

Übungen in physikalischer Chemie für B. Sc.-Studierende	
Versuch Nr.: W 05	Version 2019 (210819)
Kurzbezeichnung: Leitfähigkeit	

Elektrolytische Leitfähigkeit

Aufgabenstellung

Der pKs-Wert von Essigsäure (Ethansäure) ist inklusive seiner Messunsicherheit aus Leitfähigkeitsmessungen von Essigsäure, Salzsäure, Natriumchlorid und Natriumacetat zu ermitteln.

Grundlagen

Die Säurekonstante ist eine Dissoziationskonstante, für die das OSTWALD'sche Verdünnungsgesetz gilt:

$$K_D = K_s = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c_0$$

Während die Totalkonzentration c_0 nach dem Ansetzen der Lösungen als bekannt vorausgesetzt werden darf, kann die Bestimmung des Dissoziationsgrades α über Leitfähigkeitsmessungen erfolgen, wobei die Leitfähigkeit (Leitwert) G der Kehrwert des ohmschen Widerstandes R ist.

Für schwache Elektrolyte gilt:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$$

Die *Äquivalentleitfähigkeit* Λ erhält man aus der spezifischen Leitfähigkeit κ , der Konzentration in mol/cm³ und der elektrochemischen Wertigkeit des Elektrolyten z_e :

$$\Lambda = \frac{\kappa}{z_e c}$$

Die *elektrochemische Wertigkeit* des Elektrolyten wird durch Multiplikation der bei der Dissoziation freigesetzten Kationenzahl und der Ladung des einzelnen Kations erhalten.

Die *spezifische Leitfähigkeit* wird aus der gemessenen, aber um die Grundleitfähigkeit des Wassers verminderten Leitfähigkeit der Lösung und der Zellkonstante C ermittelt:

$$\kappa = C(G - G_{\text{H}_2\text{O}})$$

Die *Zellkonstante* C erhält man aus der an einer Kalibrierlösung gemessenen Leitfähigkeit und der für diese Lösung tabellierten spezifischen Leitfähigkeit. Als Kalibrierlösungen werden meist KCl-Lösungen eingesetzt, bei der vorliegenden Übung ist es aber ausreichend, den Wert der 0,1 M NaCl-Lösung verwenden, der in der NaCl-Messreihe ohnehin erhoben wird:

$$C = \frac{\kappa_{0,1\text{MNaCl(Tab)}}}{G_{0,1\text{MNaCl}} - G_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Die Bestimmung der *Grenzäquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung* Λ_∞ ist für schwache Elektrolyte nicht auf direktem Wege möglich.

Da die Ionen jedoch bei unendlicher Verdünnung keine Wechselwirkungen mehr miteinander zeigen, kann man die Grenzäquivalentleitfähigkeiten der schwachen Elektrolyte durch Kombination der Grenzäquivalentleitfähigkeiten starker Elektrolyte ermitteln, indem man die Grenzäquivalentleitfähigkeiten solcher starker Elektrolyte addiert, die die gewünschten Ionen enthalten und davon die Grenzäquivalentleitfähigkeit eines starken Elektrolyten subtrahiert, der sich aus den unerwünschten Gegenionen zusammensetzt.

Im Falle der Essigsäure sind die gewünschten Ionen z.B. in Na-acetat und HCl enthalten, die Gegenionen Na^+ und Cl^- in Kochsalzlösung:

$$\Lambda_{\infty \text{HAc}} = \Lambda_{\infty \text{NaAc}} + \Lambda_{\infty \text{HCl}} - \Lambda_{\infty \text{NaCl}}$$

Die Grenzäquivalentleitfähigkeiten der starken Elektrolyte erhält man durch Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeiten bei mehreren moderaten Konzentrationen und Extrapolation auf 0 nach dem Quadratwurzelgesetz von KOHLRAUSCH:

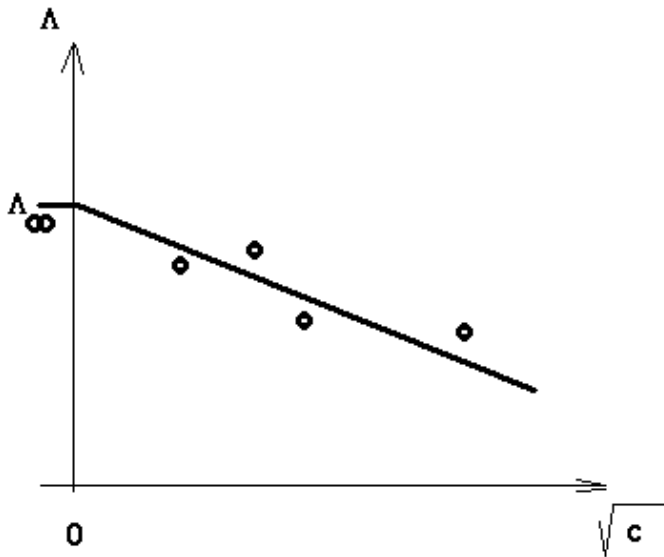


Abb.1: Bestimmung der Grenzäquivalentleitfähigkeit starker Elektrolyte

LITERATUR: C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 3. Auflage, 2009, Kap. 6.1
 Peter W. Atkins und Julio de Paula, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie 4. vollständig überarbeitete Auflage, WILEY-VCH Verlag 2008
 Šebojka Komorsky-Lovrić, Electrolytes, in Fritz Scholz(ed.), Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010, S. 311

Vorbereitungsaufgabe

- Ermitteln Sie die z_e für alle eingesetzten Verbindungen (vgl. Datenblatt).

Vorbereitungsfragen

- Wie wird eine Verdünnungsreihe hergestellt?
- Warum verwendet man zur Leitfähigkeitsmessung eine Wechselspannung?
- Informieren Sie sich über die Einheiten von G , κ und Λ .

Durchführung

1. Falls noch nicht geschehen: Leitfähigkeitsmessgerät einschalten
2. Von den 0,1 M-Stammlösungen ausgehend, werden zunächst die Lösungen der Konzentration 0,02; 0,004 und 0,0008 mol/l hergestellt (Verdünnungsreihe):
Dazu werden zuerst 10 ml der jeweiligen 0,1M-Stammlösung mit einer Vollpipette abgemessen, in den Maßkolben für die 0,02M Lösung gegeben und mit destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt (Ringmarke im Maßkolbenhals). *Nach gutem Vermischen (!)* der 0,02M-Lösung und Abtrocknen der Pipette werden nun wiederum 10 ml der 0,02 M-Lösung in den Maßkolben für die 0,004M-Lösung gegeben, auf 50 ml aufgefüllt, *gut vermischt* usw.
3. **Vor jeder neuen Messreihe** (jedem neuen Stoff) ist die Leitfähigkeitsmesszelle mit destilliertem Wasser gründlich von außen und von innen (durch die Bohrung im Glaskörper) zu spülen. Auch die beiden 50 ml-Bechergläser sind mehrfach mit destilliertem Wasser zu spülen und mit Zellstoff abzutrocknen
4. Ca. 20 ml dest. Wasser, das zum Auffüllen der Untersuchungslösungen benutzt wurde, in ein 50ml-Becherglas füllen, die Leitfähigkeitsmesszelle so weit eintauchen, dass die Bleche vollständig bedeckt sind, und den Wert sofort ablesen und notieren.

Benutzte Flüssigkeiten können verworfen werden (Rückstandsbehälter oder Ausguss)!

5. Danach wird ein Elektrolyt durchgemessen, wobei stets mit der kleinsten Konzentration zu beginnen ist.
 - 5.1. Beide 50ml-Bechergläser werden dann mit ca. 20 ml dieser Lösung gefüllt. Die Leitfähigkeitsmesszelle wird nun dreimal zum Spülen in das eine Becherglas und schließlich zum Messen in das andere Becherglas getaucht. **Nach dem Ablesen werden die Elektrolytrückstände in einem Rückstandsbecherglas gesammelt.** Diesen Punkt 5.1 arbeitet man für alle Lösungen der Messreihe (des jeweiligen Stoffes) einschließlich der 0,1M-Stammlösung ab. Nach der *ersten* Messreihe wird die Zellkonstante C aus dem Wert für die 0,1M-NaCl-Lösung errechnet und den Praktikumsmitarbeitern vorgelegt.
 - 5.2 Nach Abschluss einer Messreihe werden sogleich die Äquivalentleitfähigkeiten ausgerechnet und dann wieder bei Punkt 3 begonnen, allerdings wird der Wert für das destillierte Wasser unter Punkt 4 nicht nochmals notiert, sondern nur als Maß für die Sauberkeit der Leitfähigkeitsmesszelle herangezogen.
6. Nach Abschluss aller Messreihen wird die Leitfähigkeitsmesszelle nochmals gründlich mit dest. Wasser ausgespült.

Gefahrstoffe, Gefahrenhinweise

Rückstände bitte sammeln, auf Augenschutz achten.

Hinweise zur Auswertung

Zunächst wird die Zellkonstante C der Messzelle aus der Leitfähigkeit G und der *bekanntesten spezifischen Leitfähigkeit* κ_{Tab} dieser Lösung bestimmt:

$$C = \frac{\kappa_{Tab, 0,1MNaCl}}{(G_{0,1MNaCl} - G_{H_2O})} \quad (1)$$

Die spezifische Leitfähigkeit κ_{Tab} der Kalibrierlösung wird für die Raumtemperatur θ aus der an der Versuchsstation vorhandenen Tabelle abgelesen.

Mit C werden aus den jeweils ermittelten Leitfähigkeiten G nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des Wassers die spezifischen Leitfähigkeiten aller weiteren Lösungen berechnet:

$$\kappa = C(G - G_{H_2O}) \quad (2a)$$

Aus der spezifischen Leitfähigkeit κ erhält man nach Division durch die Konzentration c und die elektrochemische Wertigkeit z_e des Elektrolyten die *Äquivalentleitfähigkeit* Λ

$$\Lambda = \frac{\kappa}{z_e c} \quad (2b)$$

Durch Einsetzen von (2a) und (2b) erhält man schließlich eine Beziehung, mit der man die Äquivalentleitfähigkeit direkt aus den gemessenen Daten errechnen kann:

$$\Lambda = \frac{C(G - G_{H_2O})}{z_e c} \quad (2)$$

Zur weiteren Berechnung des Dissoziationsgrade α und der Dissoziationskonstanten der Ethansäure sind die Grenzwerte der *Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung des Elektrolyten* Λ_∞ erforderlich.

Diese ermittelt man für starke Elektrolyte (hier: NaCl, HCl, CH₃COONa) nach dem **Quadratwurzelgesetz von KOHLRAUSCH** durch *lineare Regression* als Ordinatenabschnitte aus dem **Diagramm Λ über \sqrt{c}** (vgl. **Abb.1 dieser Vorschrift**)

Durch sinnvolle Kombination dieser Grenzäquivalentleitfähigkeiten

$$\Lambda_{\infty HAc} = \Lambda_{\infty NaAc} + \Lambda_{\infty HCl} - \Lambda_{\infty NaCl} \quad (3)$$

ist auch die Bestimmung der **Grenzäquivalentleitfähigkeit von Essigsäure** möglich, für die als schwacher Elektrolyt gilt:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$$

$$K_s = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c$$

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = K_s \frac{1}{c}$$

$$\boxed{-\lg\left(\frac{\alpha^2}{1 - \alpha}\right) = pK_s + \lg\left[\frac{c}{\left(\frac{\text{mol}}{l}\right)}\right]} \quad (4)$$

Die eingerahmte Gleichung (4) ist eine Geradengleichung, deren Ordinatenabschnitt also dem pKs-Wert entspricht. Dieser und seine Messunsicherheit können folglich durch *lineare Regression* aus der eingerahmten Beziehung ermittelt werden (Diagramm bitte beifügen).

Nachbereitungsfragen

Warum hat die Essigsäure als mittelstarke Säure eine höhere Grenzäquivalentleitfähigkeit als das vollständig dissoziierte Natriumchlorid?

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung
K_D	Dissoziationskonstante
K_s	Säurekonstante
c	Konzentration
α	Dissoziationsgrad
κ	spezifischen Leitfähigkeit
Λ	Äquivalentleitfähigkeit
Λ_∞	Grenzäquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung
z_e	elektrochemische Wertigkeit des Elektrolyten
C	Zellkonstante der Leitfähigkeitsmesszelle
G	Leitfähigkeit (Leitwert)

Anhang: Spezifische Leitfähigkeit einer 0,1 M NaCl-Lösung

θ in °C	κ_{Tab} in mS/cm
15	8,58
16	8,79
17	8,99
18	9,20
19	9,40
20	9,61
21	9,82
22	10,03
23	10,25
24	10,46
25	10,67
26	10,89
27	11,11
28	11,33
29	11,55
30	11,77
31	11,99
32	12,21
33	12,43
34	12,66
35	12,88

vgl : M. Bester-Rogac, R. Neueder, J. Barthel, J. Solution Chemistry 29(2000)51

Datenblatt: Elektrolytische Leitfähigkeit

Gruppe:.....

Datum:.....

Anmeldung nicht vergessen!

- Grundleitfähigkeit der Wassers : G_{H_2O} =.....

NaCl ($z_e =$)

c mol/l	0,0008	0,004	0,02	0,1 *
c mol/cm ³				
G in				
$\Lambda = C(G - G_{H_2O}) / (c z_e)$ in				

*)Für die 0,1M NaCl ist zusätzlich die Temperatur zu bestimmen

$\theta = \dots\dots\dots^\circ\text{C}$ und aus der Tabelle die spezifische Leitfähigkeit abzulesen

$\kappa_{\text{Tab}}(\theta) = \dots\dots\dots \text{mS/cm}$

$C = \kappa_{\text{Tab}} / (G_{0,1M \text{ NaCl}} - G_{H_2O}) = \dots\dots\dots$ (Einheit!)

1. Unterschrift:.....

HCl ($z_e =$)

c mol/l	0,0008	0,004	0,02	0,1
c mol/cm ³				
G in				
$\Lambda = C(G - G_{H_2O}) / (c z_e)$ in				

CH₃COONa ($z_e =$)

c mol/l	0,0008	0,004	0,02	0,1
c mol/cm ³				
G in				
$\Lambda = C(G - G_{H_2O}) / (c z_e)$ in				

CH₃COOH ($z_e =$)

c mol/l	0,0008	0,004	0,02	0,1
c mol/cm ³				
G in				
$\Lambda = C(G - G_{H_2O}) / (c z_e)$ in				

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt, die Daten in das Excel-Formular eingetragen und der Arbeitsplatz übergeben.

2. Unterschrift:.....

Abmeldung nicht vergessen!