

Gyengesav disszociációs állandójának meghatározása vezetés méréseivel

1. Bevezetés

Az elektromos ellenállás anyagi tulajdonság. Ohm törvénye értelmében egy anyagon átfolyó elektromos áram erőssége (I) és az áramot létrehozó feszültség (U) között egyenes arányosság van:

$$U = R I$$

ahol az R arányossági tényezőt az illető anyag ellenállásának nevezzük, mértékegysége az ohm (Ω). Fajlagos ellenálláson az 1 m hosszú, 1 m² (a gyakorlatban 1 mm²) keresztmetszetű vezetón az 1 amper intenzitású áram létrehozásához szükséges feszültség és az áram hányadosát értjük. Az elektrokémiában több szempontból előnyös, ha a fenti mértékegységek reciprokat használjuk: az ellenállás reciprokát vezetésnek (mértékegysége a Siemens, $S = 1/\Omega$), a fajlagos ellenállás reciprokát fajlagos vezetésnek nevezzük.

Elektrolitok oldatainak fajlagos vezetésén (κ) az 1 cm távolságban, párhuzamos, 1-1 cm² felületű elsőrendű (inert fém, pl. arany vagy gyakrabban platina) vezetőlél készült elektródok között elhelyezkedő folyadékocka vezetését értjük, mértékegysége S cm⁻¹. A fajlagos vezetés függ az elektrolit anyagi minőségétől, koncentrációjától, valamint a hőmérséklettől. Moláris fajlagos vezetésen (Λ_m) azt értjük, mikor 1 cm-re elhelyezkedő elektródok közé 1 mol dm⁻³ koncentrációjú oldott elektrolitot helyezünk el és a vezetés a fal mentén arra merőlegesen mérjük. Ez alapján

$$\Lambda_m = \frac{\kappa 1000}{c} = \kappa V$$

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

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

formában írhatjuk fel erős elektrolitok híg oldataira.

Gyengeelektrolitok vezetése

$$\lambda_c = \alpha \lambda_0 \quad (1)$$

formában adható meg, ahol α a disszociáció foka, λ_0 a végtelen hígítású oldat vezetése. Ha a gyengeelektrolit koncentrációja kicsi, az ionmozgékonyágok csak a hőmérséklettől függenek, a koncentrációtól nem.

Egy AH gyengesav disszociációs állandója (K_d) kiszámítható a koncentráció és a disszociáció fokának ismeretében:

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Érdeemes megjegyezni azonban, hogy a disszociációs állandó adott hőmérsékleten függ a Debye-Hückel elmélet alapján a közeg permittivitásától is.

Ha a (1) egyenlet α -ra rendezett alakját behelyettesítjük ez utóbbi egyenletbe, a gyenge elektrolitok disszociációjára Ostwald által megállapított összefüggéshez jutunk:

$$K_d = \frac{\lambda_c^2 c}{\lambda_0^2 - \lambda_0 \lambda_c} \quad (2)$$

A disszociációs állandó értékét tehát vezetésméréssel meghatározhatjuk. λ_c közvetlenül mérhető, míg λ_0 értékét az alábbiak szerint határozhatjuk meg:

A (2) egyenlet átrendezésével

$$\frac{1}{\lambda_c} = \lambda_c c \frac{1}{K_d \lambda_0^2} + \frac{1}{\lambda_0}$$

kifejezést kapjuk. Ha ábrázoljuk $1/\lambda_c$ -t $\lambda_c c$ -re, azaz κ függvényében, egyenest kapunk, melynek tengelymetszete $1/\lambda_0$. λ_c és λ_0 ismeretében pedig K_d értéke már kiszámítható.

A mérések kivitelezésekor a következőket kell figyelembe vennünk:

- Az oldat mért vezetéséhez 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 vezetés értékéből.
- A cellaállandó (jele C, egysége m⁻¹ vagy cm⁻¹) megmutatja egy ismert fajlagos vezetőségű oldat (κ_{ref}) és az adott mérőcellával ezen oldaton mért vezetés ($G_{mért}$) 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:

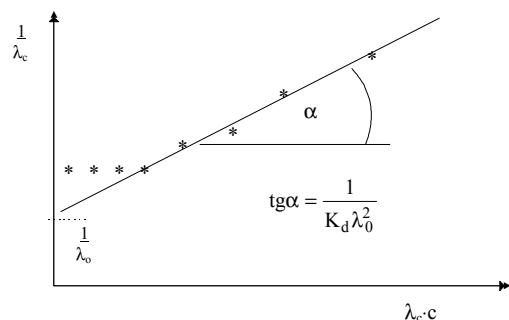
$$\kappa_{\text{kor}} = (G_{\text{oldat}} - G_{\text{oldósz}})C$$

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

Ezek alapján a gyengesav oldat moláris vezetése:

$$\lambda = \kappa_{\text{kor}}V$$

ahol V a hígítás.



1. ábra. Végteles hígítású oldat vezetéseinek (λ_0) meghatározása

2. A gyakorlat leírása

A mérést kettős falú vezetőképességi edényben ultratermosztáttal konstans hőmérsékleten tartott oldatokban végezzük. Az ultratermosztát szabályozó hőmérőjét állítsuk be 25 °C-ra, majd a készüléket kapcsoljuk be a konduktométerrel együtt. A konduktométer harangelektrodját többször (4-5) öblítsük át desztillált vízzel majd kis részletet 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ -nél kisebb fajlagos vezetési vízzel, melyet külön edényben a technikustól kell kérni. A gyakorlatvezető által kijelölt alkohollal (metanol, etanol vagy propanol) készítsünk 20 v/v%-os oldatot. A kijelölt 1 mol dm^{-3} koncentrációjú gyengesav törzsoldatából pipetázzunk két száraz 100 cm^3 -es mérőlombikba 2.00 cm^3 -t, majd töltsük jelre az első lombikot vezetőképességi vízzel, a másikat a 20%-os alkohol oldattal.

Töltsük először a vizes hígítású oldatot a mérőedénybe, és mérjük meg a vezetését. Ezután 25 cm^3 -t pipetázzunk ki az oldatból és 50 cm^3 -es mérőlombikban hígítsuk kétszeresére. Az elektród gondos leöblítése után mérjük ezen oldat vezetését is. Az oldat vezetését

leghelyesebb úgy meghatározni, hogy az elektród bemelegítésétől 5 percen át 30-60 sec-onként észleljük és feljegyezzük a cellában jelentkező vezetés értékeket.

A kétszeres hígítást még 3-4-szer megismételjük, minden alkalommal mérve a vezetést.

Ismételjük meg a méréseket az alkoholt tartalmazó oldatokkal is úgy, hogy a hígítások során bidesztillált víz helyett a mérőlombikot az alkoholos oldattal töltjük mindig jelre.

A mérőcellában egy-egy oldatot legalább 25 percig kell termosztálni. A rendelkezésre álló idő rövideje miatt a legcélszerűbb, ha a sorozat következő, már meghígított tagját főzőpohárban előre a termosztátba helyezjük, így csökkentve a két mérés közti várakozási időt.

Végül mérjük meg mind a hígításokhoz használt vezetőképességi víz, mind az alkohol oldat vezetését, melyekkel mérési eredményeinket korrigálnunk kell. Ezután határozzuk 0.01 M KCl oldatok felhasználásával a cellaállandó értékét.

3. A mérési eredmények kiértékelése

Számítsuk ki a cellaállandó értékét. A mérési eredményeket a vizes és az alkoholos sorozatnál is foglaljuk táblázatba:

c (mol dm^{-3})	$G_{\text{mért}}$ (S)	κ_{kor} (S cm^{-1})	λ_c	$1/\lambda_c$	$\lambda_c c$	α	K_d

Határozzuk meg grafikusán λ_0 értékét, λ_c és λ_0 ismeretében pedig minden koncentrációra számítsuk ki α és K_d értékeit.

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

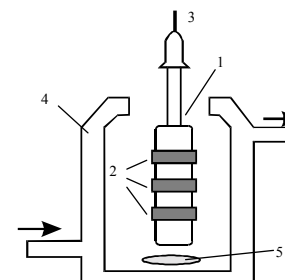
A műszer rendeltetése

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 építettek be, mely 80 Hz ill. 3 kHz frekvenciát állít elő. A nagyobb frekvenciára történő átkapcsolás 500 μS fölött a méréshatár kiterjesztésekor automatikusan történik.

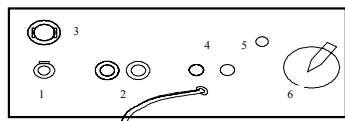
A nagy pontosságú konduktometriás méréseket hőmérővel ellátott speciális vezetőképességi edényben végezzük. A vezetőképesség edénybe rögzített helyzetben foglalnak helyet a platina korommal bevont platina elektródok (F.2 ábra). Az edényt pontosan bemért térfogatú oldattal töltjük fel. Kevésbé pontos 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.



F.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

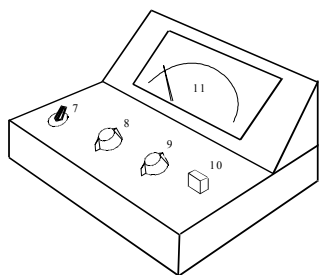
A készülék üzembehelyezése

A készülék kezelőszervei - a méréshatárkapcsoló, a kalibrációra szolgáló gomb és potenciométer valamint a kijelző - az előlapon található (F.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.



F.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.