

PC A E2 - 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 schwerlöslichen CaSO₄-Lösung aus Leitfähigkeitsmessungen.

Grundlagen

Elektrolyte zerfallen in geeigneten Lösungsmitteln in solvatisierte Ionen, die als bewegliche Ladungsträger den Leitwert L der Lösung bewirken. Typische Elektrolyte sind Salze, Säuren oder Laugen. Die zwischen zwei Elektroden von je $A = 1 \text{ cm}^2$ Fläche in $d = 1 \text{ cm}$ Abstand gemessene spezifische Leitfähigkeit κ (der Kehrwert des spezifischen Widerstands ρ) einer Elektrolytlösung hängt von zahlreichen experimentellen Bedingungen und Stoffeigenschaften ab. Wichtige Größen zur Charakterisierung von Elektrolytlösungen sind außerdem die molare Leitfähigkeit Λ_{mol} sowie die Äquivalentleitfähigkeit Λ_{eq} :

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{L \cdot d}{A} \quad (1)$$

$$\Lambda_{\text{mol}} = \frac{\kappa}{c} \quad (2)$$

$$\Lambda_{\text{eq}} = \frac{\kappa}{c \cdot n_e} \quad (3)$$

Dabei ist c die Konzentration des Elektrolyten in der Lösung, L der sogenannte Leitwert und n_e die Äquivalenzzahl (Absolutzahl der pro Elektrolytmolekül bei dessen Dissoziation freigesetzten positiven oder negativen Ladungen).

Beispiel zur Ermittlung von n_e für den Elektrolyten Aluminiumsulfat:

Die Absolutzahl der bei der Dissoziation freigesetzten positiven Ladungen errechnet sich aus dem Produkt des Stöchiometriefaktors v und der Wertigkeit des Kations z :



Die Berechnung der Absolutzahl der freigesetzten negativen Ladungen ist analog für das Anion durchzuführen. Da die Ausgangsverbindung $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ keine Ladungen aufweist, muss aufgrund des Ladungsausgleichs das gleiche Ergebnis ($n_e = 6$) erhalten werden.

Die Messung der Leitfähigkeit wird durch die Zellgeometrie (Querschnittsfläche des Elektrolyten zwischen den Elektroden A und Abstand der Elektroden d) beeinflusst. Die Leitfähigkeitsmesszelle muss entsprechend kalibriert werden durch Messung des Leitwerts L_{exp} einer KCl-Lösung mit einer aus der Literatur bekannten spezifischen Leitfähigkeit κ_{Lit} . Aus dem Quotienten der beiden Werte ergibt sich die Zellkonstante C :

$$C = \frac{d}{A} = \frac{\kappa_{\text{Lit}}}{L_{\text{exp}}} \quad (4)$$

In den folgenden Messungen werden alle experimentell gefundenen Leitwerte L mit der Zellkonstante C multipliziert, um die spezifische Leitfähigkeit zu berechnen. Für die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit unter Berücksichtigung der Zellkonstante C darf bei kleinen Konzentrationen die Eigenleitfähigkeit des Wassers nicht vernachlässigt werden. Bei höheren Konzentrationen ist der Einfluss der Leitfähigkeit des Wassers vernachlässigbar gering. Daraus ergibt sich folgende Formel für die spezifische Leitfähigkeit:

$$\kappa = (L_{\text{Lösung}} - L_{\text{Wasser}}) \cdot C \quad (5)$$

Nach dem Kohlrausch-Quadratwurzelgesetz (Gl. 6) können die daraus berechneten Äquivalentleitfähigkeiten können $c^{\frac{1}{2}}$ aufgetragen werden, um einen linearen Zusammenhang zu erhalten. Aus der graphischen Darstellung können die Grenzleitfähigkeit Λ_0 (Extrapolation der Geraden bis zur Y-Achse) und die Kohlrausch-

Konstante k (Anstieg der Geraden) bestimmt werden. Die Maßeinheiten der Konstante k erschließen sich aus dem Kohlrausch-Quadratwurzelgesetz:

$$\Lambda_{\text{eq}} = \Lambda_0 - k \cdot c^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

$$k = \frac{d\Lambda_{\text{eq}}}{d\sqrt{c}} \quad (7)$$

Für schwache Elektrolyte gilt das Kohlrausch-Quadratwurzelgesetz nicht, hier hängt die Leitfähigkeit vom konzentrationsabhängigen Dissoziationsgrad α ab. Dieser hängt mit den Äquivalentleitfähigkeiten zusammen:

$$\alpha = \frac{\Lambda_{\text{eq}}}{\Lambda_0} \quad (8)$$

Weiterhin gilt, am Beispiel der Essigsäure mit c_0 als Gesamtkonzentration des Elektrolyten:

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{Ac}^-} = \alpha \cdot c_0 \quad (9)$$

$$c_{\text{HAc}} = (1 - \alpha) \cdot c_0 = c_{\text{HAc,undiss}} \quad (10)$$

Die Dissoziationskonstante schwacher Elektrolyte kann damit wie folgt berechnet werden (Ostwald'sches Verdünnungsgesetz):

$$K_C = \frac{\alpha^2 \cdot c_0^2}{(1 - \alpha) \cdot c_0} = \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{1 - \alpha} \quad (11)$$

Es ist zu beachten, dass für die thermodynamische Dissoziationskonstante exakterweise anstelle der Konzentrationen die Aktivitäten verwendet werden müssten. Für ideal verdünnte Lösungen (in denen die Aktivität mit der Konzentration gleichzusetzen ist), entspricht K_C der Säurekonstanten K_S .

Bei der Untersuchung schwacher Elektrolyte fällt auf, dass eine Darstellung von Λ_{eq} als Funktion von $c^{\frac{1}{2}}$ keine Gerade ergibt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich der Dissoziationsgrad α mit der Konzentration des Elektrolyten ändert. Eine Extrapolation zur Ermittlung von Λ_0 ist dadurch nicht möglich. Da sich Λ_0 additiv

aus den Kationen- und Anionenleitfähigkeiten λ_0 zusammensetzt, kann der Wert von $\Lambda_{0,\text{CH}_3\text{COOH}}$ stattdessen folgendermaßen ermittelt werden:

$$\begin{aligned}\Lambda_{0,\text{HCl}} &= \lambda_{0,\text{H}^+} + \lambda_{0,\text{Cl}^-} \\ \Lambda_{0,\text{NaCl}} &= \lambda_{0,\text{Na}^+} + \lambda_{0,\text{Cl}^-} \\ \Lambda_{0,\text{CH}_3\text{COONa}} &= \lambda_{0,\text{Na}^+} + \lambda_{0,\text{CH}_3\text{COO}^-} \\ \Lambda_{0,\text{HCl}} - \Lambda_{0,\text{NaCl}} + \Lambda_{0,\text{CH}_3\text{COONa}} &= \lambda_{0,\text{H}^+} + \lambda_{0,\text{CH}_3\text{COO}^-} = \Lambda_{0,\text{CH}_3\text{COOH}}\end{aligned}\quad (12)$$

Hashtags zur Vorbereitung

Nernst-Gleichung, Leitfähigkeit, Säuren/Basen, starke/schwache Elektrolyte, Kohlrausch-Quadratwurzelgesetz, Dissoziation

Kontrollfragen

Die Kontrollfragen dienen zur Vorbereitung auf den Versuch und das Antestat und sind kein Bestandteil des Protokolls.

- 1) Welche Gefährdungen gehen von den im Versuch verwendeten Chemikalien sowie eventuell entstehenden Reaktionsprodukten aus? Beurteilen Sie zusammenfassend die Gefährdung und nennen Sie die notwendigen Schutzmaßnahmen.
- 2) Warum müssen Leitfähigkeitsmessungen von Elektrolytlösungen mit Wechselspannung ausgeführt werden?
- 3) Warum durchläuft die spezifische Leitfähigkeit vieler Elektrolytlösungen mit zunehmender Elektrolytkonzentration ein Maximum?
- 4) Wie verhält sich die elektrolytische Leitfähigkeit bei steigender Temperatur? Wie ist der Verlauf zu erläutern?
- 5) Für eine 0.001 M Schwefelsäure wurde ein Zellwiderstand von 1028Ω ermittelt. Berechnen Sie unter der Berücksichtigung einer Zellkonstante $C = 0.79 \text{ cm}^{-1}$ die molare Leitfähigkeit Λ_{mol} und die Äquivalenzleitfähigkeit Λ_{eq} . Berechnen Sie außerdem die molare Grenzleitfähigkeit $\Lambda_{0,\text{mol}}$ von Schwefelsäure aus den Ionengrenzleitfähigkeiten aus der Literatur (Quellenangabe nicht vergessen!).

- 6) Wie groß ist die spezifische Leitfähigkeit von ultrareinem Wasser (sogenanntem "Leitfähigkeitswasser")? Berechnen Sie aus diesem Wert das Ionenprodukt des Wassers. Vergleichen Sie den erhaltenen Wert mit dem Literaturwert (Quellenangabe nicht vergessen!).
- 7) Muss diese Eigenleitfähigkeit von Wasser in den Experimenten berücksichtigt werden? Falls ja, wie?
- 8) Können aus den ermittelten Werten von Λ_0 die Beiträge der Kationen und Anionen bestimmt werden? Wenn ja: wie? Wenn nein: welche Informationen würde man zusätzlich benötigen und wie könnte man diese experimentell ermitteln?

Durchführung

Chemikalien und Geräte

- Wässrige Lösungen von 0.01 M KCl; 0.1 M HCl, NaCl, CH₃COOH und CH₃COONa
- Gesättigte CaSO₄-Lösung
- Leitfähigkeitsmesszelle und RCL-Messbrücke, Becherglas, Magnetrührwerk, Rührfisch, Vollpipetten, Eppendorf Pipetten, 100 mL Maßkolben

Aufbau

Zur Messung des Zellwiderstandes wird eine Messbrücke verwendet, deren wesentliche Bedienelemente in Abbildung 1 dargestellt sind. Die Zelle wird mit einem zweiadrigen Kabel an die markierten Buchsen des RLC-Messgerätes angeschlossen. Alle Messungen werden mit einer Frequenz von 1 kHz durchgeführt. Da die elektrolytische Leitfähigkeit stark von der Temperatur abhängt, ist jeweils die Temperatur der Maßlösung zu bestimmen. Der Wahlschalter für den Messbereich gibt jeweils die Untergrenze des Bereiches an, die Obergrenze beträgt das Zehnfache. Bei der Messung ist zunächst mit geringer Empfindlichkeit (Einstellknopf oben links) durch Drehen am Knopf für den Grobabgleich ein Minimum am Nullinstrument (oben links) zu suchen. Wenn das Minimum 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 nach der Messung stets in eine Stellung zurückgedreht werden, in dem der Knopf für den Grobabgleich leicht drehbar ist. Falls der Grobabgleich schwergängig ist muss diese Einstellung des Feinabgleichs wiederholt werden.



Abbildung 1: RLC-Messbrücke mit Erklärung der Bedienelemente

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 Gleichung (4) berechnet.

2. Messung konzentrationsabhängiger Leitfähigkeiten

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

2.1 HCl, NaCl, NaAc

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

2.2 HAc

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

Die Lösungen werden dazu durch Verdünnung der Stammlösung hergestellt. Bei der Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit wird mit der verdünntesten Lösung begonnen (Warum?).

2.3. Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit einer gesättigten CaSO_4 -Lösung, zehnfach verdünnt, d.h. 1 Teil gesättigte Lösung und 9 Teile Wasser

Auswertung

Hinweise: Beachten Sie die [Hinweise zur Erstellung eines Protokolls](#). Experimentell ermittelte sowie berechnete Ergebnisse sind möglichst tabellarisch zusammenzufassen. Achten Sie auf nachvollziehbare Rechenwege!

*Zur grafischen Auswertung nutzen Sie bitte OriginPro (kostenfreie [Home Use Lizenz](#) ist über die Webseite des URZ erhältlich)! Hilfreiche Tutorials zur Benutzung von OriginPro finden Sie zum Beispiel [hier](#)! Bei Fragen und Problemen sprechen Sie bitte rechtzeitig mit dem/der Betreuer*in.*

1. Geben Sie die Gefährdungshinweise (H- und P-Sätze) der im Versuch zu verwendenden Chemikalien bzw. der entstehenden Produkte an. Beachten Sie dabei die gegebenen Konzentrationen. Beurteilen Sie zusammenfassend die Gefährdung und nennen Sie die notwendigen Schutzmaßnahmen.
2. Berechnen Sie die Zellkonstante unter Einbeziehung des Literaturwerts der spezifischen Leitfähigkeit der verwendeten KCl -Lösung (Quellenangabe nicht vergessen!).
3. Ermitteln Sie aus den gemessenen Widerständen die Äquivalentleitfähigkeiten. Tragen Sie diese für die Elektrolyte als Funktion von $c^{\frac{1}{2}}$ (Kohlrausch-Quadratwurzelgesetz, siehe Abbildung 2) auf. 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.
4. Für Essigsäure sind außerdem der Dissoziationsgrad α und die Dissoziationskonstante K_c zu berechnen. Der Dissoziationsgrad ist als Funktion der Konzentration darzustellen (siehe Abbildung 3). Vergleichen Sie den erhaltenen Wert mit dem aus der Literatur erwarteten Wert von K_s .

5. Aus der Leitfähigkeit der CaSO_4 -Lösung sollen Löslichkeit (anzugeben in $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) und Löslichkeitsprodukt berechnet werden. Beachten Sie dabei die Verdünnung der gesättigten Lösung vor der Messung. Vergleichen Sie den erhaltenen Wert mit dem aus der Literatur erwarteten Wert von K_L .

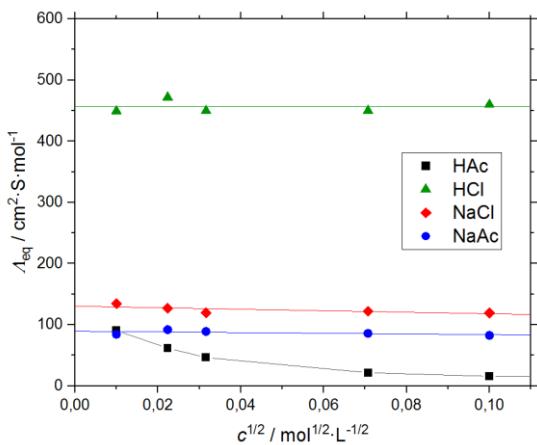


Abbildung 2: Typische Werte molarer Äquivalentleitfähigkeit in der Auftragung nach Kohlrausch.

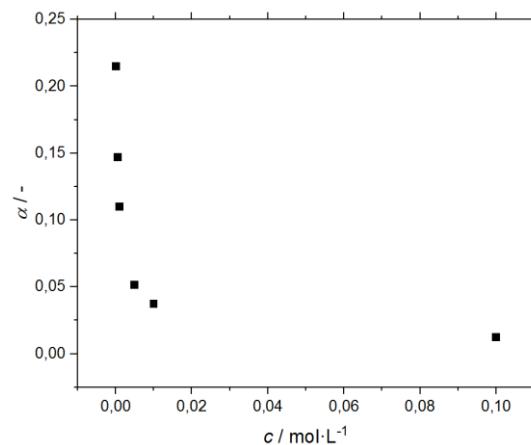


Abbildung 3: Dissoziationsgrad α von Essigsäure als Funktion der Konzentration.

6. Das Messprotokoll enthält in tabellarischer, maschinenlesbarer Form (z.B. digitalisierte Tabelle, Origindatei) die ermittelten Leitfähigkeiten für die untersuchten Lösungen unter Angabe der Temperatur und Konzentration.

Referenzen

Der Versuch ist adaptiert von: R. Holze: *Experimental Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.

Literatur zur Vorbereitung

G. Wedler, *Lehrbuch und Arbeitsbuch der Physikalischen Chemie*, VCH Weinheim, **2018**.

C.H. Hamann und W. Vielstich: *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.