

## 12. gyakorlat

### DISSZOCIÁCIÓS ÁLLANDÓ MEGHATÁROZÁSA VEZETÉS MÉRÉSÉVEL

A gyakorlat célja a Magyar Gyógyszerkönyvben is definiált konduktometriás mérési módszer alkalmazhatóságának gyakorlása.

### 12.1. Bevezetés

Az elektrokémiai kísérleti módszerek egyik nagy csoportja a vezetés (vagy régebbi szóhasználattal vezetőképesség) mérésén alapul. Minden olyan jelenség vizsgálható ezzel a módszerrel, amelyben (legalább részben) töltéssel rendelkező részecskék vesznek részt. Ezen módszerek fontossága miatt pl. az analitikában külön rész, a konduktometria foglalkozik alkalmazásukkal.

#### 12.1.1. Vezetéssel kapcsolatos alapfogalmak

A vezetés (G) a fizikában gyakrabban használt ellenállás (R) reciproka, vagyis definíciója a

$$G = \frac{I}{U} = \frac{1}{R}$$

egyenlettel adható meg, ahol I az áram erőssége és U a feszültség. A vezetés mértékegysége a siemens (S), ami a fentiekből következően az R mértékegységének reciproka:  $S = \Omega^{-1}$ .

Tapasztalat szerint egy ionos oldat vezetése függ az elektród két lemeze közötti távolságtól, a lemezek felületének nagyságától, valamint az ionokat tartalmazó oldat minőségétől és koncentrációjától is. A cella geometriájának hatását az ún. fajlagos vezetőképességgel ( $\chi$ ) vehetjük figyelembe:

$$\chi = G \cdot \frac{\ell}{A} = G \cdot c_A, \quad (12.1)$$

ahol feltételezzük, hogy a konduktometriás elektród két, egymással párhuzamos és azonos felületű (A) fémlemezről áll, valamint a köztük lévő távolság  $\ell$ .<sup>1</sup> A fajlagos vezetőképesség annál nagyobb, minél nagyobb távolság és/vagy minél kisebb felület esetén mérhetjük ugyanazt a vezetés értéket. Nem önmagában  $\ell$  vagy A értéke számít, hanem csak az arányuk, amit cellaállandónak ( $c_A$ ) nevezünk, így a (12.1) egyenlet alapján a fajlagos vezetőképesség definiálható úgy, hogy az egységnyi cella-állandójú elektróddal mérhető vezetés. Speciális esetben lehet  $\ell = 1$  cm és  $A = 1$  cm<sup>2</sup>, a

fajlagos vezetőképesség számértéke természetesen ekkor is egyenlő mért vezetéssel. A fajlagos vezetőképesség SI mértékegysége  $S \cdot m^{-1} = \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ , bár a gyakorlatban sokkal általánosabb az  $S \cdot cm^{-1}$  használata.

Ugyancsak a (12.1) összefüggésből következik, hogy ha egy oldat fajlagos vezetése ismert, akkor a mért vezetésének ismeretében a használt elektród cellaállandója meghatározható. Erre azért van szükség, mert a konduktometriás elektródok sok esetben nem normál geometriával rendelkeznek. Pl., az egyik legelterjedtebb, ún. harangelektrod három, egymástól azonos távolságban lévő gyűrűből áll, ahol a két szélső gyűrű együtt az egyik pólus, míg a középső gyűrű a másik. Ebben az esetben nincs értelme  $\ell$ -nek és A-nak, viszont a cellaállandónak igen. Ez azt mondja meg, hogy a harangelektrodunk ugyanúgy használható, mintha olyan normál geometriájú elektróddal mérnénk, amelynek  $\ell/A$  értéke a harangelektrod cellaállandója.

A mért vezetésből a cellaállandó segítségével számolt fajlagos vezetés már független a használt elektródtól, de még függ az oldat koncentrációjától. Ezt a moláris fajlagos vezetés ( $\Lambda_m$ ) bevezetésével tudjuk kiküszöbölni, amelynek definiáló egyenlete a

$$\Lambda_m = \frac{\chi}{c} \quad (12.2)$$

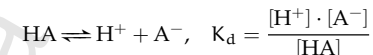
formában adható meg, ahol c az oldott anyag analitikai koncentrációja, és  $\Lambda_m$  SI mértékegysége  $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ . Tapasztalat szerint a  $\Lambda_m$  értéke teljesen disszociáló elektrolitok esetén már független a koncentrációtól,<sup>2</sup> és csak az oldószer, illetve az oldott ionok anyagi minőségére jellemző, állandó érték. Részben disszociáló elektrolitok esetén  $\Lambda_m$  értéke azonban még függ a koncentrációtól, a disszociáció mértékének koncentrációfüggése miatt. Nagyon kis koncentrációjú, ún. végtelen híg oldatokban azonban bármilyen elektrolit disszociációja teljes, ezért bevezetjük a végtelen híg moláris fajlagos vezetés ( $\Lambda_\infty$ , szokás még  $\Lambda_m^\circ$ -val is jelölni) fogalmát:

$$\Lambda_\infty = \lim_{c \rightarrow 0} \Lambda_m.$$

Ez az érték már a disszociáció mértékétől függetlenül csak az oldott anyagra és az oldószerre jellemző.

#### Ostwald-féle hígítási törvény

A vezetés mérését felhasználhatjuk disszociációs állandó meghatározására. Legyen



a disszociációs folyamat<sup>3</sup> egy gyenge savra nézve. Adott  $c = ([A^-] + [HA])$  analitikai

<sup>2</sup>Eltételezve a Kohlrausch-törvényt által leírható, ún. relaxációs és katóforetikus effektusok okozta, híg oldatokban elhanyagolható kicsi függéstől.

<sup>3</sup>A további egyenletek átláthatósága végett ebben a gyakorlatban nem tüntetjük fel a standard koncentrációt ( $c^\circ$ ) az egyensúlyi állandó kifejezésében. Ez egyben azt is jelenti, hogy a végeredményben is mértékegységgel kell az egyensúlyi állandót megadni.

<sup>1</sup>Ezt a továbbiakban normál geometriának nevezzük.

koncentrációján az

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

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

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} \quad (12.3)$$

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

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_\infty}$$

Ezt az összefüggést a (12.3) egyenletbe helyettesítve, majd az egyenletet átrendezve az

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_\infty} + \frac{\Lambda_m}{K_d \cdot \Lambda_\infty^2} \cdot c = \frac{1}{\Lambda_\infty} + \frac{1}{K_d \cdot \Lambda_\infty^2} \cdot \kappa \quad (12.4)$$

összefüggést kapjuk. Eszerint a moláris fajlagos vezetés reciprokát a fajlagos vezetés függvényében ábrázolva egyenest kapunk, amelynek tengelymetszetéből  $\Lambda_\infty$  határozható meg, majd a meredekség és  $\Lambda_\infty$  ismeretében a  $K_d$  disszociációs állandó számolható. A (12.4) összefüggést először Ostwald alkalmazta a XIX. század végén, ezért tiszteletére nevezzük Ostwald-féle összefüggésnek.

A gyakorlat során a feladat egy kijelölt gyenge sav disszociációs állandójának (vagy többértékű savak esetén ezek egyikének) a meghatározása.

## 12.2. 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. A maximális fogyás  $25 \text{ cm}^3$ , 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  $100 \text{ cm}^3$ -es mérőlombikban elkészítjük a 12.1. táblázatban megadott koncentrációjú titráló oldatot kétszer desztillált vízzel (ld. a 2. megjegyzést). A nagy koncentrációkülönbségek miatt a titráló oldat elkészítésének módja nagyban függ a vizsgálandó gyenge savtól:

– *Hidrogén-szulfát* esetén táramleggel bemérjük a  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  só számított tömegét, majd feloldjuk azt és a lombikot jelre töltjük.

**12.1. táblázat.** A vizsgálható savak titráló oldatainak koncentrációi (felső rész), valamint a tervezett fogyások lehetséges sorozatai (alsó rész).

	hidrogén-szulfát	aszorbinsav	foszfor-sav	szalicil-sav	glikol-sav	benzoesav	ecetsav
$c_0/\text{M}$	0,8	0,005	0,2	0,01	0,005	0,004	0,001

- *Aszorbinsav* ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) esetén először egy tízszeres koncentrációjú ( $0,05 \text{ M}$ ) oldatból készítünk pontos beméréssel  $100 \text{ cm}^3$  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  $150 \text{ cm}^3$ -es keskeny, magas főzőpoharat megtisztítunk és kiszárítunk, majd tömegbeméréssel  $100,0 \text{ cm}^3$  desztillált vízzel töltjük fel (a víz sűrűségét a függelék F.5 szakasza alapján számolhatjuk ki). A desztillált vízbe tesszük a tiszta, száraz mágneses keverőbotot, majd a főzőpoharat feltesszük a keverőre. Az előzetesen megtisztított konduktometriás elektródot behelyezzük a desztillált vízbe és megmérjük annak vezetését ( $G_0$ ). Ezután a bürettát kimossuk és feltöltjük a titráló oldattal, majd a buretta kifolyó nyílását a főzőpohár felé, a folyadékszinthez 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  $\text{cm}^3$  pontossággal kell betartani. A titrálás során ügyeljünk arra, hogy mindig akkor zárjuk el a buretta csapját, amikor egy csepp éppen lecseppe és nem lóg a következő csepp egy része a kifolyó nyíláson. A jegyzőkönyvbe természetesen a valós fogyást írjuk bele, nem a tervezett és a számolások során is a valós fogyás értékét használjuk. Ügyeljünk arra, hogy minden titrálási pontban homogenizáljuk a titrálendő oldatot a vezetés leolvasása előtt.

A titrálás után megmérjük a kiadott, ismert koncentrációjú  $\text{KCl}$ -oldat vezetését ( $G_{\text{KCl}}$ ) is a cellaállandó meghatározásához.

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

- *Hidrogén-szulfát* és *aszorbinsav* 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*  $1 \text{ cm}^3$ -t, a többinél  $10 \text{ cm}^3$ -t kell titrálni a rendelkezésre álló  $0,01 \text{ M}$   $\text{NaOH}$ -oldattal, fenoltalein indikátor mellett. A *foszorsav* ebben a esetben kétértékű savként, a többi egyértékűként fog reagálni.

A gyakorlat végén a használt eszközöket nagyon alaposan megtisztítjuk. Bármilyen lerakódást a konduktometriás elektródon 2 M salétromsavval távolítjuk el, majd az elektródot legalább 5–6-szor átmoszuk desztillált vízzel.

### 12.3. A mért adatok értékelése

- Az F.4. táblázatban (F.2. oldal) rendelkezésre álló fajlagos vezetési adatok és a kiadott KCl-oldat mért vezetése alapján kiszámítjuk a cellaállandót a (12.1) egyenlet segítségével. Ha a laboratórium hőmérséklete miatt szükséges, a táblázat fajlagos vezetési adatait interpolálni kell.
- Az oldatkészítés módjától függően, a titráláshoz használt oldat pontos koncentrációját az esetleges hígítás, valamint vagy a tömegmérés, vagy a sav-bázis titrálás eredményéből kiszámítjuk.
- A mért és a számított adatokat foglaljuk össze a

$$t_{\text{labor}} = \dots \text{ } ^\circ\text{C}, c_{\text{KCl}} = \dots \text{ M}, G_{\text{KCl}} = \dots \text{ S}, c_{\text{a}} = \dots \text{ m}^{-1}, c_0 = \dots \text{ M}, G_0 = \dots \text{ S}$$

fogyás	G	G <sub>korrr</sub>	C <sub>sav</sub>	$\kappa$	$\Lambda_m$	$\frac{1}{\Lambda_m}$
/cm <sup>3</sup>	/S	/S	/M	/(S m <sup>-1</sup> )	/(S m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	/(S <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> mol)

táblázatban. A hiányzó adatokat a következőképpen számítjuk:

- A mért vezetési adatokat a desztillált víz vezetésével korrigálni kell, így a harmadik oszlopba a  $G_{\text{korrr}} = G - G_0$  kerül.
  - A negyedik oszlop a gyenge sav analitikai koncentrációját tartalmazza a titrálási pontokban, így értékét a kezdeti térfogat, a fogyás, valamint a titráló oldat koncentrációjának ismeretében egyszerű hígításként lehet számolni.
  - Az ötödik oszlop a (12.1), míg a hatodik oszlop a (12.2) egyenlettel számolható, az utolsó oszlop kiszámítása meg értelemszerű.
- Ábrázoljuk a  $\kappa$  értékeinek függvényében az  $1/\Lambda_m$  értékeit. Illesszünk a kapott pontsorozatra egyenest, majd ennek meredekségéből és tengelymetszetéből a (12.4) egyenlet alapján végeredményként számítsuk ki a  $\Lambda_\infty$  végtelen híg moláris fajlagos vezetést és a  $K_d$  disszociációs állandó értékét, valamint azok szórásait. A kísérleti pontok ábrázolásakor tapasztalhatunk eltérést az egyenestől mind a görbe elején, mind a legnagyobb koncentrációknál. Kis koncentrációnál be-zavarhatnak a kis szennyezések is (pl. a beoldódó CO<sub>2</sub>-ből származó HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 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 közepére húzni.
  - Keressünk irodalmi adatot a meghatározott disszociációs állandó értékére és hasonlítsuk össze a két értéket!

#### Ellenőrző kérdések

- Mi a vezetés és a mértékegysége?

- Definiálja a fajlagos vezetést és adja meg a mértékegységét!
- Mi a cellaállandó normál geometriájú konduktometriás elektród esetén?
- Hogyan értelmezzük a cellaállandót harangelektrod esetén?
- Definiálja a moláris fajlagos vezetést, valamint a végtelen híg moláris fajlagos vezetést, és adja meg mértékegységeiket!
- Definiálja a disszociációfokot! Mi az összefüggés a disszociációfok és a moláris fajlagos vezetések között?
- Vezesse le az Ostwald-féle hígítási törvényt!
- Írja fel az Ostwald-féle hígítási törvényt, és magyarázza el 3–4 mondatban, hogyan határoz meg a segítségével disszociációs állandót!
- Hogyan határozza meg a gyakorlaton a használt elektród cellaállandóját?
- Négy titrálási pontban kell megmérni az oldat vezetését. A minimális fogyás 0,03 cm<sup>3</sup>, a maximális pedig 10,00 cm<sup>3</sup>. Mekkora térfogat tartozik a maradék két fogyáshoz, ha a térfogatok négyzetgyökei egyenletesen változnak?
- Egy 0,01 M KCl-oldat mért vezetése 1,23 mS 24,3 °C-on. Az oldat fajlagos vezetése 24,0 °C-on 0,001386 S cm<sup>-1</sup> és 25,0 °C-on 0,001413 S cm<sup>-1</sup>. Mekkora a használt elektród cellaállandója?
- 100,0 cm<sup>3</sup> vizet titrál 0,0049 M koncentrációjú aszkorbinsav-oldattal. Mekkora lesz a gyenge sav koncentrációja a titrált oldatban 12,73 cm<sup>3</sup>-es fogyásnál?
- Egy 0,00017 M ecetsavoldatban egy 0,87 cm<sup>-1</sup> cellaállandójú elektróddal mért vezetés 153 μS. Ugyanezzel az elektróddal a desztillált víz mért vezetése 5,7 μS. Mekkora az oldat fajlagos vezetése és moláris fajlagos vezetése?
- A moláris fajlagos vezetések reciprokát a fajlagos vezetések függvényében ábrázolva, majd egyenest illesztve a meredekség 35800 S<sup>-2</sup> m<sup>-1</sup> mol-nak, míg a tengelymetszet 42,3 S<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> mol-nak adódott. Mekkora a vizsgált gyenge sav disszociációs állandója?

#### Megjegyzések:

- A számolások során gondosan kell a mértékegységekkel bánni. A nehézséget az okozhatja, hogy a hosszúság mértékegységei m-ben, dm-ben és cm-ben is feltűnnek a gyakorlat során.
- A vezetőképességi mérések nagy gyakorlati gondja az, hogy a mérést minden, a rendszertől független töltéssel rendelkező részecske zavarja. Emiatt az edények és oldatok tisztasága még fontosabb, mint általában. Ha a laboratóriumban kétféle desztillált víz van, akkor csak a tisztábbat (laborzsargonban 2-szer desztilláltat) szabad használni, és az átöblítéseket nem 2–3-szor, hanem 5–6-szor kell megismételni!