

ELEKTROLITOK FAJLAGOS VEZETÉSÉNEK MEGHATÁROZÁSA

Bevezetés

Az elektroanalitikai módszerek gyűjtőnéven azokat az analitikai eljárásokat foglaljuk össze, amelyekben az anyag minőségi vagy mennyiségi meghatározása az elektrolitokban való áramvezetés jelenségein, valamint a fémes vezetők és az elektrolitok fázishatárán lejátszódó jelenségeken alapulnak.

Ilyen elektroanalitikai eljárás a konduktometria, ami az elektrolitok vezetésével, annak mérésével foglalkozik. Szintén gyakran alkalmazott elektroanalitikai módszer a potenciometria, ami az elsőrendű vezetők és az elektrolitok határfelületén kialakuló potenciál mérésén alapszik.

Elektromos alapfogalmak, elektromos alapmennyiségek

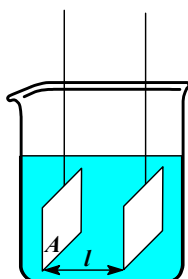
Elektromos áramnak nevezzük a szabad mozgásra képes, töltéssel rendelkező részecskék elektromos erőtér hatására bekövetkező rendezett mozgását. Az elektromosan vezető anyagokat alapvetően két nagy csoportba foglaljuk, attól függően, hogy mi az a részecske, ami a töltést hordozza.

	Elsőfajú vezetők	Másodfajú vezetők
Potenciálkülönbség hatására elmozduló részecske:	Szabad mozgásra képes elektronok.	Szabad mozgásra képes pozitív és negatív ionok.
Az elektromos áram okoz-e kémiai változást a vezetőben, vagy annak felületén?	Az elektromos áram kémiai változást nem okoz sem a vezető belsejében, sem a felületén.	Az elektromos áram a vezető belsejében kémiai változást nem okoz. A határfelületen, ahol érintkezik az elsőfajú vezetővel, kémiai változás jön létre.
Legfontosabb jellemző neve: jele: mértékegysége:	Ellenállás R ohm, Ω	Vezetés G siemens, S

A elektromos vezetést (szakkifejezéssel konduktancia) a régebbi szakirodalomban vezetőképességnek nevezték. De ha az elektromos ellenállást nem mondjuk „ellenálló-képességnek”, akkor a vele összefüggésben lévő, reciproknak fogalmat miért mondjuk „képességnek”? Miért vezetőképesség, és nem egyszerűen az „ellenállás” mintájára csak „vezetés”? A mai helyes szóhasználat az elektromos vezetés, de tudjunk róla, hogy a szakirodalomban gyakran olvasható vezetőképesség ugyanazt jelenti.

A vezetők elektromos jellemzése

Míg az ellenállást elsősorban az elsőfajú vezetők esetén használjuk, addig a másodfajú vezetők elektromos vezetését az ellenállás reciprokéval, az elektromos vezetéssel (G) jellemezzük:



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

ahol G : a vezető elektromos vezetése [$S = 1/\Omega$]

R : a vezető ellenállása [Ω]

A : a vezető keresztmetszete (elektrod felülete) [m^2]

l : a vezető hossza (az elektródok távolsága) [m]

κ : a fajlagos vezetés

Az elektromos vezetés (a továbbiakban vezetés) mértékegysége az ellenállás mértékegységének a reciproka, a siemens, jele: S. $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$. A fajlagos ellenállás mértékegysége a vezetés képletének átrendezéséből következik:

$$\kappa = \frac{G \cdot l}{A}, \text{ mértékegysége: } \frac{\text{S} \cdot \text{m}}{\text{m}^2} = \frac{\text{S}}{\text{m}}$$

Az elektrolitok fajlagos vezetése az anyagi minőségen kívül elsősorban a hőmérséklettől és a koncentrációtól függ.

Ha a vezetés $G = \kappa \frac{A}{l}$ képletét tanulmányozzuk, láthatjuk, hogy a vezetés az elektrolitba merülő elektródok geometriai méretétől függ. Az első ábrán az oldatba két szabályos, négyzet alakú elektród merül. Vonjuk össze az elektródtávolság és a felület hányadosát egy közös jellemzőbe! Legyen $C = \frac{l}{A}$. Ekkor $G = \frac{\kappa}{C}$, ahol C (elvileg) a geometriai méretből számolható, és cellaállandónak nevezünk. A cellaállandó mértékegysége m^{-1} .

Így tehát, ha ismerjük a geometriai méreteket, akár ki is tudjuk számítani az adott elektród cellaállandóját.

A gyakorlatban használatos elektródok geometriája és elrendezése azonban nem így néz ki, az elektród nem szabályos alakú, és a cellaállandót nem tudjuk számítással meghatározni. A megoldás az, hogy a mérőelektródot ismert vezetőségű oldattal kalibrálni kell. Nem az a gond, hogy az elektród alakja olyan, hogy nem számolható ki egyszerűen a felülete, hanem az elektród ún. platinázott platina, más kifejezéssel élve platinakorommal bevont platina. Ez azt jelenti, hogy az elektród igen apró szemcséjű, kolloid méretű platínával bevont felületű. Ettől a kolloid eloszlású platínától lesz az elektród felülete a platina ezüstös csillogása helyett fekete. Ez jelentősen megnövelni az elektród felületét és teszi érzékenyebbé a mérést. Az így kialakított felületet pedig csak bonyolult módon lehet megmérni, de hiába is mérnénk meg, az elektród felülete az elhasználódása során változhat.

Az elektromos vezetés mérése

A gyakorlatban használatos készülékek az oldatba merülő konduktometriás mérőcella elektródjai közti folyadék ellenállását mérik.

Egy erre a célra speciálisan kialakított elektród merül a mérendő oldatba, amit a vezetés kijelzésére alkalmas műszerhez csatlakoztatunk. A műszer neve a konduktométer, ami az elektromos vezetés latin nevéből származik. Az elektród platinakorommal bevont platina, amelyet árnyékolt kábellel kell a konduktométerhez csatlakoztatni.

Az elektród kalibrálása

A kalibrálás annyit jelent, hogy a műszerhez csatlakoztatott elektródot ismert vezetőségű elektrolitba mártjuk.

KCl-oldat fajlagos vezetése különböző hőmérsékleteken:

Hőmérséklet (°C)	0,01 mol/dm ³	0,1 mol/dm ³	Hőmérséklet (°C)	0,01 mol/dm ³	0,1 mol/dm ³
	KCl-oldat			KCl-oldat	
	κ (S/m)			κ (S/m)	
17	0,1196	1,094	24	0,1386	1,264
18	0,1225	1,119	25	0,1413	1,288
19	0,1251	1,143	26	0,1441	1,313
20	0,1278	1,167	27	0,1468	1,337
21	0,1305	1,191	28	0,1496	1,362
22	0,1332	1,215	29	0,1524	1,387
23	0,1359	1,239	30	0,1552	1,412

Ha az elektródot az ismert fajlagos vezetőségű oldatba merítjük, és megmérjük a vezetést, akkor abból meghatározhatjuk az elektród cellaállandóját. Merítsük pl. az elektródot 0,010 mol/dm³ koncentrációjú KCl-oldatba. Legyen az oldat hőmérséklete a mérés közben 24 °C. A táblázatból kiolvasható a referenciaoldat fajlagos vezetése: 0,1386 S/m.

A $G = \frac{\kappa}{C}$ összefüggés alapján a cellaállandó számítása a $C = \frac{\kappa}{G}$ képlettel történik. A fajlagos vezetést már ismerjük, meg kell mérni az ismert koncentrációjú referenciaoldat vezetését. Ennek ismeretében kiszámítható az elektród cellaállandója.

Egy elektród cellaállandóját érdemes feljegyezni, mert csak lassan változik, értéke hosszú ideig használható.

A további mérés kivitelezése és fajlagos vezetés számítása a cellaállandó ismeretében már egyszerű. Ha egy ismeretlen oldat vezetését a konduktométerrel megmérjük, akkor az oldat fajlagos vezetése a $G = \frac{\kappa}{C}$ képlet átrendezésével nyert $\kappa = G \cdot C$ kifejezéssel számítható.

A meghatározás menete

Az előzőekből látható, hogy a hőmérsékletnek fontos szerepe van. Fontos, hogy az ismeretlen oldat fajlagos vezetését ugyanolyan hőmérsékleten végezzük, mint a cellaállandó meghatározását. A hőmérsékletek azonos értékét legegyszerűbben úgy tudjuk biztosítani, hogy a referenciaoldatot és valamennyi mérendő oldatot egymás mellett a laboratóriumban hagyjuk állni kb. 15 percig. Ennyi idő alatt azonos lesz minden mérendő oldat hőmérséklete. A hőmérséklet 17-30 °C között legyen, mert erre a hőmérsékletintervallumra vannak adataink.

Hitelesítő KCl-oldat készítése

Mérjen be 0,1 mg pontossággal 7,455 g analitikai tisztaságú KCl-ot, majd mossa át egy 1000 cm³-es mérőlombikba!

Cellaállandó meghatározása

Merítsük a lemosott és a referenciaoldattal leöblített elektródot a referenciaoldatba! Figyeljük arra, hogy az elektródban vagy annak felületén ne maradjanak légbuborékok! Néhány másodperc múlva leolvashatjuk a műszerről az oldat vezetését.

Jegyezzük fel a mérés hőmérsékletét is!

Különböző elektrolit vezetőségének meghatározása

A mérés a cellaállandó mérésénél leírttal azonos módon történik azzal a különbséggel, hogy a referenciaoldat helyett a mérendő oldatot használjuk.

Most se feledkezzünk el az elektród a mérendő oldattal történő leöblítéséről! Jegyezzük fel a mérés hőmérsékletét is!

Mérendő oldatok

- Ismeretlen összetételű oldat fajlagos vezetőségének meghatározása.
- Ioncserélt víz és csapvíz összehasonlítása.

Megjegyzés: A meghatározás során törekedni kell arra, hogy a KCl referenciaoldat koncentrációja a mérési hibahatáron belül pontosan 0,100 mol/dm³ legyen, mert erre a koncentrációra vannak hitelesítő adataink. Ha a hitelesítéshez 0,010 mol/dm³ koncentrációjú KCl-oldat kell, akkor azt a 0,100 mol/dm³ koncentrációjú oldat pontos hígításával készítjük el.