthatót!
14. Egy rosszul oldódó biner, egyértékű ionokból álló só, telített vizes oldatának kation koncentrációját meghatározva, azt kapjuk, hogy az  $0,0095 \text{ M}$ . Számítsa ki a sóra  $L_a$  értékét, ha az adott hőmérsékleten  $A = 0,5092$  !