

A pH potenciometrikus mérése

A kémiai tisztában a víz kis mértékben disszociál, ezért a vízben disszociációs egyensúly áll fenn:



Az egyensúlyt a disszociációs állandó jellemzi:

$$K_d = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Mivel a nevező állandó, ezért azt „beolvaszthatjuk” a bal oldali disszociációs állandóba. Így a bal oldalon a $K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$ kifejezés kapjuk, ami szintén állandó, hiszen két állandó szorzatából kaptuk. Ezt az állandót a víz ionszorzatának nevezzük:

$$K_v = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

A víz ionszorzata 22 °C hőmérsékleten éppen $10^{-14} \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right)^2$. A tiszta vízben az oxóniumionok és a hidroxidionok száma, ebből adódóan a koncentrációja megegyezik:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3.$$

Ez nagyon kis szám, ezért célszerűbb egy könnyebben kezelhető adattá alakítani. Ezért vezették be az oxóniumion koncentrációja helyett a pH-t.

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

A pH az oxóniumionok koncentrációjának tízes alapú logaritmus, szorozva -1-gyel.

Miért pont pH? A „H” a hidrogénionra utal, hiszen az oxóniumion (H_3O^+) helyett régebben mindig az egyszerűbb H^+ , azaz hidrogénion jelölést használták. A teljes rövidítés a latin „pondus Hydrogenii” azaz „hidrogénsúly” kifejezésből származik.

A potenciometrikus pH meghatározásának alapjai

A pH közelítő meghatározását minden savbázis titrálásnál elvégezzük. Hiszen minden titráláshoz olyan indikátort kell választani, ami az adott reakció egyenértékpontjának megfelelő pH-nál vált szint. Pl. ecetsavat nátrium-hidroxiddal titrálunk, lúgos közegben szint váltó fenolftaleint kell használni, mert az egyenértékpontban keletkező nátrium-acetát lúgosan hidrolizál. Hasonlóan közelítő pH-mérésre adnak lehetőséget a pH-papírok, amelyek különböző indikátorokkal vannak átítatva, és a mellékelt színskála segíti a pH megállapítását. Azonban sok esetben ennél pontosabb mérésre van szükség.

Az elektrokémiai pH-mérés

A pH pontos mérését elektrokémiai módszerrel tudjuk elvégezni. A mérendő oldatba két elektródot merítünk, és mérjük a köztük kialakuló feszültséget.

*Minden olyan elektroanalitikai módszert, amikor az elektródokon kialakuló potenciálkülönbséget (feszültségkülönbséget) mérjük, **potenciometriának** nevezzük.*

A referenciaelektród

A két elektród közül az egyik stabil, állandó feszültséggel (elektródpotenciállal) kell, hogy rendelkezzen. Ez lesz az a fix pont, amihez viszonyítjuk a másik elektród feszültségét.

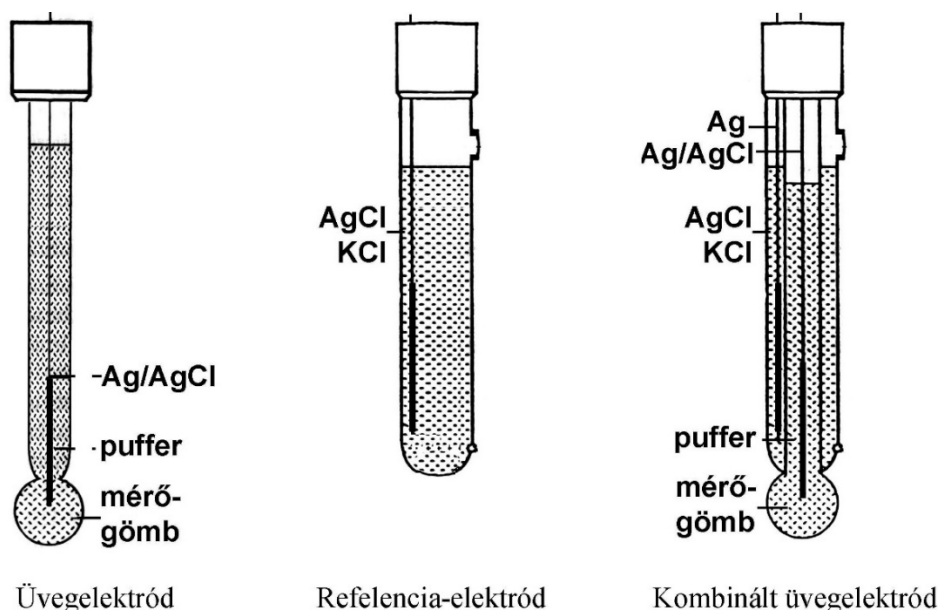
A másik egy olyan elektród, amelynek elektródpotenciálja az oldatban lévő hidrogénion-koncentrációtól függ. Ez a *mérő-* vagy *indikátorelektrod*.

Az indikátorelektrod

A pH-méréshez használt indikátorelektrod lényegét tekintve egy speciális üvegből készült membránelektrod, általában gömb alakú, melynek külső felülete a mérendő oldattal, a belső felülete pedig egy pufferoldattal érintkezik. Az elektromos feszültséget egy ezüst-kloriddal bevont ezüstsál vezeti ki. A membrán felületén kialakuló elektródpotenciál a pH-val lineárisan változik:

$$E = \text{konstans} - 0,0591 \text{ pH}$$

A két elektródot (mérő- és összehasonlító elektród) többnyire összeépítik, és így jön létre a **kombinált üvegelektrod**.



A mérést a pH-mérő készülékkel végezzük. Ez lényegében egy nagyérzékenységű feszültségmérő, amely a mérő- és összehasonlító (referencia-) elektród közötti feszültséget méri. A készülék kijelzőjén a feszültséggel összefüggésben közvetlenül a pH-t lehet leolvasni.

Kalibráció

A pontos méréshez a készüléket és a hozzá kapcsolt elektródot hitelesíteni kell. Ez két (vagy több) ismert pH-jú pufferoldat használatával történik.

Elektródok használata

Az üvegelektrodok helyes működéséhez a elektród membránrészének duzzadt állapotban kell lenni. Az üvegelektrod (és természetesen a kombinált üvegelektrod) érzékelő gömbjét **állandóan**, tehát használaton kívül is, **ioncserélt vízben kell tartani**. Kerülni kell az elektród kiszáradását! Ha ez mégis megtörténne, azaz az elektród hosszabb ideig levegőn, száraz állapotban marad, akkor áztassuk az elektródot 0,1 mol/dm³ koncentrációjú sósavoldatba egy napig, majd még egy napig állítsuk ioncserélt vízbe!

A használat előtt mindig **ellenőrizni kell az elektródon belül a folyadékszintet**. A referenciaelektrod és a kombinált üvegelektrod felső részén egy kisméretű gumidugóval lezárt nyílás van. Szükség esetén ezen keresztül ezüst-kloriddal telített KCl-oldatot kell tölteni.

Az üvegelektrod **törékeny**, védeni kell a mechanikai sérülésektől.

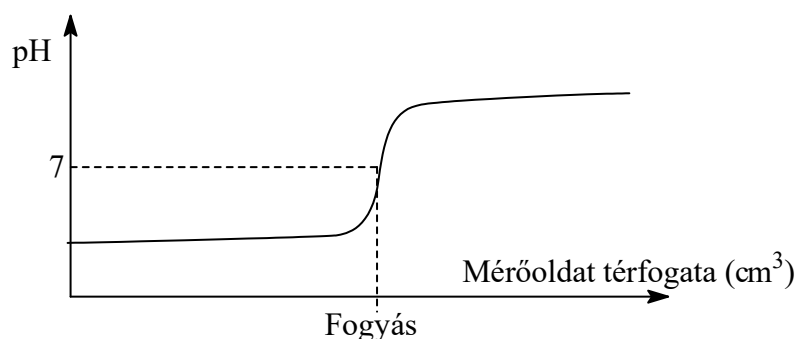
A pH-mérés menete

Bekapcsoljuk a pH-mérő készüléket. Ismert pH-jú pufferoldatok segítségével kalibráljuk az üvegelektódot és a pH-mérő műszert. Ezt követően az elektódot ioncserélt vízzel öblítjük le, papírvattával itassuk le az érzékelő gömbön maradt egy csepp vizet is!

Kalibrálás után a készülék azonnal mérésre kész állapotban van. Merítjük a vizsgálandó oldatba az elektódot! Várjuk meg, amíg a kijelzőn stabilizálódik a pH, majd olvassuk le a mért értéket!

A mérés befejezése után az elektódot ioncserélt vízzel lemossuk és ioncserélt vízbe merítve (vagy az ioncserélt vízzel töltött védősapkát visszatéve) tároljuk.

A potenciometrikus pH-mérés egyik alkalmazása a **sav-bázis titrálások potenciometrikus végpontjelzése** (potenciometrikus titrálás). Ez a klasszikus titrálásoktól csak annyiban különbözik, hogy a végpont meghatározása nem színváltós indikátorral történik, hanem a pH mérésével. A titrálás közben folyamatosan követjük a közeg pH-ját. Az egyenértékpont ott van, ahol a leggyorsabban változik a pH.

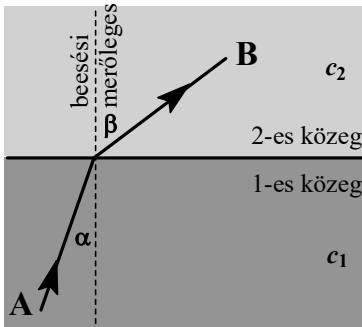


Az ábrán egy erős sav erős bázissal való titrálási görbéje látható. Így akár színes oldatok is titrálhatók.

A törésmutató mérése

A fény, ha optikailag ritkább közegből optikailag sűrűbb közegbe lép, (vagy fordítva) irányát megváltoztatja, azaz a fény megtörik. Ennek oka, hogy a fény a különböző közegekben eltérő sebességgel halad.

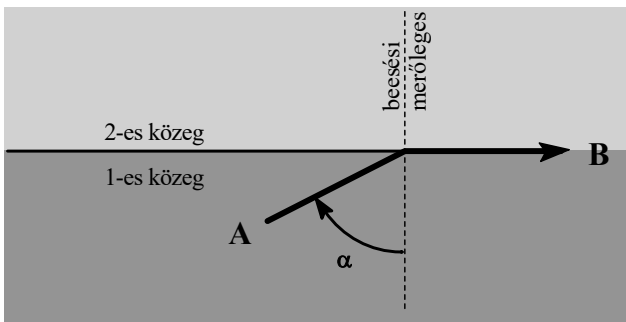
Legnagyobb a vákuumban mért fénysebesség. Vízen, levegőben, üvegben vagy bármilyen más, a fény számára átlátszó közegben ettől kisebb. A fény két pont között nem a legrövidebb úton halad, hanem olyan utat fut be, amelyhez a legrövidebb idő szükséges. (Ez a Fermat-elv.) Ez csak úgy lehetséges, ha olyan közeghez ér, amelyben lassabban halad, a beesési merőleges felé törik.



Az „optikailag sűrűbb” 1-es közegben a fény lassabban halad, mint az „optikailag ritkább” 2-es közegben ($c_1 < c_2$), a B pontból kiinduló fénysugár a közeg határához érve a beesési merőleges irányába törik. A **beesési merőlegeshez viszonyított szögek szinuszaik arányát törésmutatóknak nevezük:**

$$n_{21} = \frac{\sin \beta}{\sin \alpha}$$

A törésmutató **függ** az anyagi minőségtől, a fény hullámhosszától és a hőmérséklettől, oldatok esetén az oldat koncentrációjától.



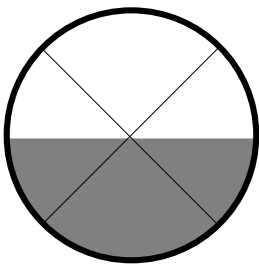
A törésmutató mérésekor azt a szöget kell beállítani, amikor az A pontból kiinduló fénysugár úgy törik meg, hogy az a két közeg határfelületén halad tovább, azaz a beesési merőlegeshez mért szög éppen 90° . Ekkor:

$$n_{21} = \frac{\sin 90^\circ}{\sin \alpha} = \frac{1}{\sin \alpha}$$

Ez egyben azt is jelenti, hogy a törésmutató meghatározásához elegendő egyetlen szöget mérni.

A törésmutató méréséhez napfényt, vagy bármilyen szokásos lámpát használunk. Az ilyen fényforrás fénye összetett, sokszínű hullámhosszú fény sugarból áll.

Az ebből adódó fénytöréstartásokat egy prizmarendszer egyenlíti ki. A rosszul beállított törésmutató műszer látómezőjében szivárványszínű fényt látunk. Addig kell a prizmarendszert állítani, míg fehér-szürke árnyalatot látunk.



A helyesen beállított refraktométeren egy világos és egy sötétszürke mező látható. Ezt kell a hajszálkereszthez, vagy más formájú jelhez igazítani.

A refraktométer skáláján már nem szöget kell leolvasni, hanem a hozzá tartozó kiszámított törésmutató értékét.

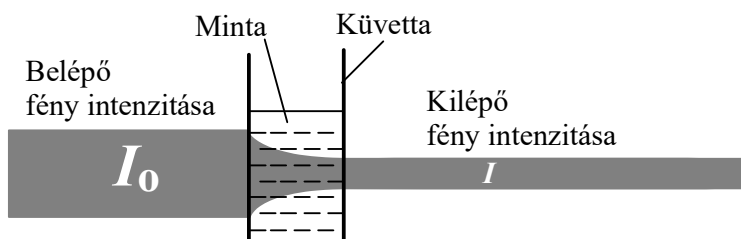
Egyes speciális refraktométerek egyedi beosztása az mérendő oldat olyan tulajdonságának leolvasását teszik lehetővé, amely összefüggésben van az oldat törésmutatójával. Pl. gépkocsik fagyálló folyadékának törésmutatója az glikol-víz aránytól függ, ez pedig meghatározza a fagyáspontot. Az ilyen refraktométer skáláján közvetlenül fagyáspontot lehet leolvasni.

Mivel a törésmutató függ az anyagi minőségtől, ezért anyagok azonosítására, tisztaságának ellenőrzésére használható.

Fotometria

A fotometria alapjai

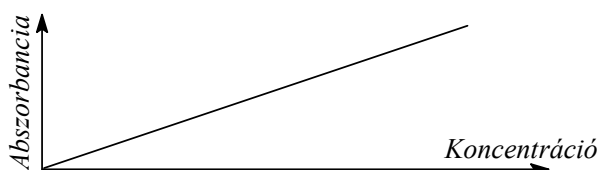
A fotometria a fény és az anyagi rendszerek közti kölcsönhatáson alapszik. Ha a fény áthalad egy oldaton, az elnyeli a fény egy részét. A fényelnyelés mértékét az **abszorbanciával** jellemezzük. Az alábbi ábrán a mintába belépő fény intenzitása (I_0) a mintán áthaladva csökken. A kilépő fény intenzitása kisebb lesz (I), mert a fény egy része elnyelődik:



Abszorbancia: a küvettaiba belépő és a küvettaból kilépő fényintenzitások hányadosának tízes alapú logaritmus: $A = \lg \frac{I_0}{I}$

Az abszorbancia mérése előtt a fotométert egy adott hullámhosszra kell beállítani, majd az oldószert tartalmazó küvettaival nullázni kell a műszert.

Az abszorbanciát a Lambert – Beer törvény írja le: $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$, ahol l a fényút hossza, ε konstans, c pedig az oldat koncentrációja. Eszerint az abszorbancia a mintában lévő, a fényelnyelő anyag koncentrációjától függ, azzal egyenesen arányos:



Ha ismerjük ezt a függvényt, akkor megmérve az oldat abszorbanciáját, a grafikonról leolvashatjuk a minta koncentrációját.

Mivel a kalibrációs egyenes meredekségét, tengelymetszetét általában nem ismerjük, ezért azt egy oldatsorozat ismert koncentrációjú tagjaival meghatározzuk. Ez azt jelenti, hogy készítünk 3–10 ismert koncentrációjú oldatot, mindegyiknek megmérjük az abszorbanciáját, és a kapott adatokat grafikusán ábrázolva elkészítjük a kalibrációs diagramot. A mérési pontok közé egyenest illesztünk. Ezt pl. Excel táblázatkezelő programmal lehet elvégezni. Az egyenes egyenlete segítségével kiszámíthatjuk az ismeretlen oldat megmért abszorbanciájából annak koncentrációját.

Az elektromos vezetés mérése

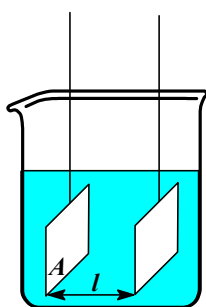
Elektromos alapfogalmak, elektromos alammennyiségek

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:	Ellenállás	Vezetés
jele:	R	G
mértékegysége:	ohm, Ω	siemens, S

A vezetők elektromos jellemzése

Míg az ellenállást elsősorban az elsőfajú vezetők esetén használjuk, addig a másodfajú vezetők elektromos vezetését az ellenállás reciprokával, 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 (elektród 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. A fajlagos ellenállás mértékegysége a vezetés képletének átrendezéséből következik:

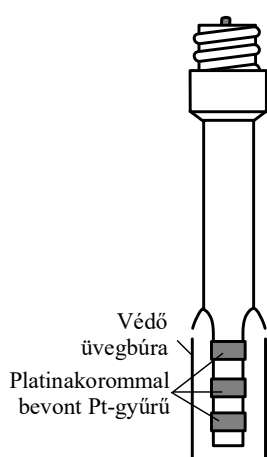
$$\kappa = \frac{G \cdot l}{A}, \text{ mértékegysége: } \frac{S \cdot m}{m^2} = \frac{S}{m}$$

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

Ha a vezeték $G = \kappa \frac{A}{l}$ képletét tanulmányozzuk, láthatjuk, hogy a vezeték 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 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 vezetékű oldattal kalibrálni kell.



A harangelektrod

Az elektromos vezeték 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 vezeték kijelzésére alkalmas műszerhez csatlakoztatunk. A műszer neve a konduktométer, ami az elektromos vezeték 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 vezetékű elektrolitba mártjuk. Ez jellemzően KCl ismert koncentrációjú oldata, melynek ismerjük a mérés hőmérsékletén a vezetékét.

Pl. Mérítsük pl. az elektródot $0,010 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú KCl-oldatba. Az oldat hőmérséklete a mérés közben $24 \text{ }^\circ\text{C}$. Ekkor a referenciaoldat fajlagos vezetése: $0,1386 \text{ S/m}$. (Ez táblázatokból olvasható ki.)

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 vezetékét. Ennek ismeretében kiszámítható az elektród cellaállandója.

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