

Sók oldékonysági szorzatának és oldáshőjének meghatározása vezetés méréssel

1. Bevezetés

Az elektromos ellenállás anyagi tulajdonság, melyen -definíció szerint- az anyagon áthaladó 1 amper intenzitású áram létrehozásához szükséges feszültség és az áram erősségének hányadosát értjük:

$$R = U / I$$

Fajlagos ellenálláson az 1 m hosszú, 1 mm² keresztmetszetű vezetől 1 amper intenzitású áram létrehozásához szükséges feszültség és az áram erősségének hányadosát értjük. Az elektrokémiában több szempontból előnyös, ha a fenti mértékegységek reciprokait használjuk: az ellenállás reciprokát vezetésnek ($G = R^{-1}$, egysége a Siemens, 1 S = 1 Ω^{-1}), a fajlagos ellenállás reciprokát fajlagos vezetésnek nevezzük.

Elektrolitok oldatainak fajlagos vezetésén (κ) az 1 cm távolságban, párhuzamos, 1-1 cm² felületű elsőrendű (rendszerint inert fém, pl. arany vagy gyakrabban platina) vezetől készült elektródok között elhelyezkedő folyadékocskó vezetését értjük. A fajlagos vezetést tehát $\kappa = l R^{-1} A^{-1}$, ahol l a két elektród távolsága és A a felület, egysége az előbbiek szerint S m⁻¹, vagy S cm⁻¹. A fajlagos vezetést függ az elektrolit anyagi minőségétől, koncentrációjától, valamint a hőmérséklettől. Moláris fajlagos vezetésen (Λ_m) azt értjük, mikor 1 cm-re elhelyezkedő párhuzamos elektródok között 1 mol dm⁻³ koncentrációjú elektrolit helyezkedik el, és a vezetést a teljes fal mentén arra merőlegesen mérik. A fentieknek megfelelően ezekkel az egységekkel

$$\Lambda_m = \frac{\kappa 1000}{c} = \kappa V \quad (1)$$

ahol c az oldat koncentrációja (mol dm⁻³) és V a hígítás. A vezetést szoros kapcsolatban van az ionok mozgékonyaságával: ha ugyanis a mérő elektródra feszültséget kapcsolunk, az elektrolitban ionvándorlás indul meg. A vándorlás sebessége függ az elektromos térerő nagyságától, ezért a vándorlási sebességet 1 V/cm térerőre vonatkoztatjuk. Az 1 V/cm térerő hatására másodpercenként megtett utat az ion elektromos mozgékonyaságának (u) nevezzük. Mivel egy biner elektrolitban mind az anionok, mind a kationok hozzájárulnak a vezetéshez, a fajlagos vezetést koncentrációfüggését

$$\kappa = z c (u_a + u_k) / 1000$$

formában írhatjuk fel erős elektrolitok híg oldataira. Amennyiben az oldat olyan híg, hogy az oldott ionok közt fellépő elektrosztatikus kölcsönhatás nem számottevő, valamint az oldott anyag teljesen disszociál, akkor az oldat koncentrációja kiszámítható a vezetésből:

$$c = \frac{\kappa 1000}{u_{k,0} + u_{a,0}} \quad (2)$$

ahol $u_{k,0}$ és $u_{a,0}$ a kationok mozgékonyasága végtelen híg oldatban.

Az oldott anyagok mozgékonyasága jelentősen változik a hőmérséklettel, vizes oldatban 1°C hőmérséklet emelkedéskor mintegy 2%-kal nő (a kationok hőmérsékleti együtthatója 1.94 %/°C, míg az anionoké 2.19 %/°C). A hőmérséklettel természetesen oldhatóságuk is változik, ennek kvantitatív leírását a Clausius-Clapeyron egyenlet adja meg:

$$\frac{d \ln c}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

ahol ΔH az oldódási entalpia, c az oldékonyság az adott T hőmérsékleten. Ha egy kevésbé oldódó só oldékonysága több hőmérsékleten rendelkezésre áll, a Clausius-Clapeyron egyenlet alapján oldódási entalpiája is megadható. Ha két, T_1 és T_2 (Kelvinekben számított) hőmérsékleten megmérjük a só oldhatóságát (c_1 ill. c_2), az alábbi egyenlet átrendezésével a keresett oldódási entalpia kiszámítható:

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3)$$

2. A feladat leírása

A rosszul oldódó sók oldhatóságát meghatározhatjuk a telített oldatukban mért vezetést mérés alapján, mivel ebben az esetben teljesül, hogy még a telített oldatban is csak kis számú ion van jelen. A mérések kivitelezésekor figyelembe kell vennünk, hogy az oldat mért vezetésehez az oldott anyag mellett az oldószer is hozzájárul. Híg oldatok esetén ezért külön méréssel meghatározzuk az oldószer vezetését és ezt az értéket levonjuk az oldat esetében mért vezetést értékéből.

Az újabban használatos elektródok geometriája és elrendezésük eltérnek a fajlagos vezetést definíció szerinti meghatározásánál leirtaktól, ezért a mérőelektrodot kalibrálni kell. Az eltérés a mérést nem befolyásolja, mivel az eltérés az úgynevezett cellaállandó -mint kalibrációs paraméter- segítségével figyelembe vehető. A cellaállandó (jele C , egysége m⁻¹ vagy cm⁻¹) megmutatja egy ismert fajlagos vezetési oldat (κ_{ref}) és az adott mérőcellával ezen oldaton mért vezetést ($G_{mért}$) közötti kapcsolatot:

$$C = \kappa_{ref} / G_{mért}$$

E mellett figyelembe kell vennünk, hogy a tiszta oldószer is (pl. autodisszociáció révén) hozzájárul a vezetéshez. Ezek alapján az oldat hozzájárulását a vezetéshez a következőképpen kapjuk meg:

$$\kappa_{\text{kor}} = (G_{\text{oldat}} - G_{\text{oldószer}})C$$

ahol κ_{kor} az oldatnak a cellaállandóval és az oldószer fajlagos vezetésével korigált értéke, C a cellaállandó (nem tévesztendő össze a koncentrációval, melyet c -vel jelölünk).

Az ultratermosztát hőmérsékletét állítsuk be kb. 50 °C-ra, kapcsoljuk be a konduktométerrel együtt. A konduktométer harangelektrodját többször (4-5) öblítsük át desztillált vízzel, majd kis részlet 1 μS -nél kisebb vezetési vízzel, melyet külön edényben a gyakorlatvezetőtől kell kérni. Helyezzünk a termosztátba két -előzőleg alaposan kimosott és vezetőképességi vízzel átöblített- főzőpoharat kb. 70-70 cm^3 vezetőképességi vízzel töltve.

Amíg a műszer és a termosztát melegszik, készítünk el a gyakorlatvezető által kijelölt fém-ion ill. csapadékképző reagens 1 mol dm^{-3} koncentrációjú oldataiból a csapadékot az alábbiak szerint: a fémiont tartalmazó oldatának mérőhengerrel kimért kb. 20 cm^3 -éhez a sztöchiometriának megfelelő mennyiségű -szintén mérőhengerrel kimérve- lecsapószerrel öntünk, majd a keletkezett csapadékot redős szűrőn szűrjük. Kétszer kevés desztillált vízzel, majd kevés vezetőképességi vízzel mossuk és a szűrőpapíron szikkadni hagyjuk.

Töltsünk a vezetőképességi vízből kb. 100 cm^3 -t egy tiszta főzőpohárba, helyezzük bele a harangelektrodát és egy hőmérőt, majd mérjük meg vezetését és hőmérsékletét. Ezután szórjunk a rosszul oldódó sóból a pohárba egy keveset (de legalább annyit, hogy a csapadék ne oldódjon fel teljesen) és üvegbottal keverjük össze. Hasonlóan tegyünk a csapadékból a termosztátba helyezett egyik főzőpohárba is, az előző mennyiség kb. kétszeresét.

Az elektródnak vezetőképességi vízzel való átöblítése után mérjük meg először a szobahőmérsékletű sóoldat vezetését, 2-3 percenként feljegyezve a mért értéket. Amikor ez már három egymást követő leolvasás után sem változik észrevehetően, akkor az oldatunkat telítettnek tekinthetjük. Ez után ismételjük meg a mérést a termosztátban lévő sóoldattal is annak temperálódása után (ez mintegy 30 percet vesz igénybe, de célszerűbb, ha az oldatban és a termosztátban történő hőmérsékletméréssel ellenőrizzük.) Ezután az elektród gondos kitisztítása után mérjük meg a temperált vezetőképességi víz vezetését, hogy ezt számításainknál korrekcióba vehessük.

Végül határozzuk meg 0.01 M KCl oldatok felhasználásával a cellaállandó értékét.

3. A mérési eredmények kiértékelése

Számítsuk ki a cellaállandó értékét. A mérési eredményeket foglaljuk táblázatba:

T (K)	$G_{\text{mért}}$ (S)	κ_{kor} (S)	c (mol dm^{-3})

Számítsuk ki az oldódási entalpiát, és készítsük el a vezetés-idő diagramokat is.

Az oldhatóság ismeretében számítsuk ki mindkét hőmérsékleten az oldékonysági szorzatot.

(Biner elektrolitokra $S = (K_s)^{1/2}$, terner elektrolitokra $S = (K_s/4)^{1/3}$, ahol S az oldhatóság, K_s az oldékonysági szorzat.)

Melléklet

KCl oldatok fajlagos vezetőképessége különböző hőmérsékleteken

Hőmérséklet (°C)	KCl oldat		Hőmérséklet (°C)	KCl oldat	
	κ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)			κ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	
18	0,001225	0,01119	25	0,001413	0,01288
19	0,001251	0,01143	26	0,001441	0,01313
20	0,001278	0,00167	27	0,001468	0,01337
21	0,001305	0,01191	28	0,001496	0,01362
22	0,001332	0,01215	29	0,001524	0,01387
23	0,001359	0,01239	30	0,001552	0,01412
24	0,001386	0,01264			

F II.1. táblázat Ionok moláris fajlagos vezetőképessége és diffúziós együtthatója 25 °C-on

	λ $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$	D $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$		λ $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$	D $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Ag^+	61,9	1,648	Br^-	78,1	2,080
1/3 Al^{3+}	61	0,541	Cl^-	76,31	2,032
1/2 Ba^{2+}	63,6	0,847	ClO_4^-	67,3	1,792
1/2 Ca^{2+}	59,47	0,792	CrO_4^{2-}	85	1,132
1/2 Cd^{2+}	54	0,719	SCN^-	66	1,758
H^+	349,65	9,311	I^-	76,8	2,045
K^+	73,48	1,957	1/2 SO_4^{2-}	80,0	1,065
1/2 Mg^{2+}	53,0	0,706	OH^-	198	5,273
1/2 Pb^{2+}	71	0,945			
1/2 Hg^{2+}	68,6	0,913			
1/2 Hg^{2+}	63,6	0,847	acetát	40,9	1,089
1/2 Fe^{2+}	54	0,179	monoklóracetát	42,2	1,124
1/3 Fe^{3+}	68	0,604	fómiát	54,6	1,454
1/2 Zn^{2+}	52,8	0,703	propionát-ion	35,8	0,953

Radelkis OK-102/1 típusú konduktométer

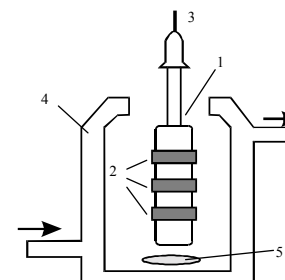
A műszer rendeltetése

Az OK-102/1 típusú konduktométer folyadékok, oldatok vezetőképességének meghatározására szolgál. Közvetlenül leolvasható Siemens (Ohm^{-1}) skálával van ellátva, méréshatára 0.1 μS - 0.5 S-ig változtatható. Ezzel a gyakorlatban előforduló vezetőképesség mérések jó része kellő érzékenységgel elvégezhető. A műszer regisztráló készülékhez vagy kompenzográfhoz csatlakoztatható kimenettel van ellátva, melynek segítségével a vezetőképesség-változások folyamatosan regisztrálhatók.

A műszer működési elve

A konduktométer működési elve azon alapul, hogy a mérendő oldatba egy geometriailag jól definiált, indifferens elektródpárt merítünk és az ezen létrejövő feszültségesést mérjük. A konduktometria gyakorlatban az elektrolízis ill. az elektromos polarizáció csökkentése ill. kiküszöbölése érdekében váltóárammal végezzük a mérést. A cellára adott frekvenciájú, adott feszültségű váltóáramot adunk és mérjük az átfolyó áram intenzitását ismert vezetőképességű kálium-klorid oldattal. Minél nagyobb az oldat vezetőképessége, annál nagyobb frekvenciára van szükség, ezért a műszerekbe két oszcillátort építettünk be, mely 80 Hz ill. 3 kHz frekvenciát állít elő. A nagyobb frekvenciára történő átkapcsolás 500 μS fölött a méréshatár kiterjesztésekor automatikusan történik.

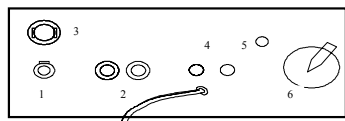
A nagy pontosságú konduktometriás méréseket hőmérővel ellátott speciális vezetőképességi edényben végezzük. A vezetőképesség edénybe rögzített helyzetben foglalnak helyet a platina korommal bevont platina elektródok (F7.2 ábra). Az edényt pontosan bemért térfogatú oldattal töltjük fel. Kevésbé pontos mérések estében oldatba merített speciálisan kiképzett vezetőképességi elektródokkal történik. A mérőelektród rendszer sok esetben szigetelő üvegtesten egymás fölött elhelyezett platina korommal bevont három Pt gyűrűből áll, melyek közül az alsó és felső alkotja az egyik, míg a középső a másik elektródot. Az elektródokat rendszerint koaxiális kábellel csatlakoztatjuk a műszerhez, hogy a zavaró elektromos terek hatását is kiküszöböljük. Az elektród- ill. mérő cella cellaállandója 0.8-1.2 között van, ezért mérés előtt ezt kalibrálással meg kell határozni.



F7.1 ábra Vezetőképesség mérésére szolgáló temperálható edény és harangelektrod
1 - harangelektrod, 2 - Pt korommal bevont gyűrűk,
3 - elektromos elvezetés,
4 - kettős falú temperálható edény, 5 - mágneses keverő

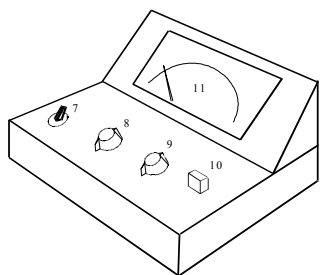
A készülék üzembehelyezése

A készülék kezelőszervei - a méréshatárkapcsoló, a kalibrációra szolgáló gomb és potenciométer valamint a kijelző - az előlapon található (F7.2 ábra). A hálózati kapcsoló a hátdoldalon nyert elhelyezést. Csatlakoztassuk a harangelektrodát a műszer hátulján levő elektródcsatlakozó aljzatba. Kapcsoljuk be a mérőműszert és használat előtt legalább 10 percig hagyjuk melegedni. A műszer használat előtti hitelesítése úgy történik, hogy (bemelegedés után) a méréshatár átkapcsolót 150 μ S állásba kapcsoljuk és a CAL nyomógombot benyomva tartva a CALIBRATION potenciométerrel a mutatót a kijelző jobb szélén látható piros jelre visszük.



F7.2 ábra Az OK 102 konduktométer kezelőszervei.

- 1 - harangelektrod csatlakozó,
- 2 - regisztráló csatlakozó,
- 3 - kompenzográf csatlakozó,
- 4 - elektródcsatlakozó banánehüvelyek,
- 5 - potenciométer,
- 6 - biztosíték,
- 7 - főkapcsoló
- 8 - méréshatár váltó,
- 9 - kalibráló potenciométer (CALIBRATION),
- 10 - kalibráció nyomógomb (CAL),
- 11 - kijelző



Ugyanezt megismételjük a méréshatárkapcsoló 500 μ S -es állásában is, de ekkor a műszert a hátdoldalon található CAL potenciométerrel állítjuk be. A harangelektrod kalibrálására különböző hígítású KCl oldatokat használunk. A harangelektrodokat bidesztillált vízzel átöblítjük, majd az ismert vezetőképességű kalibráló oldatba merítjük. Ügyeljünk arra, hogy a folyadék ellepje mindhárom elektródot. Célszerűen a kalibrálást megismételjük más koncentrációjú KCl oldatokkal is és cellaállandóként az egyes mérésekből kapott cellaállandók számtani középértékét fogadjuk el.

Mérés

A mérendő oldatot a készülék mellé hozzuk, és a szabályosan csatlakoztatott harangelektrodát az oldatba merítjük. Ügyeljünk arra, hogy az oldat a harangelektrod mindhárom platinagyűrűjét tökéletesen ellepje. A méréshatárkapcsolót 500 μ S állásba kapcsoljuk, majd fokozatosan nagyobb méréshatárra kapcsolunk mindaddig, míg a műszer skáláján jól leolvasható értéket nem kapunk. Amennyiben a műszer fokozatkapcsolója 5-tel kezdődő méréshatárban van a skála felső, ugyanakkor ha 15-tel kezdődő skála állásban van, a skála alsó osztásain kell a vezetőképességét leolvasni. Használat után az elektródot mossuk le alaposan, majd öblítsük el többször desztillált vízzel.