

Disszociációs állandó meghatározása vezetés mérésével

Elméleti alap:

- Szűcs Árpád, Általános Kémia, 7. fejezet, JATEPress, Szeged, 2008
- Szűcs Árpád, Laboratóriumi Gyakorlatok Általános Kémiából, 13. fejezet, JATEPress, Szeged, 2005.

Gyakorlat típusa: Egyéni.

Gyakorlat célja: Egy konduktometriás mérési módszer alkalmazhatóságának vizsgálata.

1. Bevezetés

Az elektroanalitikai módszerek egyik csoportja az elektromos vezetés mérésén alapul. Minden olyan jelenség vizsgálható ezzel a módszerrel, amelyben töltéssel rendelkező részecskék vesznek részt. Ezen módszerek fontossága miatt az analitikában külön rész, a konduktometria foglalkozik alkalmazásukkal.

1.1. Vezetéssel kapcsolatos alapfogalmak

Az elektromos vezetés potenciálkülönbség (feszültség, U) hatására történő töltéselmozdulást, azaz elektromos áramot (I) jelent. Az elsőfajú vezetőkben (pl. fémek) az elmozduló töltések elektronok, míg a másodfajú vezetőkben (pl. elektrolitok, elektrolit oldatok) a töltést hordozó részecskék ionok. Tapasztalat szerint az áram egyenesen arányos a feszültséggel, s hányadosuk a vezetés (G), vagyis

$$G = \frac{I}{U},$$

melynek mértékegysége a siemens (S).

Ugyancsak tapasztalatok szerint a vezetés egyenesen arányos a vezető keresztmetszetével (A) és fordítottan arányos a vezető hosszával (ℓ), azaz

$$G = \kappa \frac{A}{\ell},$$

ahol az arányossági tényező (κ) a fajlagos vezetés, mely számértékben egy egységnyi térfogatú vezető vezetése (pl. amikor $A = 1 \text{ m}^2$ és $\ell = 1 \text{ m}$).

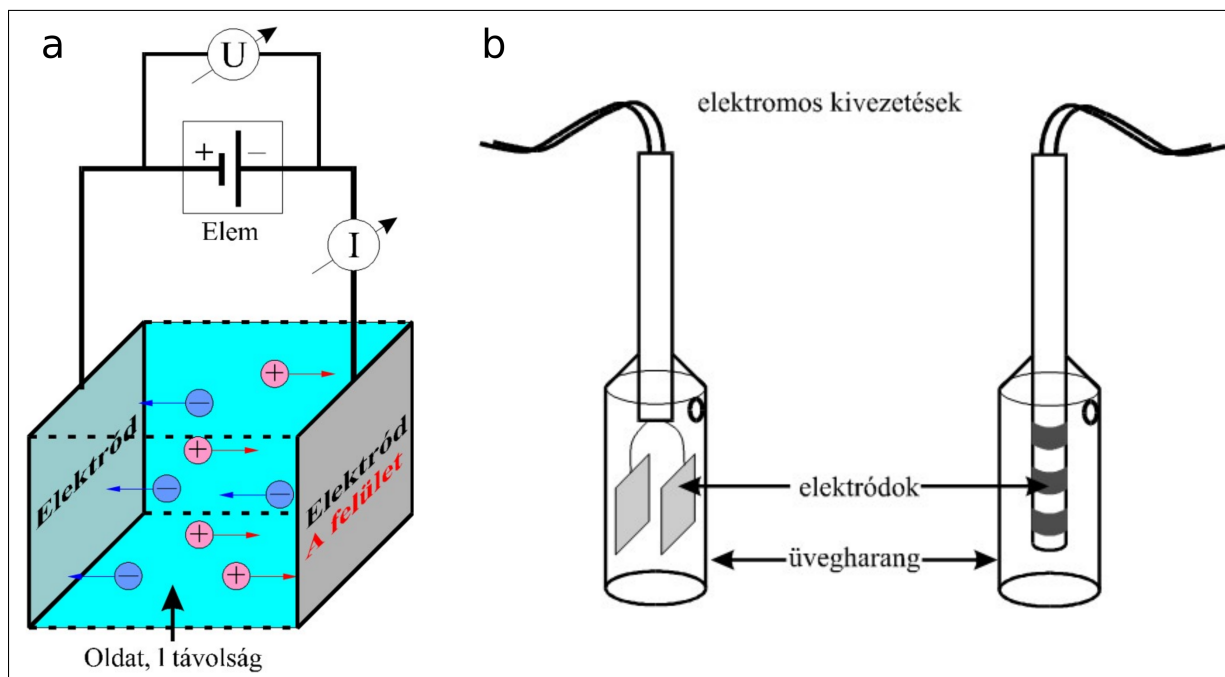
Másodfajú vezetők esetén a vezetést vezetési cellában mérjük, amely a legegyszerűbb esetben két azonos felületű, egymással párhuzamos, egymástól adott távolságra levő elektronvezető (elektród) által közrezárt ionvezető fázist tartalmaz (ld. 1a ábra). Itt a vezetési cella geometriája a vezető geometriája is, azaz a hossz és a keresztmetszet közvetlenül mérhető. A kettő hányadosa a cellaállandó (c_a), melynek ismeretében a fajlagos vezetés megadható:

$$\boxed{\kappa} = G \cdot \frac{\ell}{A} \boxed{= G \cdot c_a}. \quad (1)$$

A gyakorlatban praktikus okok miatt nem ilyen cellákat használunk, hanem a sokkal megbízhatóbban kezelhető harangelektrodokat (ld. 1b ábra). Ezeknél az üvegharang egyrészt az elektródok mechanikai védelmét jelenti, másrészt a vizsgált elektrolitoldat geometriáját adja (csak azt mérjük, ami a harangon belül van). A cellaállandó értéke külön meghatározandó (kalibrálendő) pl. egy ismert fajlagos vezetőségű oldat vezetését megmérve. Sok konduktométer esetén c_a eleve megadható a mérés előtt, s a műszer így közvetlenül fajlagos vezetést jelzi ki.

A fajlagos vezetés független a vezető geometriájától, de függ az áramvezetésben résztvevő részecskék számától, koncentrációjától. Éppen ezért elektrolit oldatok esetén szokásos definiálni a moláris fajlagos vezetést (Λ_c), amely egy mól oldott anyagot tartalmazó elektrolitoldat fajlagos vezetése, azaz számértékben egy akkora térfogatú vezetési cellában mért vezetés, amely éppen egy mól oldott anyagot tartalmaz:

$$\boxed{\Lambda_c = \frac{\kappa}{c}}, \quad (2)$$



1. ábra. A vezetési cella (a) és a különböző típusú harangelektrodok (b) sematikus ábrázolása.

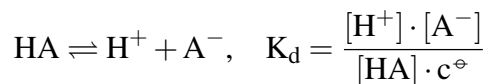
ahol c a bemérési, analitikai koncentráció. Λ_c értéke az anyagmennyiséggel való normálás ellenére továbbra is függ az elektrolit koncentrációjától mind teljesen, mind részlegesen disszociáló elektrolitok esetén. Ennek oka egyrészt a disszociáció során keletkező ionok mozgékonyságának változásában rejlik, ami a növekvő koncentrációval csökken és a moláris fajlagos vezetés csökkenését eredményezi. Továbbá, gyenge elektrolitok disszociációjának mértéke szintén csökken az analitikai koncentráció növekedésével. Megfelelően híg oldatokban, melyekben a disszociáció teljes és az ionok mozgása is egymástól függetlennek tekinthető (végtelen híg oldat), a moláris fajlagos vezetés határértéket ér el (Λ_0):

$$\Lambda_0 = \lim_{c \rightarrow 0} \Lambda_c.$$

Ez az érték a teljes disszociáció miatt már csak az oldott anyag és az oldószer együttesére jellemző.

1.2. A disszociációs állandó és a moláris fajlagos vezetés kapcsolata

Noha az elektrolit oldatok elektromos vezetését sok tényező befolyásolja, megfelelően híg gyenge elektrolitok esetén csak az elektrolit disszociációja játszik szerepet, mely alkalmassá teszi a konduktometriás módszereket gyenge elektrolitok disszociációs állandóinak meghatározására. Legyen



a disszociációs folyamat egy gyenge savra nézve, ahol $c^\ominus$ a standard koncentráció. Adott $c = ([\text{A}^-] + [\text{HA}])$ analitikai koncentrációnál az

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{A}^-] + [\text{HA}]} = \frac{[\text{A}^-]}{c} = \frac{[\text{H}^+]}{c} \quad \left(\Rightarrow 1 - \alpha = \frac{[\text{HA}]}{c} \right)$$

ún. disszociációfok fejezi ki a disszociáció mértékét. α egy 0 és 1 közötti szám, ahol 1 a teljes disszociációt, 0 pedig a disszociáció teljes hiányát jelenti. Ha az egyensúlyi koncentrációkat α különböző kifejezéseivel helyettesítjük a disszociációs egyensúlyi állandó (K_d) egyenletébe, akkor a

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot c}{(1 - \alpha) \cdot c^\ominus} \quad (3)$$

összefüggéshez jutunk. A disszociációfok azonban a moláris fajlagos vezetésekkel is kifejezhető azok definíciójában:

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0}$$

Ezt az összefüggést a (3) egyenletbe helyettesítve, majd az egyenletet átrendezve az

$$\boxed{\frac{1}{\Lambda_c}} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{\Lambda_c}{K_d \cdot \Lambda_0^2} \cdot \frac{c}{c^\ominus} = \boxed{\frac{1}{\Lambda_0} + \frac{1}{K_d \cdot \Lambda_0^2 \cdot c^\ominus} \cdot \kappa} \quad (4)$$

összefüggést kapjuk. Eszerint a moláris fajlagos vezetés reciprokát a fajlagos vezetés függvényében ábrázolva egyenest kapunk, amelyből Λ_0 és K_d (ilyen sorrendben) meghatározhatók. A gyakorlat során a feladat egy kijelölt gyenge sav disszociációs állandójának (vagy többértékű savak esetén ezek egyikének) a konduktometriás meghatározása.

2. A mérések kivitelezése

A gyakorlat során egy gyenge sav oldatával vizet titrálunk, miközben mérjük a vezetést.

Először a gyakorlatvezető kijelöli (1) a vizsgálandó gyenge savat és (2) a mérés során tervezett fogyásokat. Ezeket úgy kell megtervezni, hogy a fogyások négyzetgyökei egyenletesen (azaz azonos különbségekkel) változzanak a minimális és maximális fogyás között. Erre azért van szükség, hogy a kiértékelés során megfelelő számú pont essen a legfontosabb tartományokra. A maximális fogyás 25 cm^3 , a minimális fogyást $0,03\text{--}0,08 \text{ cm}^3$ között a gyakorlatvezető adja meg a mérendő titrálási pontok számával (20–30) együtt. Amennyiben a gyakorlatvezető mást nem mond, 25 titrálási pontot kell mérni, és az első fogyás értéke $0,05 \text{ cm}^3$. A további munka előtt a kiszámolt fogyásokat a gyakorlatvezetőnek meg kell mutatni.

Egy 100 cm^3 -es mérőlombikban elkészítjük az 1. táblázatban megadott koncentrációjú titráló oldatot. A nagy koncentrációkülönbségek miatt a titráló oldat elkészítésének módja függ a vizsgálandó gyenge savtól:

- *Hidrogén-szulfát* esetén bemérjük a rendelkezésre álló só számított tömegét, majd feloldjuk azt és a lombikot jelre töltjük.
- *Aszkorbinsav* ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) esetén először egy tízszeres koncentrációjú ($0,05 \text{ M}$) oldatból készítünk pontos beméréssel 100 cm^3 oldatot, majd ebből $10,00 \text{ cm}^3$ -t hígítunk $100,0 \text{ cm}^3$ -re mérőlombikban.
- *Foszforsav* és *szalicilsav* esetén az oldatok rendelkezésre állnak.
- *Glikolsav*, *benzoesav* és *ecetsav* esetén közelítőleg $0,01 \text{ M}$ oldatok állnak rendelkezésre, ebből kell megfelelő hígítással a titráló oldatot elkészíteni.

A titráló oldat elkészítése után bekapcsoljuk a konduktométert, és a használati utasítás alapján megtanuljuk a használatát.

Egy 150 cm^3 -es keskeny, magas főzőpoharat megtisztítunk és kiszárítunk, majd tömegbeméréssel $100,0 \text{ cm}^3$ desztillált vízzel töltjük fel (a víz sűrűségét a Függelék alapján számolhatjuk ki). A vízbe tesszük a tiszta, száraz mágneses keverőbotot, majd a főzőpoharat feltesszük a keverőre. Az előzetesen megtisztított konduktometriás elektródot behelyezzük a vízbe és megmérjük a fajlagos vezetését (κ_0). Ezután a bürettát kimossuk és feltöltjük a titráló oldattal, majd a buretta kifolyó nyílását a főzőpohár felé, a folyadékszinthez

1. táblázat. A vizsgálható savak titráló oldatainak koncentrációi.

	hidrogén- szulfát	askorbin- sav	foszfor- sav	szalicil- sav	glikol- sav	benzoe- sav	ecet- sav
c_0/M	0,8	0,005	0,2	0,01	0,005	0,004	0,001

elég közel helyezve végrehajtjuk a titrálást, és a jegyzőkönyvben rögzítjük a mért vezetés értékeket a fogyás térfogatának függvényében.

A titrálás folyamán nagyon sok mérendő érték viszonylag kicsi térfogathoz tartozik. Ha pontosan akarunk ragaszkodni az előírt térfogatokhoz, akkor ez sok esetben tört cseppek hozzáadását tenné szükségessé, de erre nincs szükség. Az előírt térfogatokat csak néhány század cm^3 pontossággal kell betartani. A titrálás során ügyeljünk arra, hogy mindig akkor zárjuk el a bűretta csapját, amikor egy csepp éppen lecseppent és nem lóg a következő csepp egy része a kifolyó nyíláson. A jegyzőkönyvbe természetesen a valós fogyást írjuk bele, nem a tervezettet és a számolások során is a valós fogyás értékét használjuk. A szükséges térfogatok hozzáadása után a mágneses keverő segítségével homogenizáljuk a titrált oldatot, de a vezetés leolvasása előtt szüntessük meg a keverést és várjuk meg, míg a folyadék örvénylése megszűnik.

A titráláshoz használt savoldatok koncentrációi nem minden esetben pontosak, ezért a vizsgálandó savtól függően a következőket kell még tenni:

- *Hidrogén-szulfát és aszkorbinsav* esetében a bemérésekből számolható koncentráció pontosnak tekinthető, nincs további teendő.
- A többi savnál a hallgatók számára biztosított kiindulási oldatok pontos koncentrációját meg kell határozni sav-bázis titrálással. A *foszforsavnál* 1 cm^3 -t, a többinél 10 cm^3 -t kell titrálni a rendelkezésre álló $0,01 \text{ M NaOH}$ -oldattal, fenolftalein indikátor mellett. A *foszforsav* ebben a esetben kétértékű savként, a többi egyértékűként fog reagálni.

A gyakorlat végén a használt eszközöket nagyon alaposan megtisztítjuk; az elektródot legalább 5–6-szor átmoszuk desztillált vízzel.

3. A mért adatok értékelése

1. Az oldatkészítés módjától függően, a titráláshoz használt oldat pontos koncentrációját az esetleges hígítás, valamint vagy a tömegmérés, vagy a sav-bázis titrálás eredményéből kiszámítjuk.
2. A mért és a számított adatokat foglaljuk össze a 2. táblázatnak megfelelően. A hiányzó adatokat a következőképpen számítjuk:
 - c_{sav} a gyenge sav analitikai koncentrációja a titrálási pontokban.
 - A mért fajlagos vezetési adatokat a desztillált víz fajlagos vezetésével korrigálni kell:

$$\kappa_{\text{kor}} = \kappa - \kappa_0$$
3. Ábrázoljuk az $1/\Lambda_c - \kappa_{\text{kor}}$ függvényt és határozzuk meg Λ_0 és K_d értékeit és szórásait (lásd Függelék: illesztett paraméterek szórása és szórásterjedés). K_d kiszámításakor körültekintőnek kell lennünk, mert a termodinamikai definiáló egyenletben szereplő standard koncentráció ($c^\ominus = 1 \text{ M}$) miatt minden hosszúsággal kapcsolatos mértékegységet dm-re kell vonatkoztatnunk. Emiatt a 2. táblázatban nem SI egységre (azaz m-re), hanem dm-re vonatkoztatva írtunk fel mindent.

2. táblázat. A mért és a számított adatokat összefoglalása.

$t_{\text{labor}} = \dots^\circ \text{C}$, $c_0 = \dots \text{ M}$, $\kappa_0 = \dots \text{ S dm}^{-1}$

fogyás	c_{sav}	κ	κ_{kor}	Λ_c	$\frac{1}{\Lambda_c}$	$\alpha \left(= \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0} \right)$
$/\text{cm}^3$	$/\text{mol dm}^{-3}$	$/(\text{S dm}^{-1})$	$/(\text{S dm}^{-1})$	$/(\text{S dm}^2 \text{ mol}^{-1})$	$/(\text{S}^{-1} \text{ dm}^{-2} \text{ mol})$	

A kísérleti pontok ábrázolásakor tapasztalhatunk eltérést az egyenestől mind a görbe elején, mind a legnagyobb koncentrációknál. Kis koncentrációnál zavarhatnak a csekélynek tűnő szennyezések is (pl. a beoldódó CO_2 -ből származó HCO_3^-), míg nagy koncentrációknál már jelentős lehet az egyensúlyi állandó változása az ionerősség-változás miatt. Ha ez(eke)t tapasztaljuk, akkor az illesztett egyenest próbáljuk meg a kísérleti pontok középre húzni.

4. Minden titrálási pontban számítsuk ki a disszociációfok (α) aktuális értékét, majd egy ábrán mutassuk be, hogyan függ a disszociációfok a gyenge elektrolit koncentrációjától! A szórásokat ebben a lépésben nem szükséges kiszámítani.
5. Keressünk irodalmi adatot a meghatározott disszociációs állandó értékére és hasonlítsuk össze a két értéket! Adjuk meg az irodalmi adat forrását is!

Megjegyzések:

1. A koduktometriás mérések gondos gyakorlati kivitelezést kívánnak, hiszen a mérést minden, a rendszertől független töltéssel rendelkező részecske zavarja. Emiatt az edények, az oldószer és az oldatok tisztasága még fontosabb, mint általában.

Ellenőrző kérdések

1. Mi a vezetés és a mértékegysége SI alapegységekben kifejezve?
2. Definiálja a fajlagos vezetést és adja meg a mértékegységét!
3. Mi a cellaállandó normál geometriájú vezetési cella esetén?
4. Hogyan értelmezzük a cellaállandót harangelektród esetén?
5. Definiálja a moláris fajlagos vezetést, valamint a végtelen híg moláris fajlagos vezetést, és adja meg mértékegységeiket!
6. Definiálja a disszociációfokot! Mi az összefüggés a disszociációfok és a moláris fajlagos vezetések között?
7. Vezesse le egy gyenge elektrolit disszociációs állandója, valamint oldatának fajlagos és moláris fajlagos vezetése közötti függvénykapcsolatot!
8. Írja fel egy gyenge elektrolit disszociációs állandója, valamint oldatának fajlagos és moláris fajlagos vezetése közötti függvénykapcsolatot, és magyarázza el 3–4 mondatban, hogyan határoz meg a segítségével disszociációs állandót!
9. Négy titrálási pontban kell megmérni az oldat vezetését. A minimális fogyás $0,03 \text{ cm}^3$, a maximális pedig $10,00 \text{ cm}^3$. Mekkora térfogat tartozik a maradék két fogyáshoz, ha a térfogatok négyzetgyökei egyenletesen változnak?
10. Egy $0,01 \text{ M}$ KCl-oldat mért vezetése $1,23 \text{ mS}$ $24,3^\circ\text{C}$ -on. Az oldat fajlagos vezetése $24,0^\circ\text{C}$ -on $0,001386 \text{ S cm}^{-1}$ és $25,0^\circ\text{C}$ -on $0,001413 \text{ S cm}^{-1}$. Mekkora a használt elektród cellaállandója?
11. $100,0 \text{ cm}^3$ vizet titrál $0,0049 \text{ M}$ koncentrációjú aszkorbinsav-oldattal. Mekkora lesz a gyenge sav koncentrációja a titrált oldatban $12,73 \text{ cm}^3$ -es fogyásnál?
12. Egy $0,00017 \text{ M}$ ecetsavoldatban egy $0,87 \text{ cm}^{-1}$ cellaállandójú elektróddal mért vezetés $153 \mu\text{S}$. Ugyanazzal az elektróddal a desztillált víz mért vezetése $5,7 \mu\text{S}$. Mekkora az oldat fajlagos vezetése és moláris fajlagos vezetése?
13. A moláris fajlagos vezetések reciprokát a fajlagos vezetések függvényében ábrázolva, majd egyenest illesztve a meredekség $3580 \text{ S}^{-2} \text{ m}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ -nak, míg a tengelymetszet $0,423 \text{ S}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ -nak adódott. Mekkora a vizsgált gyenge sav disszociációs állandója?