

## Elektrolitok elektromos vezetőképessége

Az anyagokat elektromos vezetőségük alapján két nagy csoportba osztjuk:

- vezetők és
- szigetelők.

A **vezetőkben** töltéssel bíró részecskék vannak (elektronok vagy ionok), amelyek elmozdulása már kis elektromos térerősség hatására bekövetkezik.

A vezetők lehetnek:

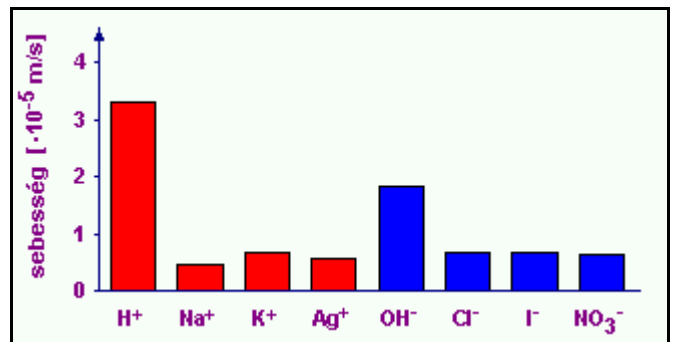
- **elektronvezetők** (elsőfajú vezetők) - jellegzetes képviselőik a fémek,
- **ionvezetők** (másodfajú vezetők) - ide tartoznak az **elektrolitok** (erős és gyenge elektrolitok).

A **szigetelők** olyan anyagok, amelyekben mozgékony, szabad töltések nincsenek (nem ionos szilárd anyagok és oldataik, nem elektrolitok), ennek következtében az elektromos áramot nem vezetik.

Az **elektrolitokban** (ionvegyületek olvadékaiban vagy oldataiban) az elektromos áramot a könnyen elmozduló ionok vezetik. Az elektrolitokban lényegesen nagyobb méretű részecskék mozognak el, mint az elektronvezetőkben, ennek következtében elektromos vezetőségük általában lényegesen kisebb (mS/cm - S/cm), mint a fémeké ( $10^4$ - $10^6$  S/cm). Az ionvezetők elektromos vezetése a hőmérséklet emelésével növekszik (ellentétben a fémekkel).

**Az elektrolitok elektromos vezetése** az oldószer és a benne oldott, disszociált savak, bázisok, sók ionjainak elektromos vezetőségéből tevődik össze. Az oldószer (pl. víz) vezetése az oldatban lévő egyéb ionokéhoz képest rendszerint elhanyagolhatóan kicsi.

Az elektromos vezetőképesség tulajdonképpen az ionok elektromos tér hatására történő mozgására vezethető vissza. **Az oldatok vezetőképessége tehát az oldatban levő ionok töltésétől, koncentrációjától és mozgékonyaságától (azaz vándorlási sebességétől) egyaránt függ.** Az ionok vándorlási sebessége az anyagi minőségen kívül függ a **hőmérséklettől és az elektródok közötti potenciálkülönbségtől**. Ha az ionok vándorlási sebességét össze akarjuk hasonlítani, azonos hőmérsékletre és azonos potenciálkülönbségre kell vonatkoztatni.



A hidrogén-ion (oxónium-ion) és a hidroxid-ion mozgékonyasága a többi ionhoz viszonyítva lényegesen nagyobb. A többi ion esetében a mozgékonyaság nagyságrenden belül megegyezik. Ez azt jelenti, hogy az elektrolitok vizes oldatában nem a csupasz ionok, hanem a hidratburokkal körülvett ionok mozognak el.

Az elektrolit-oldatok vezetőképességének - **konduktivitásának** - **mérése** az oldat ellenállásának meghatározásán alapszik. Az elektrolit áramvezetését a fajlagos vezetőképességgel ( $\kappa$  - kappa), illetve a moláris fajlagos vezetőképességgel ( $\Lambda$  - lamda) jellemezzük.

A **fajlagos vezetőképességet** ( $\kappa$ ) az egymástól 1 cm-re levő, 1 cm<sup>2</sup> felületű elektródok közötti oldat ellenállásának (a fajlagos ellenállásnak) reciprokával definiáljuk:

$$\frac{1}{\rho} = \kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{A} \quad [\text{S cm}^{-1}]$$

ahol R az elektrolit ellenállása (meghatározását indifferens, platina elektródok között végezzük).

Az azonos felületű (A) elektródok jól rögzítve, gyakran egy üvegcső belső felületébe építve, egymástól állandó távolságra ( $\ell$ ) helyezkednek el. Ezek értékeinek meghatározása bonyolult,

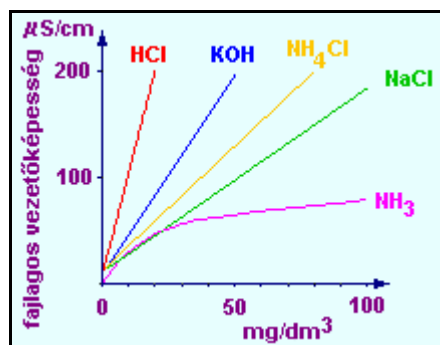
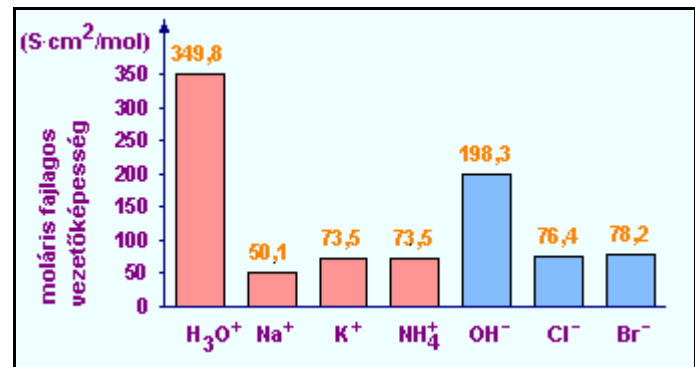
viszont adott konduktometriás elektród esetén az  $\ell/A$  hányados értéke állandó. Így különböző oldatok vezetőképességének összehasonlítására alkalmas adatot kapunk a  $C = \ell/A$  érték - a **cellaállandó** - ismerete nélkül is.

A kémiai gyakorlatban a **moláris fajlagos vezetőképesség** is elterjedt, melynek értékét a fajlagos vezetőképesség és a koncentráció ( $c$ ) hányadosaként kapjuk (mértékegysége:  $S \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$ ).

$$\Lambda = \kappa / c \quad [\text{mS/cm}] / [\text{mmol/cm}^3]$$

Az egyes elektrolitok moláris fajlagos vezetőképessége a koncentráció csökkentésével egy határértékhez közeledik. A végtelen hígításhoz ( $c = 0$ ) tartó  $\Lambda_\infty$  értékek vizsgálatakor kitűnik, hogy az oxónium-ion és a hidroxid-ion értéke kimagaslik a többi ion értéke közül. Ennek magyarázata, hogy az oxónium- és a hidroxidion alapvetően más mechanizmus szerint vezeti az elektromos áramot. Míg a többi ion esetében helyváltoztatás történik a megfelelő elektród felé (**hidromechanikai vezetési mechanizmus**), addig az oxónium- és a hidroxidion esetén hidrogén-ion átadás (**protonvezetés**) történik.

A végtelen hígításhoz tartozó moláris fajlagos vezetőképesség a teljesen disszociált formában jelenlévő elektrolitra jellemző adat, amelynek segítségével meg lehet határozni az elektrolitos disszociáció fokát a nagyobb koncentrációknál, illetve abból a disszociáció állandót. A **disszociáció fokát** a  $\alpha = \Lambda/\Lambda_\infty$  hányadossal definiáljuk.

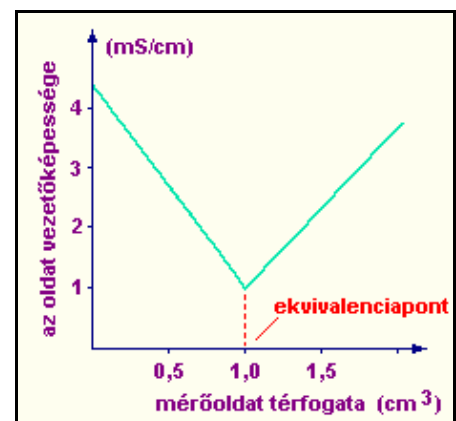


Az elektromos vezetőképesség mérése **közvetlen koncentráció meghatározásra** is alkalmas, ha egyszerű rendszerek vizsgálatára, híg oldatok mérésére használjuk és ismerjük a vezetőképesség - koncentráció összefüggést. Ekkor a cellaállandó meghatározása is szükséges, amit ismert fajlagos vezetőképességű oldatok mérése tesz lehetővé.

Gyakrabban alkalmazzuk a **konduktometriás titrálást**. Ebben az esetben nem szükséges a cellaállandó ismerete, mert a **vezetőképesség változását követjük nyomon a vizsgálatok során**.

Az oldat vezetőképesség-változását mérjük a mérőoldat hozzáadásának függvényében. Minden olyan esetben használható, amikor a reakció folyamán **az oldatban levő ionok minősége, illetve koncentrációja változik**.

A titrálási görbe akkor értékelhető, ha **az egyenértékpont előtti és utáni szakasza egymással szöveget zár be**. A görbék alakja attól függ, hogy mekkora a titrálási folyamatban résztvevő ionok relatív mozgékonyasága. A vezetőképességi titrálás **végpontját** megkapjuk, ha a mérőoldat térfogatának függvényében ábrázoljuk az oldat vezetőképességét, és meghatározzuk az ekvivalencia pont előtti, valamint az ekvivalencia pont utáni értékeket összekötő **két egyenes metszéspontját**.



### Konduktometriás mérési módszer

Az elektrolitok vezetőképességének meghatározását **konduktométerrel** végezzük. A készülék **működése az oldat ellenállásának mérésén alapszik**. A közvetlenül vezetőképességet kijelző

műszerek kis frekvenciás, váltakozó áramú mérőberendezések, mivel az egyenáram hatására elektrokémiai folyamatok mehetnek végbe és az elektródok polarizálódnak.

A kijelzés megoldása analóg (skálás-mutatós), vagy digitális lehet. A készülékek általában rövid „melegedési idő” után használhatók. A nagyon különböző vezetőképességek pontos meghatározását a megfelelő *méréstartomány* kiválasztásával, illetve beállításával érhetjük el. A mérés megkezdésekor, illetve méréshatár átváltáskor az analóg műszert kalibrálni kell a *végkitérés beállításával*. A digitális kijelzésű készülékeknél nincs ilyen igény.

*Az egyes készüléktípusok eltérő kezelése miatt a műszerkönyvük ad pontos információt a helyes használatukról.*

A vezetőképesség meghatározását általában oldatba meríthető, ún. harang-elektróddal, illetve átfolyásos rendszerű elektród alkalmazásával végezzük. Ezekben a platina vagy egymással szembenálló lemezként van rögzítve, vagy gyűrűs elrendezésű. **Ügyeljünk arra, hogy a vizsgálandó oldatunk az elektród belsejét buborékmentesen megtöltse!**

A konduktometriás elektródok előkészítést nem igényelnek és szárazon tárolhatók. A mérések pontossága érdekében az egyes oldatok vizsgálata között *alapos desztillált vizes öblítést kell alkalmazni!* A platina lemezeket védeni kell a mechanikai sérüléstől, ezért kerüljük el a durva papírral való törlésüket!