

KONDUKTOMETRIÁS MÉRÉSEK

A GYAKORLAT CÉLJA: A konduktometria alapjainak megismerése. Elektrolitoldatok vezetőképességének vizsgálata. Oxálsav titrálása N-metil-glükamin mérőoldattal, modern konduktometriás műszerrel való végpontjelzés mellett.

A MÉRÉSI MÓDSZER ALAPELVEI

Az analitikai kémiában a *konduktometriás módszerrel* elektrolitoldatok elektromos *vezetőképességét* mérjük, és ebből illetve ennek kémiai reakciók hatására bekövetkező változásaiból származtatunk analitikai információkat. Az anyagok vezetőképességén (jele G , mértékegysége a siemens, S) az elektromos (ohmikus) ellenállásuk (jele R , mértékegysége az ohm, Ω) reciprokát értjük. Az elektromos vezetéshez olyan töltéshordozók (pl. elektronok, ill. anionok és kationok) jelenléte szükséges, amelyek képesek arra, hogy az elektromos tér hatására elmozduljanak. Ennek alapján különböztetünk meg elektromos *vezetőket* és *szigetelőket*.

A tiszta víz, mivel benne töltéshordozók csak igen kis, az autoprotolízisnek megfelelő $[H^+] = [OH^-] \approx 10^{-7}$ mol/L koncentrációban vannak jelen, csak nagyon kis mértékben vezeti az elektromos áramot, szigetelőnek tekinthető. Elektrolitok vizes oldataiban azonban a kationok és anionok koncentrációja jelentős lehet, emiatt azok az elektrolitikus disszociáció mértékétől függően többnyire vezetők.

Ha egy elektrolit oldatba két azonos méretű, sík felületű, párhuzamos elektródlap (pl. Pt-lap) merül, amelyek felületének nagysága A , a köztük levő távolság pedig l , akkor az így kapott *vezetőképességi cellára* igaz, hogy

$$G = \frac{1}{R} = \kappa \cdot \frac{A}{l} = \frac{\kappa}{K}$$

tehát a vezetőképessége egyenesen arányos A -val és fordítottan arányos l -lel. Az A/l hányados reciprokát (K), ami a vezetőképességi cella alakjától (geometriai kiképzésétől) függő mennyiség, cellaállandónak is nevezzük. A fenti kifejezés magában foglal egy, az adott elektrolitoldatra jellemző κ arányossági tényezőt is, az ún. *fajlagos* (egyes könyvekben *specifikus*) *vezetőképességet*, ami megadja a két, egységnyi (1 cm^2) felületű, egymástól egységnyi távolságra (1 cm-re) levő elektród között levő elektrolitoldat vezetőképességét

(vegyük észre a fenti és a fémes vezetők ohmikus ellenállását definiáló, a középiskolában tanult egyenletek közötti analógiát!).

Egy kétkomponensű (tehát egy oldószerből és egy elektrolitból álló) oldat vezetőképessége az oldatban levő kationok és anionok vezetőképességeinek összegeként számítható, a többkomponensű (kettő vagy több elektrolitot tartalmazó) oldatoké pedig az egyes elektrolitok vezetőképességeinek összegeként adható meg. Az oldatok vezetőképessége tehát *additív tulajdonság*. A vezetőképesség nyilvánvalóan függ az oldat térfogategységében levő ionok számától (tehát a koncentrációtól), valamint az ionok *mozgékonyosságától* (vagyis attól a sebességtől, amellyel egy adott ion az elektromos tér hatására mozogni képes). A koncentráció hatásának figyelembevételére vezették be az *ekvivalens* (egyek könyvekben *moláris fajlagos*) *vezetőképesség* (Λ) fogalmát, amely

$$\Lambda = 1000 \cdot \frac{\kappa}{C}$$

Az elektrolitoldatok ekvivalens vezetőképessége a tapasztalatok szerint egy kissé függ a koncentrációtól. Ennek az az oka, hogy a töltéshordozók véges koncentrációjú oldatokban egymás elektrosztatikus (vonzó ill. taszító) terében kénytelenek mozogni. Az ionok egymástól teljesen függetlenül csak *végtelen híg oldatokban* vándorolnak. Az ilyen oldatokra (nulla koncentrációra történő extrapolációval) megadott vezetőképességi adat (Λ_0) már csak az elektrolit ionjaira jellemző állandó, amely értéke csak a hőmérséklettől és az oldószerrel függ.

Az elektromos vezetőképesség additivitása miatt a konduktometria *nem szelektív* módszer. Emiatt analitikai alkalmazása olyan rendszerek vizsgálatára korlátozódik, amelyek *i)* csak egyetlen elektrolitot tartalmaznak (tehát a “háttér” hozzájárulása elhanyagolható), vagy *ii)* olyan kémiai reakciók játszódnak le bennük, amelyek során a rendszert alkotó ionok mozgékonyága a (nem nulla “háttérhez” képest) jelentősen megváltozik. Emiatt pl. konduktometriás módszerrel komplexometriás ill. redoxi titrálásokat általában nem lehet követni, mert az oldat pH-jának ill. redoxipotenciáljának állandóságáért felelős puffer, ami maga is egy elektrolit, nagy mennyiségben van jelen a rendszerben, így az határozza meg az oldat vezetőképességét, és “elfedi” a komplexképződéssel ill. redoxi reakcióval járó vezetőképesség változást.

A konduktometria gyakorlata. Konduktometriás módszerrel homogén (tiszt) elektrolitoldatok koncentrációja közvetlenül is meghatározható (*direkt konduktometria*), bár az ekvivalens vezetőképesség koncentrációfüggése és viszonylag nagy hőmérsékleti koefficiense miatt erre csak speciális esetekben alkalmazzák. Egy oldat vezetőképességének ismerete azonban már önmagában is értékes analitikai adat lehet, pl. a természetes vizek vezetőképessége azok összes sótartalmát jellemzi. Desztillált ill. ioncserélt víz minőségellenőrzésére, illetve vezető szennyezéseinek kimutatására szintén alkalmazható a vezetőképesség mérés (megjegyzendő azonban, hogy így csak ionos szennyezések mutathatók ki, nyomnyi szerves szennyezések azonban nem). Sokkal elterjedtebb a konduktometria alkalmazása titrálások végpontjelzésére (*konduktometriás titrálás*). Erre

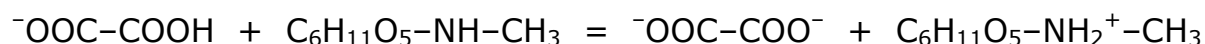
akkor van lehetőség, ha a titrálás során az ionkoncentráció jelentősen változik, vagy állandó ionkoncentráció mellett különböző mozgékonyaságú ionok cseréje játszódik le.

Mindkét effektus jelentkezhet pl. a sav-bázis titrálások során. Közismert, hogy a szerves ionok között különleges szerepet töltenek be a hidrogén- és a hidroxidionok, ugyanis ezek mozgékonyasága (különösen a H^+ -é) jóval nagyobb, mint a többi szerves ioné. Ezért, ha pl. erős savat titrálunk erős bázissal (pl. sósav és NaOH), és figyelemmel kísérjük a vezetőképesség változását, megfigyelhetjük, hogy az ekvivalenciapont előtt az oldat vezetőképessége csökken, ugyanis a reakció során a mozgékony H^+ ionokat lecseréljük "lomhább" (nagyobb méretű) Na^+ ionokra. Az ekvivalenciapont után viszont a feleslegben adagolt NaOH egyrészt az összionkoncentrációt növeli, másrészt nagy mozgékonyaságú OH^- ionokat juttat az oldatba - emiatt a vezetőképesség az ekvivalenciapont után növekedni kezd.

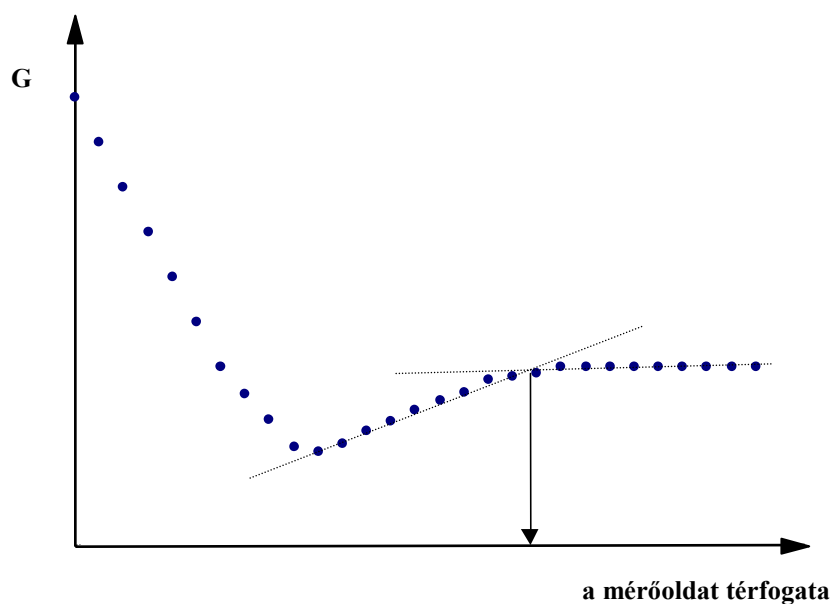
Bonyolultabb a helyzet, ha egy gyenge savat (pl. ecetsavat) titrálunk egy erős bázissal. Kezdetben az oldat vezetőképességét az ecetsav disszociációjából származó, mozgékony protonok koncentrációja határozza meg. A lúg adagolásának hatására hidrogénionok helyett nátrium kationok jutnak az oldatba (mint az erős sav/erős lúg esetben), továbbá az ecetsav disszociációja is visszaszorul a reakció során növekvő acetátion koncentráció miatt. Mindezek miatt a vezetőképesség kezdetben csökken. Ez a csökkenés azonban a mérőoldat további adagolása hatására egyszer megáll, ugyanis az ecetsav disszociációjának teljes visszaszorulása után már a *semleges* ecetsavmolekulákat fogjuk lecserélni *töltéshordozó* acetát és nátrium ionokra - ez pedig a vezetőképesség növekedését okozza. A vezetőképességi titrálási görbe ezért minimumon áthaladva nőni kezd. Ez a növekedés az ekvivalenciapont után az előbbi bekezdésben említett okok miatt még gyorsabb lesz. A titrálási görbe utóbbi két eltérő meredekségű, közel lineáris szakaszának metszéspontjából megállapítható az ekvivalenciapont helye. A kiértékelést bizonytalanná teszi, hogy az ekvivalenciapont előtti és utáni szakaszok meredeksége közötti eltérés sokszor kicsi, vagyis a töréspont nem elég "éles".

Gyenge sav gyenge bázissal történő titrálása esetén a töréspont bizonytalanságából adódó hiba csökkenthető. Ezt most a gyakorlaton is végrehajtandó mérés (oxálsav N-metil-glükamin bázissal történő titrálása) példáján mutatjuk be. Az oxálsav ($HOOC-COOH$) kétbázisú sav, első protonja ($pK_{a1} = 1,05$) közepesen erős savként, míg a második ($pK_{a2} = 3,55$) gyenge savként titrálható. A titrálószerként használt N-metil-glükamin ($C_6H_{11}O_5-NH-CH_3$) egy hexózamin, amely bázikus szekunder aminocsoportja révén képes protonokat megkötni ($pK_a = 9,20$). A metil-glükamin törzsoldatának vezetőképessége elhanyagolható, mivel abban vezetésre képes részecskék csak nagyon kis koncentrációban vannak jelen.

A titrálás elején az oldat vezetőképességét az oxálsav erősebben savas protonjának koncentrációja határozza meg, hiszen ekkor ez a legnagyobb mozgékonyaságú ionos komponens az oldatban. A mozgékony protonok N-metil-glükamminnal reagálva kevésbé mozgékony metil-glükammónium-ionná alakulnak át, ez okozza az oldat vezetőképességének kezdeti csökkenését. Az első proton "megtitrálását" követően, az oxálsav második, gyengébben savas protonja a következő reakció szerint reagál:



Látható, hogy a reakció során növekszik a töltéshordozó részecskék száma, ez pedig a vezetőképesség növekedésével jár együtt. Emiatt a titrálási görbe a kezdeti csökkenés után egy minimumon áthaladva növekedni kezd. Az ekvivalenciapontot követően, amikor a N-metil-glükamin feleslegbe kerül, az általában jelentéktelen hígulástól eltekintve már semmi olyan reakció nem játszódik le a rendszerben, ami a vezetőképesség változását okozhatná. Emiatt a vezetőképesség egy közel állandó értékre áll be. Így az ekvivalenciapont a titrálási görbén egy töréspontban jelentkezik, ami az emelkedő és a közel vízszintes szakaszra illesztett egyenesek metszéspontjából könnyen meghatározható. Az oxálsav N-metil-glükamin bázissal történő konduktometriás titrálási görbéjét az alábbi ábra mutatja be.



1. ábra. Oxálsav N-metil-glükaminnal történő titrálása során kapott vezetőképességi titrálási görbe és kiértékelése

SZÜKSÉGES ANYAGOK, ESZKÖZÖK ÉS MŰSZEREK

kb. 0,1 M koncentrációjú NaCl, HCl és NaOH oldat

kb. 0,1 M koncentrációjú, pontosan ismert hatóértékű N-metil-glükamin oldat

Desztillált víz, csapvíz

1 db 25 cm³-es hagyományos büretta

1 db 100 cm³-es hiteles mérőlombik (az ismeretlen számára)

1 db 10 cm³-es hiteles pipetta

4 db 250 cm³-es főzőpohár (a titráláshoz és az elektród öblítéséhez)

5 db 100 cm³-es főzőpohár (az elektrolit oldatok vezetőképességének vizsgálatához)

1 db pipettázó labda

1 db üvegtölcsér

papírtörő

WPA CMD510 típusú konduktométer mérőelektróddal ($K = 1,0 \text{ cm}^{-1}$)
Radelkis OP951/1 típusú mágneses keverő keverőrúddal

AZ ELVÉGZENDŐ FELADATOK ÉS A FELHASZNÁLANDÓ MŰSZEREK LEÍRÁSA

A konduktometriás mérőműszer. A vezetőképesség méréséhez egy WPA CMD510 típusú konduktométert használunk, amely egy vezetőképesség mérésére alkalmas elektróddal van összekapcsolva. Maga az elektród rozsdamentes acélgyűrűvel szerelt, cellaállandója $K=1,0$, beépített hőmérsékletszenzorral. A mérés során lényegében az oldat elektromos ellenállását mérjük meg. Az egész cella geometriai elrendezése (tehát a cellaállandó) a mérés során nem változhat. Emiatt a vezetőképesség változását a mérés során csak az oldatösszetételben bekövetkezett változások okozhatják. Fontos megjegyezni, hogy a konduktometriás méréseket általában kisfrekvenciás váltóárammal hajtjuk végre, egyenáram alkalmazása ugyanis nemkívánatos elektródfolyamatokat (pl. elektrolízist) indíthatna meg a vizsgálandó rendszerben.

A műszert bekapcsoljuk az „ON/OFF” gombbal, ekkor a kijelzőn a következőket kell látnunk: "MEAS". A műszer ilyenkor mérőállásban van. A műszer automatikusan váltja a méréshatárt, a mért értékek $0 \mu\text{S}$ és 200 mS közé eshetnek.

Direkt konduktometria. Öblítsük le alaposan az elektródot, és engedjük desztillált vízbe úgy, hogy a folyadék teljesen (légbuborékoktól mentesen) lepje el az elektródon található mindkét acélgyűrűt. Jegyezzük fel a mért értéket. Ismételjük meg a mérést csapvíz alkalmazásával. Számítsuk ki a desztillált víz és a csapvíz specifikus vezetőképességét, ha tudjuk, hogy a méréshez használt elektród cellaállandója $K = 1,0 \text{ cm}^{-1}$. Helyezzük az elektródot rövid időre kb. $0,1 \text{ mol/L}$ NaCl, HCl és NaOH oldatba, és határozzuk meg mindegyik oldat vezetőképességét. Ügyeljünk arra, hogy az elektródot a mérések között, majd az utolsó mérés után is alaposan öblítsük le desztillált vízzel.

Oxálsav meghatározása konduktometriás titrálással. A meghatározandó oxálsavból $100,00 \text{ cm}^3$ -es mérőlombikban törzsoldatot készítünk. A törzsoldat $10,00 \text{ cm}^3$ -es részletét 250 cm^3 -es főzőpohárba pipettázzuk, és desztillált vízzel annyira hígítjuk, hogy az oldatba merített elektród mindkét gyűrűjét elfedje a folyadék. Az oldatot mágneses keverővel kevertetjük. Kézi burettából $0,5 \text{ cm}^3$ -es részletekben a $0,1 \text{ mol/L}$ -es koncentrációjú (pontosan ismert hatóértékű) N-metil-glükamin oldatot adagolunk a rendszerhez. Minden adagolás után kb. 15-20 s-ot várunk, hogy az oldat homogenizálódjon, majd feljegyezzük a műszer állását. A titrálást mindaddig folytatjuk, amíg legalább hat egymást követő mérési pontban ugyanazt a vezetőképesség értéket kapjuk. A leolvasott vezetőképesség értékeket a fogyott mérőoldat térfogatának függvényében grafikonon ábrázoljuk, és a töréspont grafikus meghatározása alapján kiszámítjuk a törzsoldat koncentrációját. A meghatározás pontosságának növelése érdekében csak a töréspont körüli értékeket (pl. előtte és utána $4-5 \text{ cm}^3$ -rel) ábrázoljuk kinagyítva (1 cm^3 mérőoldat = 2 cm a grafikonon). A számításoknál vegyük figyelembe, hogy az oxálsav kétértékű sav! A titrálást legalább háromszor végezzük el.

BENYÚJTANDÓ ADATOK, EREDMÉNYEK

- A mért desztillált- és csapvíz, valamint NaCl, NaOH, HCl oldatok mért vezetőképessége és számított specifikus vezetőképessége és azok különbségének értelmezése az ionmozgékonyságok alapján
- Oxálsav N-metil-glükaminnal történő titrálásának konduktometriás titrálási görbéi
- Az ismeretlen oxálsav törzsoldat koncentrációja mol/L-ben és ennek precizitása

KÉRDÉSEK ÉS FELADATOK ÖNÁLLÓ FELKÉSZÜLÉSHEZ

1. Adja meg a vezetőképesség definícióját és az összefüggést a vezetőképesség és az ohmikus ellenállás között!
2. Definiálja a specifikus és az ekvivalens vezetőképesség fogalmát!
3. Milyen tényezőktől függ egy elektrolitoldat vezetőképessége?
4. Miért tér el egymástól a véges koncentrációjú és “végtelen híg” oldat ekvivalens vezetőképessége?
5. Mit értünk direkt konduktometria alatt, és melyek annak felhasználási területei?
6. Milyen feltételek mellett alkalmazható a konduktometria titrálások végpontjelzésére?
7. Miért nem alkalmazható a konduktometria komplexometriás és redox titrálások végpontjelzésére?
8. Váolja fel és röviden értelmezze egy erős sav-erős bázis, gyenge sav-erős bázis és egy gyenge sav-gyenge bázis titrálás konduktometriás titrálási görbéit!
9. Váolja fel az oxálsav N-metil-glükaminnal történő, konduktometriás végpontjelzéssel végrehajtott titrálásának a titrálási görbáját, és röviden értelmezze annak egyes szakaszait!
10. Egy 0,001 M koncentrációjú hangyasav oldat fajlagos vezetőképessége $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A végtelen hígítású hangyasavoldat ekvivalens vezetőképessége $364,5 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Számítsa ki, hogy mekkora a hangyasav disszociációs állandója!
(a helyes megoldás: $1,79 \cdot 10^{-4}$)