



Versuch PC A E3

Ladungstransport in Elektrolytlösungen**Aufgabenstellung**

Bestimmung der Zellkonstanten C einer Leitfähigkeitsmeßzelle

Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit κ als Funktion der Konzentration und der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung Λ_0 für Lösungen von HCl, NaCl, CH₃COOH und CH₃COONa

Berechnung des Dissoziationsgrades α für Essigsäure als Funktion der Konzentration, Berechnung der Dissoziationskonstanten K_c

Bestimmung der Sättigungskonzentration einer CaSO₄-Lösung aus Leitfähigkeitsmessungen

Grundlagen

Salze, Säuren und Laugen (Elektrolyte) zerfallen in geeigneten Lösungsmitteln in solvatisierte Ionen, die als bewegliche Ladungsträger die ionische Leitfähigkeit L der Lösung bewirken. Die zwischen zwei Elektroden von je $A = 1 \text{ cm}^2$ Fläche in $d = 1 \text{ cm}$ Abstand gemessene spezifische Leitfähigkeit κ (deren Kehrwert der spezifische Widerstand ρ ist) einer solchen Lösung hängt von zahlreichen experimentellen Bedingungen und Stoffeigenschaften ab; zum Vergleich verschiedener Elektrolyte geht man von der spezifischen Leitfähigkeit:

$$\kappa = L \cdot d / A$$

zur molaren Leitfähigkeit Λ_{mol} über, zu deren Berechnung κ durch c dividiert wird. Dividiert man schließlich durch die Zahl der Ionenladungen z , so erhält man die Äquivalentleitfähigkeit Λ_{eq} .

Da die Leitfähigkeitsmeßzelle meist nicht exakt die oben genannten mechanischen Dimensionen hat, kalibriert man die vorhandene Zelle durch Messung der Leitfähigkeit einer KCl-Lösung bekannter spezifischer Leitfähigkeit, die so ermittelte Zellkonstante C folgt aus $C = \kappa_{\text{lit}} / L_{\text{gem}}$. (dies entspricht dem Verhältnis d/A der verwendeten Meßzelle). In den folgenden Messungen werden alle experimentell gefundenen Leitwerte mit C multipliziert.

Für die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit unter Berücksichtigung der Zellkonstante C darf bei kleinen Konzentrationen die Eigenleitfähigkeit des Wassers nicht vernachlässigt werden. Daraus ergibt sich folgende Formel für die spezifische Leitfähigkeit:

$$\kappa = (L_{\text{Lösung}} - L_{\text{Wasser}}) \cdot C$$

Bei höheren Konzentrationen kann κ_{Wasser} vernachlässigt werden.

Die daraus berechneten Äquivalentleitfähigkeiten können gegen $c^{1/2}$ aufgetragen werden. Aus der graphischen Darstellung können die Grenzleitfähigkeit Λ_0 (Extrapolation der Geraden bis zur Y-Achse) und die Kohlrausch-Konstante k bestimmt werden. Die Maßeinheiten der Konstante k können Sie aus dem Quadratwurzelgesetz erschließen:

$$\Lambda_{\text{eq.}} = \Lambda_0 - k \cdot c^{1/2}$$

oder



$$k = \frac{d\Lambda_{\text{eq.}}}{d\sqrt{c}}$$

Für schwache Elektrolyte gilt das Kohlrausch-Quadratwurzelgesetz nicht, hier hängt die Leitfähigkeit von dem konzentrationsabhängigen Dissoziationsgrad α ab. Er hängt mit den Äquivalentleitfähigkeiten nach

$$\alpha = \frac{\Lambda_{\text{eq.}}}{\Lambda_0}$$

zusammen. Weiterhin gilt $c_{\text{H}^+} = c_{\text{Ac}^-} = \alpha \cdot c_0$, $c_{\text{HAc}} = (1 - \alpha)c_0 = c_{\text{HAc, undiss.}}$ am Beispiel der Essigsäure mit $c_0 =$ Gesamtkonzentration des Elektrolyten zusammen. Die Dissoziationskonstante schwacher Elektrolyte kann damit berechnet werden:

$$K_c = \frac{\alpha^2 \cdot c_0^2}{(1 - \alpha) \cdot c_0} = \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{1 - \alpha}$$

Bei der Untersuchung schwacher Elektrolyte fällt auf, daß eine Darstellung von $\Lambda_{\text{eq.}}$ als Funktion von $c^{1/2}$ keine Gerade ergibt. Dies ist auf den mit der Konzentration des Elektrolyten sich verändernden Dissoziationsgrad α zurückzuführen. Eine Extrapolation zur Ermittlung von Λ_0 ist recht unsicher, praktisch kaum möglich. Da sich Λ_0 additiv aus den Kationen- und Anionenleitfähigkeiten zusammensetzt, kann der Wert von $\Lambda_{0, \text{CH}_3\text{COOH}}$ folgendermaßen ermittelt werden:

$$\Lambda_{0, \text{HCl}} = \lambda_{0, \text{H}^+} + \lambda_{0, \text{Cl}^-}$$

$$\Lambda_{0, \text{NaCl}} = \lambda_{0, \text{Na}^+} + \lambda_{0, \text{Cl}^-}$$

$$\Lambda_{0, \text{CH}_3\text{COONa}} = \lambda_{0, \text{Na}^+} + \lambda_{0, \text{CH}_3\text{COO}^-}$$

$$\Lambda_{0, \text{HCl}} - \Lambda_{0, \text{NaCl}} + \Lambda_{0, \text{CH}_3\text{COONa}} = \lambda_{0, \text{H}^+} + \lambda_{0, \text{CH}_3\text{COO}^-} = \Lambda_{0, \text{CH}_3\text{COOH}}$$

Ausführung

Chemikalien und Geräte

Wäßrige Lösungen von 0,1 M HCl, NaCl, KCl, CH₃COOH und CH₃COONa

Gesättigte CaSO₄-Lösung

Leitfähigkeitsmeßzelle

RCL-Meßbrücke

Aufbau

Zur Messung des Zellwiderstandes wird eine RCL-Meßbrücke verwendet, deren wesentliche Bedienelemente in folgender Abbildung dargestellt sind (nächste Seite). Die Zelle wird mit einem zweiadrigen Kabel an die markierten Buchsen des RCL-Meßgerätes angeschlossen.

Alle Messungen werden mit einer Frequenz von 1000 Hz durchgeführt (Einstellung „Meßfrequenz“). Da die elektrolytische Leitfähigkeit stark von der Temperatur abhängt, ist jeweils die Temperatur der Meßlösung zu bestimmen. Es genügt die Feststellung der Temperatur. Der Wahlschalter für den Meßbereich gibt jeweils die Untergrenze des Bereiches an, die Obergrenze (mit dem Abstimmknopf bestimmt) beträgt das Zehnfache. Bei der Messung ist zunächst mit geringer Empfindlichkeit (Einstellknopf oben links) durch Drehen am Abstimmknopf (großer Knopf Mitte) ein grober Abgleich auf ein Minimum am Nullinstrument (oben links) zu suchen. Wenn er erreicht ist, kann der Abgleich in einem empfindlicheren

Meßbereich erneut vorgenommen werden, bis ein möglichst genauer Wert des Zellwiderstandes ermittelt wird. Hilfsweise kann der kleine Knopf oben rechts zum Feinabgleich genutzt werden, er muß stets in eine Stelle zurückgedreht werden, in dem der Knopf für den Grobabgleich leicht drehbar ist. Falls der Grobabgleich schwergängig ist muß diese Einstellung des Feinabgleichs wiederholt werden.



Bedienelemente der RCL-Meßbrücke

Versuchsablauf

1. Bestimmung der Zellkonstanten C und der Restleitfähigkeit hochreinen Wassers

Die Zelle wird mit Wasser gespült, bis sich ein konstanter Leitwert ergibt. Anschließend wird nach dem Spülen mit KCl-Lösung der Leitwert einer 0,01 M KCl-Lösung ermittelt. Dazu wird jeweils der Widerstand der Zelle ermittelt und in den Leitwert L umgerechnet. Aus dem Literaturwert der spezifischen Leitfähigkeit κ_{KCl} 0,01 M KCl-Lösung (falls kein Wert bei der gemessenen Temperatur in der Literatur zu finden ist, so muß er durch Interpolation ermittelt werden) wird die Zellkonstante C nach

$$C = k/L$$

berechnet.

2. Messung konzentrationsabhängiger Leitfähigkeiten

Die spezifischen Leitfähigkeiten von Lösungen der genannten Elektrolyte sind bei folgenden Konzentrationen zu bestimmen:

2.1. HCl, NaCl, NaAc

$$c = 10^{-2}, 5 \cdot 10^{-3}, 10^{-3}, 5 \cdot 10^{-4}, 10^{-4} \text{ M}$$

2.2. HAc

$$c = 10^{-1}, 5 \cdot 10^{-2}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4} \text{ M}$$

Die Lösungen werden dazu durch Verdünnung der Stammlösung hergestellt. Man beginnt die



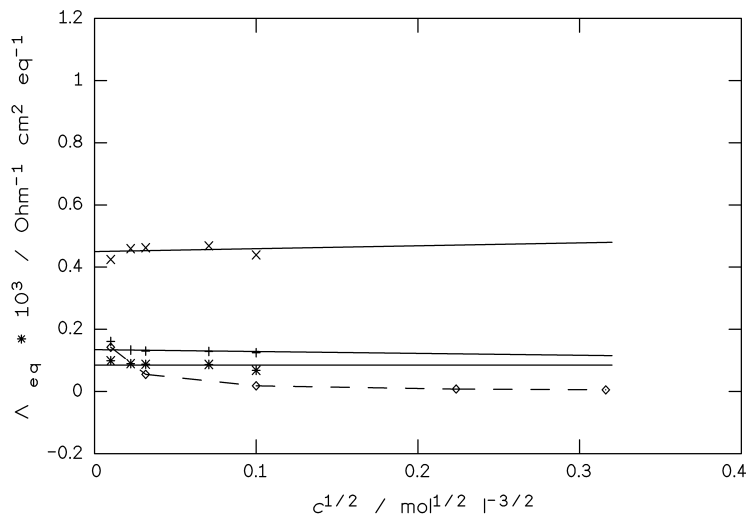
Messung mit der verdünntesten Lösung (warum?).

2.3. Gesättigte CaSO_4 -Lösung, zehnfach verdünnt, d.h. zu 1 Teil ges. Lösung 9 Teile Wasser

Das Meßprotokoll enthält in tabellarischer Übersicht die ermittelten Leitfähigkeiten für die untersuchten Lösungen unter Angabe der Temperatur und Konzentration.

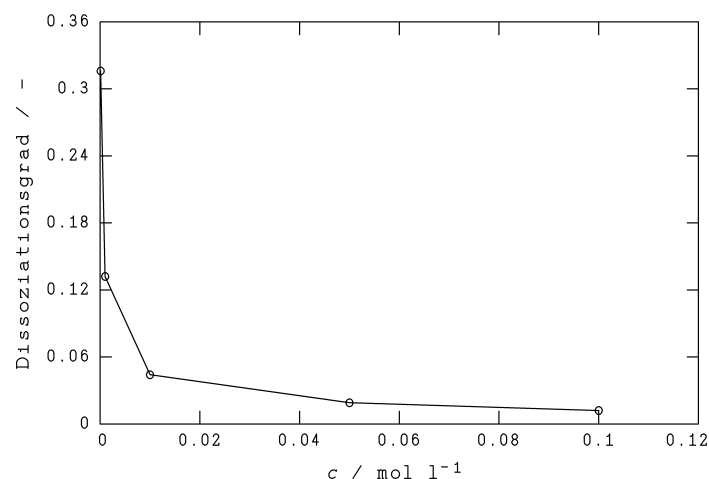
Auswertung

Das Versuchsprotokoll sollte die berechnete Zellkonstante sowie die graphische Auftragung der ermittelten Äquivalentleitfähigkeiten als Funktion von $c^{1/2}$ (Kohlrausch'sches Quadratwurzelgesetz) enthalten. Durch Extrapolation ist Λ_0 zu ermitteln. Dies gelingt beim schwachen Elektrolyt CH_3COOH naturgemäß nicht, hier ist der im Grundlagenabschnitt beschriebene Umweg zu wählen.



Typische Werte molarer Äquivalentleitwerte in der Auftragung nach Kohlrausch.

Für Essigsäure sind außerdem der Dissoziationsgrad α und die Dissoziationskonstante K_c zu berechnen und als Funktion der Konzentration darzustellen.



Dissoziationsgrad α von Essigsäure als Funktion der Konzentration.

Aus der Leitfähigkeit der CaSO_4 -Lösung werden Löslichkeit (anzugeben in $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und Löslichkeitsprodukt berechnet (Verdünnung der gesättigten Lösung vor der Messung beachten!)



Kontrollfragen

Warum müssen Leitfähigkeitsmessungen von Elektrolytlösungen mit Wechselstrom ausgeführt werden?

Warum durchläuft die spezifische Leitfähigkeit vieler Elektrolytlösungen mit zunehmender Elektrolytkonzentration ein Maximum?

Wie groß ist die spezifische Leitfähigkeit von entmineralisiertem Wasser und von ultrareinem Wasser (sogenanntem "Leitfähigkeitswasser")? Wie kann man aus diesem Wert das Ionenprodukt des Wassers berechnen?

Muß diese Eigenleitfähigkeit in den dargestellten Experimenten berücksichtigt werden; wenn ja: wie?

Wie ist die Temperaturabhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit zu erklären?

Können aus den ermittelten Werten von Λ_0 die Beiträge der Kationen und Anionen herausgerechnet werden? Wenn ja: wie? Wenn nein: welche Informationen benötigt man zusätzlich?

Literatur

G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, VCH Weinheim, 1988, S. 181.

R. Holze: Leitfaden der Elektrochemie, Teubner-Verlag, Stuttgart 1998.

R. Holze: Elektrochemisches Praktikum, Teubner-Verlag, Stuttgart 2000.

C.H. Hamann und W. Vielstich: Elektrochemie I und II, VCH, Weinheim 1974 und 1981, Elektrochemie, Wiley-VCH, Weinheim 2005.

Landolt-Börnstein, 6. Auflage, II. Band, Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen, 7. Teil: Elektrische Eigenschaften II (Elektrochemische Systeme), Hellwege, K.-H., Hellwege, A.M., Schäfer, K., Lax, E. (eds.), Berlin: Springer-Verlag, 1960.

Handbook of Chemistry and Physics 88th Edition (CD-ROM Version 2008, David R. Lide, Hrsg.) CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton 2008.