

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 vezetón 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, $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$), 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) vezetóből készült elektródok között elhelyezkedő folyadékkocka vezetését értjük. A fajlagos vezetés tehát $\kappa = l R^{-1} A^{-1}$, ahol l a két elektród távolsága és A a felület, egysége az előbbieket szerint S m^{-1} , vagy S cm^{-1} . A fajlagos vezetés függ az elektrolit anyagi minőségétől, koncentrációjától, valamint a hőmérséklettől.

Moláris fajlagos vezetés (λ_m): 1 cm-re elhelyezkedő párhuzamos elektródok között 1 mólnyi anyagot tartalmazó elektrolit ellenállásának a reciproka. (Egy képzeletbeli cellába, amelyben az elektródok távolsága 1 cm, annyi oldatot teszünk, amennyi pont 1 mol oldott anyagot tartalmaz.) Minél hígabb az oldat, λ_m annál nagyobb.

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 végtelenül híg oldat moláris fajlagos vezetése a jelenlévő ionok vezetéséből additíve tevődik össze. Ionok független vándorlási törvénye:

$$\lambda_0 = \nu_k \lambda_k^0 + \nu_a \lambda_a^0,$$

ahol ν_k , ν_a -sztöchiometriai számok, λ_k^0 , λ_a^0 -ionok moláris fajlagos vezetése végtelen híg oldatban.

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:

$$c = \frac{\kappa 1000}{\nu_k \lambda_k^0 + \nu_a \lambda_a^0} \quad (2)$$

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:

$$\frac{d \ln c}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3)$$

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:

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

2. A feladat leírása

A rosszul oldódó sók oldhatóságát meghatározhatjuk a telített oldatukban mért vezetés mérése 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 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. Az újabban használatos elektródok geometriája és elrendezésük eltérnek a fajlagos vezetés definíció szerinti meghatározásánál leírtaktól, 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 vezetésű oldat (κ_{ref}) és az adott mérőcellával ezen oldaton mért vezetés ($G_{mért}$) közötti kapcsolatot:

$$C = \frac{\kappa_{ref}}{G_{mért}}$$

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:

$$\kappa_{korr} = (G_{oldat} - G_{oldoszer})C$$

Ahol κ_{korr} az oldatnak a cellaállandóval és az oldószer fajlagos vezetésével korrigált 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 vezetőségű 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, készítsük 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)	K_{korrr} (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.)

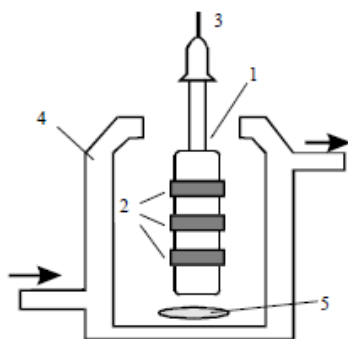
Melléklet

KCl oldatok fajlagos vezetőképessége különböző hőmérsékleteken

Hőmérséklet (°C)	0.01 M	0.1 M	Hőmérséklet (°C)	0.01 M	0.1 M
	KCl oldat			KCl oldat	
	K (W ⁻¹ cm ⁻¹)			K (W ⁻¹ 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			

	$\frac{l}{10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}}$	$\frac{D}{10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}}$		$\frac{l}{10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}}$	$\frac{D}{10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}}$
Ag^+	61.9	1.648	Br^-	78.1	2.080
$\frac{1}{3} \text{Al}^{3+}$	61	0.541	Cl^-	76.31	2.032
$\frac{1}{2} \text{Ba}^{2+}$	63.6	0.847	ClO_4^-	67.3	1.792
$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$	59.47	0.792	CrO_4^{2-}	85	1.132
$\frac{1}{2} \text{Cd}^{2+}$	54	0.719	SCN^-	66	1.758
H^+	349.65	9.311	I^-	76.8	2.045
K^+	73.48	1.9311	$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$	80.0	1.065
$\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}$	53.0	0.706	OH^-	198	5.273
$\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}$	71	0.945			
$\frac{1}{2} \text{Hg}^{2+}$	68.6	0.913			
$\frac{1}{2} \text{Hg}^{2+}$	63.6	0.847	acetát	40.9	1.089
$\frac{1}{2} \text{Fe}^{2+}$	54	0.179	monoklóracetát	42.2	1.124
$\frac{1}{3} \text{Fe}^{3+}$	68	0.604	formiát	54.6	1.454
$\frac{1}{2} \text{Zn}^{2+}$	52.8	0.703	propionát-ion	35.8	0.953

Az alábbi ábra egy vezetőképesség mérésére szolgáló cella felépítését mutatja



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

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.