

19. gyakorlat

Közepes ionaktivitási együttható meghatározása oldhatóságmérés alapján

Elméleti alap: Atkins: Fizikai Kémia I., 7.10 és 10.2. fejezet (179–183, 249–252 és 270–275. old.)

19.1 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. Nehezen oldódó sók esetében a Debye-Hückel elmélet segítségével extrapolációval lehet meghatározni az aktivitásokkal felírt oldhatósági szorzatot (L_a).

Biner só esetében a fenti egyensúly az

$$L_a = a_+ a_- \quad (19.1)$$

kifejezéssel jellemezhető. Az ilyen típusú elektrolitokra érvényesek továbbá a

$$\gamma_{\pm}^2 = \gamma_+ \gamma_- \quad \text{és} \quad c_{\pm}^2 = c_+ c_- \quad (19.2)$$

összefüggések, amelyekkel a (19.1) egyenlet az

$$L_a = \gamma_+ c_+ \gamma_- c_- = \gamma_{\pm}^2 c_{\pm}^2 = \gamma_{\pm}^2 L_c \quad (19.3)$$

alakba írható, ahol $L_c = c_{\pm}^2$ a koncentrációkkal felírt oldhatósági szorzat.

Termodinamikai megfontolásokból egyértelműen adódik L_a érték állandósága állandó nyomáson és hőmérsékleten. Ugyanakkor azt is tudjuk, hogy a közepes aktivitási együttható (γ_{\pm}) értéke az oldat ionerősségétől függ, híg oldatokban a koncentráció növekedésével γ_{\pm} értéke csökken. Ezért ahhoz, hogy növekvő ionerősség esetén L_a állandó maradjon, L_c értékének nőni kell. Ha a nehezen oldódó sóval közös iont tartalmazó erős elektrolitot adunk az oldathoz, L_c értéke nagyobb lesz, bár az csapadék oldékonysága csökken. Ha a hozzáadott elektrolit közös iont nem tartalmaz, mind az oldékonyság, mind L_c értéke nő. A következőkben az utóbbi esetet fogjuk tanulmányozni.

Legyen a nehezen oldódó 1:1 só kationjának és anionjának koncentrációja azonos: $c_+ = c_- = c_{\pm}$. A különböző ionerősségű oldatokban az oldott sóra felírható az

$$L_a = \gamma_{\pm 1}^2 \cdot c_{\pm 1}^2 = \gamma_{\pm 2}^2 \cdot c_{\pm 2}^2 = \gamma_{\pm 3}^2 \cdot c_{\pm 3}^2 \quad (19.4)$$

összefüggés (az alsó indexben lévő szám eltérő egyensúlyi koncentrációkat jelez). Ha L_a ismert, akkor a c_{\pm} értékek ismeretében γ_{\pm} minden egyes telített oldatra kiszámítható. A (19.4) egyenlet logaritmikus alakja

$$\lg c_{\pm} = 0,5 \lg L_a - \lg \gamma_{\pm}, \quad (19.5)$$

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

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

A fenti célra alkalmas függvényt a Debye-Hückel elmélet szolgáltatja, amely szert elektrolitok híg oldataira 0,01 M-nél kisebb koncentráció és 0,01 M-nél kisebb ionerősségnél érvényes a

$$-\lg \gamma_{\pm} = |z_+ z_-| A \sqrt{I} \quad (19.6)$$

összefüggés, amelyben z_+ és z_- a kation, ill. anion töltése, I pedig az ionerősség. Az A értéke adott oldószerben állandó, víz esetén $2621,4/T^{3/2} (\text{mol}/(\text{K}^3 \text{dm}^3))^{-1/2}$.

A (19.6) egyenlet érvényességi tartományában γ_{\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.

Az ezüst-acetát telített oldatának koncentrációja ~0,1 M, ionerőssége ugyancsak ennyi. Ugyanezen értékek kalcium-szulfátra ~0,02 M, illetve ~0,08 M. Ezért várható, hogy e két elektrolit esetében az ionok egyedi sajátságai már éreztetik hatásukat és a (19.6) egyenlettel nem kapunk helyes γ_{\pm} értékeket. Ez úgy bizonyítható, hogy a kísérletileg meghatározott $\lg c_{\pm}$ értékeket ábrázoljuk a (19.6) egyenlettel számított $\lg \gamma_{\pm}$, vagy a \sqrt{I} értékek függvényében. Az 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, (19.6) a következőképpen módosul:

$$-\lg \gamma_{\pm} = \frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}}. \quad (19.7)$$

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

$$B/(M^{-1/2}) = 0,3283 \times 10^8 d \quad (19.8)$$

egyenlet szerint, ahol d az ionátmérő cm-ben. A fenti egyenlet B ismeretében d meghatározására alkalmas.

A (19.7) egyenletet (19.5)-be helyettesítve:

$$\lg c_{\pm} = \frac{1}{2} \lg L_a + \frac{|z_+ z_-| 0,51 \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}}. \quad (19.9)$$

A (19.9) egyenlet L_a és B meghatározásához nem linearizálható. Ezen értékeket korrekt módon csak nemlineáris paraméterbecslést végző programmal lehet kiszámítani. Éppen ezért a kísérleti adatok kiértékeléséhez külön programot kell használni.

19.2 A gyakorlat kivitelezése

19.2.1 Ezüst-acetát közepes aktivitási együtthatójának meghatározása

Erlenmeyer-lombikokba bemérünk 0,6 g ezüst-acetátot. Az 1 mol dm^{-3} koncentrációjú KNO_3 törzsoldatból hígítással 50–50 cm^3 a leírás végén lévő táblázatban megadott koncentrációjú oldatokat készítünk. Ezen oldatokat a bemért szilárd ezüst-acetát mintákra öntjük. A lombikok többszöri összerázása mellett megvárjuk, hogy szobahőmérsékleten kialakuljanak a telített oldatok. A célszerű várakozási idő 2–2,5 óra. Ezután a rendszereket leszűrjük, de a szűrletek első 1–2 cm^3 -ét kiöntjük, csak a többit használjuk fel. A szűrletekből kettő 10 cm^3 -es mintát veszünk és ezekben az ezüsttartalmat az alábbi módon határozzuk meg:

A mintákhoz 1 cm^3 40%-os $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ oldatot, 5 cm^3 6 mol dm^{-3} -es salétromsavat és 5 cm^3 desztillált vizet adunk, majd 0,1 mol dm^{-3} koncentrációjú KSCN mérőoldattal megtitráljuk. A végpontot a rázásra sem eltűnő vörösbarna szín megjelenése jelzi.

19.2.2 Kalcium-szulfát közepes aktivitási együtthatójának meghatározása

A (19.2.1) alfejezetben leírtak szerint járunk el, azzal a különbséggel, hogy a különböző koncentrációjú KNO_3 oldatokat kb. 1–1 g CaSO_4 -ra öntjük. A leszűrt oldatokban a Ca^{2+} -ion tartalmat komplexometriás titrálással az alábbi módon határozzuk meg:

5 cm^3 mintához 0,5 cm^3 1 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. A mintákat 0,01 mol dm^{-3} Komplexon III ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$, az etilén-diamin-tetraecetsav dinátrium sója) mérőoldattal addig titráljuk, amíg a kezdetben lazacvörös oldat színe kékesibolyába nem csap át. A lazacvörös színt a Ca^{2+} -ionoknak a murexid indikátorral alkotott 1:1 arányú komplexek adják. A titrálás során az EDTA^{4-} ebből a komplexből fokozatosan kiszorítja a Ca^{2+} -ionokat, stabilisabb komplexet képezvén a fémionnal. Így az indikátor fokozatosan szabaddá válik és a titrálás végpontjában már csak a kékesibolya színe látható.

A NaOH oldat hozzáadás után a titrálást azonnal el kell végezni, mivel a levegőből származó CO_2 hatására CaCO_3 válhat ki és így a titrálással meghatározott Ca^{2+} -ion koncentráció a ténylegesnél kisebb lesz. Legalább két párhuzamos titrálást kell végezni minden minta esetén.

19.2.3 A kiértékelés menete

- Kiszámoljuk a szilárd csapadékkal (CH_3COOAg vagy CaSO_4) egyensúlyban lévő oldatok kation (Ag^+ vagy Ca^{2+}) koncentrációt és ionerősségeit.
- Elkészítjük a $\lg c_{\pm} - \sqrt{I}$ diagramot. Ha a görbe lineáris, akkor lineáris regresszióval meg kell határozni L_a értékét.
- Ha a $\lg c_{\pm} - \sqrt{I}$ diagram nem ad egyenest, akkor nemlineáris paraméterbecsléssel kell meghatározni L_a és B értékét a (19.9) egyenlet alapján. 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 használatát. 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.
- B állandó ismeretében a d ionátmérőt is ki kell számítani és össze kell hasonlítani az irodalmi adatokkal. Az irodalomban meg kell keresni a sót alkotó ionok átmérőjét és azok átlagához kell hasonlítani. Az eltéréseket értelmezni kell!
- Ki kell számítani az egyes telítettségi koncentrációkhoz tartozó közepes aktivitási együtthatókat és koncentrációval definiált oldhatósági szorzatokat.
- A mért és számított adatokat foglaljuk össze az alábbi táblázatban (a γ_{\pm} számításakor a kísérletileg meghatározott koncentrációkkal kell számolni):

Oldat	c_{KNO_3} /M	mérőoldat fogyás/ cm^3	c_{\pm} /M	$\lg(c_{\pm}/c^{\ominus})$	$\sqrt{I/M}$	$\lg \gamma_{\pm}$	γ_{\pm}	L_c /M ²
1.	0,00							
2.	0,05							
3.	0,10							
4.	0,20							
5.	0,40							
6.	0,60							
7.	0,80							
8.	1,00							

Megjegyzés: A gyakorlatvezetők adnak felvilágosítást arról, hogy melyik rendszerrel kell a méréseket elvégezni.

Kiskérdések:

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 iont tartalmazó, vagy ilyen iont nem tartalmazó elektrolitot adagolunk?
3. Mi az egyedi és közepes aktivitási együttható? Miért szükséges az utóbbi bevezetése az elektrokémiában?
4. Milyen összefüggések adódnak a Debye-Hückel-elméletből a közepes aktivitási együttható meghatározásához?
5. Milyen feltételek mellett nem befolyásolják az ionok egyedi sajátságai a közepes aktivitási együtthatót?
6. Hogyan történik a CaSO_4 oldatok közepes aktivitási együtthatójának meghatározása?
7. Milyen reakciókon alapul az Ag^+ -ionok meghatározása?
8. Milyen reakciókon alapul a Ca^{2+} -ionok titrimetriás meghatározása?
9. Mi a B állandó, miért szükséges és hogyan határozzuk meg?
10. A gyakorlat során milyen kísérleti adatokat határoz meg és hogyan számítja ki a közepes aktivitási együtthatót?