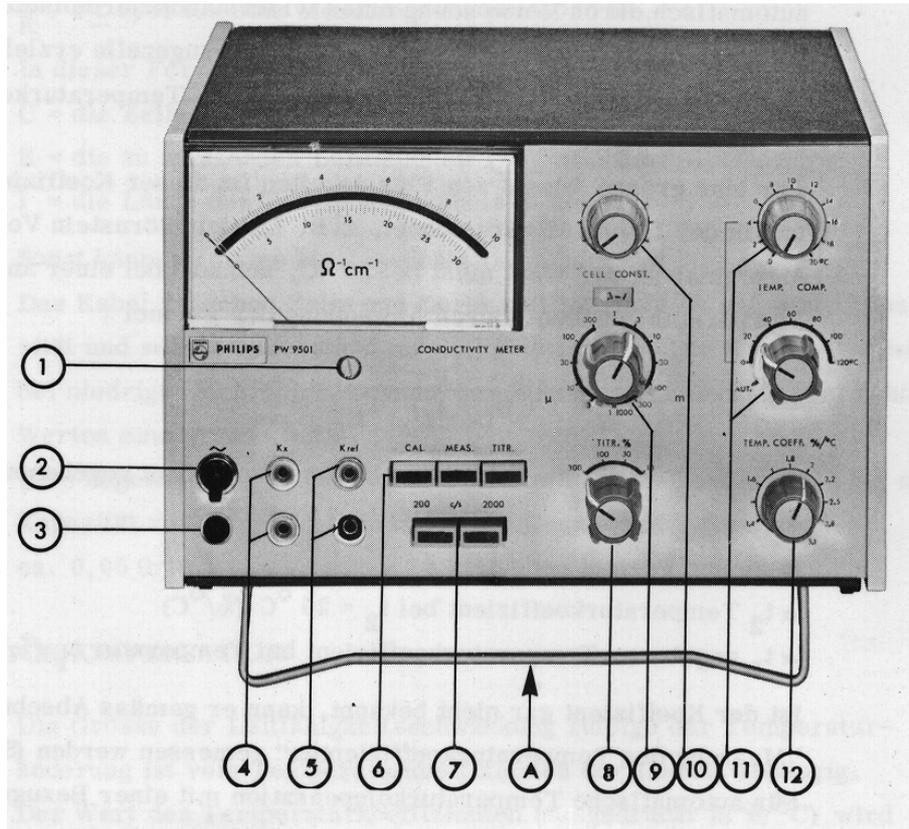


23. Mai 2000	Physikalisch-Chemisches Praktikum		Versuch Nr. 9
Thema:	Ladungstransport in Elektrolytlösungen		
Aufgabenstellung:	Ermittlung der Dissoziationskonstanten von Essigsäure bei 25 °C		
Material:	Leitfähigkeitsmeßgerät; Verbindungskabel, Eintauchmeßzelle, thermostatisierbares Gefäß zum Eintauchen der Meßzelle, Durchflußthermostat, 7 Meßkolben (100 ml) mit Stopfen, 4 Pipetten (50, 20, 10, 5 ml), Peleusball, Stativmaterial, 1 Thermometer (ca. 0-30 °C).		
Substanzen:	4 Flaschen mit Stammlösung (0,01 m HCl, 0,01 m NaCl, 0,1 m Essigsäure, 0,1 m Natriumacetat), demineralisiertes Wasser.		
Ablauf:	<p>1: Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit des demineralisierten Wassers nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts (> 5 min warten); Probenmenge: ca. 20 ml. (Zur Bedienung des Leitfähigkeitsmeßgerätes ist das Beiblatt zu beachten; als Meßfrequenz sind 200 Hz einzustellen)</p> <p>2: Herstellung von NaCl-Lösungen (je 100 ml) mit den folgenden Konzentrationen (in mol/l): 0.0001; 0.0005; 0.001; 0.005; 0.01.</p> <p>3: Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts beginnend mit der kleinsten Konzentration; Probenmenge ca. 20 ml. Das thermostatisierbare Gefäß und die Meßzelle sind jeweils vor der Messung mit der zu messenden Lösung zu spülen. Als Meßfrequenz sind 200 Hz am Leitfähigkeitsmeßgerät einzustellen. Die größte und die kleinste Konzentration ist zusätzlich bei 2000 Hz zu vermessen (Einstellung der Zellkonstanten überprüfen); gemessene Werte der spezifischen Leitfähigkeit sind um die Eigenleitfähigkeit des Wassers zu korrigieren.</p> <p>4: Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung durch Auftragen der Äquivalentleitfähigkeit gegen die Wurzel der NaCl-Konzentration; graphische Ermittlung der Summe der Beweglichkeiten x von Kation und Anion, s. Theorie des Versuchs Gl. (15).</p> <p>5: Wiederholung der Punkte 2 bis 5 mit Natriumacetat und HCl anstelle von NaCl, wobei sich y bzw. z ergibt.</p> <p>6: Herstellung von Essigsäurelösungen mit den folgenden Konzentrationen (in mol/l): 0.001; 0.005; 0.01; 0.02; 0.05; 0.07; 0.1.</p> <p>7: Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit der Essigsäure-Lösungen wie unter Punkt 3.</p>		
Lernziel: - Mechanismus der Stromleitung in Elektrolytlösungen - Dissoziation von schwachen und starken Elektrolytlösungen	Diskussionspunkte: - Prinzip der Leitfähigkeitsmessung - Kriterien für die Auswahl der Frequenzen der bei der Leitfähigkeitsmessung eingesetzten Wechselspannungen - Interpretation der Kurvenschar $\ln(\kappa/\kappa^\infty)$ als Funktion von $\ln(c/c^\infty)$	Auswertung: - Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung - Graphische Ermittlung der Summe der Beweglichkeiten x von Kation und Anion, s. Theorie des Versuchs Gl. (15). - Graphische Ermittlung der Dissoziationskonstanten der Essigsäure (in mol/l) nach Gleichung (20). - Auftragung der Kurvenschar $\ln(\kappa/\kappa^\infty)$ als Funktion von $\ln(c/c^\infty)$	

Beiblatt zu Versuch Nr. 9



Bedienungselemente des Leitfähigkeitsmeßgerätes

1. Nullpunkteinstellung des Meters
2. Netzschalter
3. Signallampe
4. Anschluß für die Messzelle
5. Anschluß für die Bezugzelle
6. Druckknopf-Wähler zum Einstellen des Gerätes auf:
"CAL"; Kalibriereinstellung zum Einstellen der Zellkonstante
"MEAS"; Messeinstellung für direkte Leitfähigkeitsmessungen
"TITR"; Titrierstellung für Leitfähigkeitstitrations und Differentialmessungen
7. Druckknopf-Wählschalter zum Einstellen der Messfrequenz auf 200 oder 2000 Hz.
8. Messbereichseinstellung für Leitfähigkeitstitrations
9. Bereichseinstellung von Leitfähigkeit und Zellkonstante; ist dieser Knopf gedrückt, ist die Zellkonstante einstellbar, und es wird ein Wertebereich im Fenster oberhalb des Knopfes angezeigt.
10. Feinabgleich der Zellkonstante
11. Temperatureinstellung für handeingestellte Temperaturkompensation; die Summe der Einstellungen muß gleich der Badtemperatur sein; für automatische Temperaturkompensation wird der Schalter in Stellung "AUT." gebracht.
12. Einstellung der Temperaturkoeffizienten
- A. Ständer für geneigte Aufstellung des Gerätes

Eine platinbeschichtete Zelle ist vor Gebrauch einige Stunden in Wasser einzutauchen.

I. Einstellung der Zellkonstanten

Die Zellkonstante ist die auf der Messzelle eingravierte Zahl.

- Knopf "CAL." drücken
- Die gewünschte Messfrequenz (200 oder 2000 Hz) wählen und dazu den betreffenden Knopf betätigen
- Messbereichsschalter eindrücken und drehen, bis im Fenster jener Bereich angezeigt wird, der die zu verwendende Zellkonstante umfaßt.
- Durch Drehen des Knopfes "CELL CONST." die Zellkonstante (cm^{-1}) am Meßgerät einstellen.

Für die Bereiche 0.03 .. 0.1; 0.3 .. 1 und 3 .. 10 cm^{-1} entsprechen die Endwerte dem Endwert der oberen Skala; für die Bereiche 0.01 .. 0.03; 0.1 .. 0.3; 1 .. 3 und 10 .. 30 cm^{-1} entsprechen die Endwerte dem Endwert der unteren Skala.

- Knopf "MEAS." betätigen
Bei jeder Änderung der Messfrequenz ist dieses Verfahren zu wiederholen. Ist bei einer Messung "CAL." gedrückt, kann die Einstellung der Zellkonstante kontrolliert und nötigenfalls abgeändert werden. Dazu ist es nicht nötig die Zelle vom Gerät zu lösen.

II. Messungen ohne Temperaturkompensation

- Die Leitfähigkeitsmeßzelle wird in die zu messende Lösung gestellt und an die Buchsen "Kx" angeschlossen (rote Bananenstecker).
Anmerkung: Wird ein abgeschirmter Typ verwendet, wird der Bananenstecker, der mit der Abschirmung verbunden ist (schwarz), in die obere Buchse von K_{ref} gesteckt.
- Zellkonstante einstellen
- Den Schalter "TEMP. COMP." in Stellung "20 °C" und Knopf "TEMP. COMP." auf 0 °C drehen. (Die Temperaturkoeffizienteneinstellung wird jetzt unwirksam gemacht).
- Messbereichsschalter in eine Stellung bringen (nicht drücken!), bei der der Zeiger einen Wert von mehr als einem Drittel der Skala anzeigt.
- Die jeweilige Leitfähigkeit (ohne Temperaturkompensation) läßt sich durch Ablesen des Meterausschlages und durch die Schalterstellung bestimmen.

Theorie zu Versuch Nr. 9:

Ladungstransport in Elektrolytlösungen

In einem elektrischen Feld der Stärke E bewegen sich Ladungsträger (Ionen oder Elektronen) allgemein in Richtung des Feldgradienten. Ionen, die sich in einer Elektrolytlösung bewegen und jeweils z Elementarladungen e tragen, nehmen schon nach einer äußerst kurzen Anlaufzeit eine stationäre Wanderungsgeschwindigkeit v an, die sich aus dem Gleichgewicht der auf das Ion wirkenden treibenden Kraft zeE und einer Widerstandskraft des Mediums ergibt, die proportional zum Ionenradius r und zur Viskosität η der Lösung ist:

$$6\pi r \eta v = zeE \quad (1)$$

Für eine gegebene Ionensorte ist daher die "Beweglichkeit"

$$u = \frac{ze}{6\pi r \eta} \quad (2)$$

eine Konstante, und die Wanderungsgeschwindigkeit

$$v = uE \quad (3)$$

proportional zur Feldstärke. Streng genommen ist v eine Relativgeschwindigkeit, und zwar bezieht man die Ionenbewegung in Elektrolytlösungen zweckmäßigerweise auf das Lösungsmittel: "Hittorf-Bezugssystem" (In Salzschnmelzen bezieht man sie meist auf eine der beiden Ionensorten und in Metallen bezieht man die Elektronenbewegung auf das Gitter).

Die Wanderung der Ionen entspricht einem elektrischen Strom, der proportional zur Ionenanzahl bzw. zur molaren Konzentration c der Ionen ist, und zwar ist die Stromdichte durch

$$i = zFc v \quad (4)$$

gegeben, wobei $F = 96487$ As/mol die Faraday-Konstante bezeichnet. Unter den gemachten Voraussetzungen hat die Leitfähigkeit, d.h. das Verhältnis

$$\kappa = \frac{i}{E} \quad (5)$$

einen konstanten Wert ("Ohmsches Gesetz"). Führt man den Elektrodenabstand l , die elektrische Spannung $U = El$, den Querschnitt Q der leitenden Elektrolytlösung und den Ionenstrom $I = iQ$ ein, so läßt sich das Ohmsche Gesetz (5) durch

$$I = \kappa \frac{Q}{l} U = \frac{U}{R} \quad (6)$$

ausdrücken, wobei R als elektrischer Widerstand und $1/R$ als Leitwert bezeichnet werden. Abweichungen vom Ohmschen Gesetz werden erst bei hohen Feldern ($> 10^6$ V/m; "Wien-Effekt") und bei hohen Wechselfrequenzen des elektrischen Feldes ($> 10^6$ s⁻¹; "Debye-Falkenhagen-Effekt") beobachtet [1,2].

In Elektrolytlösungen liegen stets Ionen verschiedener Sorten in unterschiedlichen Konzentrationen c_i vor; die Ionen tragen unterschiedliche Anzahlen z_i von Elementarladungen und bewegen sich mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten v_i , so daß die Stromdichte insgesamt durch

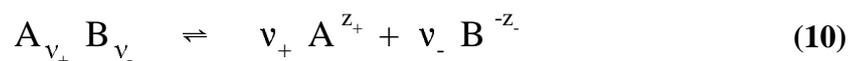
$$i = F \sum_i z_i c_i v_i \quad (7)$$

ausgedrückt werden muß. Man kann daher Ionenleitfähigkeiten definieren durch

$$\lambda_i = F u_i \quad (8)$$

und die Gesamtleitfähigkeit als Summe von Beiträgen der einzelnen Ionensorten schreiben:

$$\kappa = \sum_i z_i c_i \lambda_i \quad (9)$$



Wenn der Zahlenwert der Leitfähigkeit nur von einem einzigen Elektrolyten bestimmt wird, der in der Lösung nach teilweise zerfällt, kann man die Konzentration der Kationen c_+ und der Anionen c_- durch die Einwaagekonzentration c_e des Elektrolyten und durch den Dissoziationsgrad α ausdrücken: Wegen Elektroneutralität gilt

$$z_+ v_+ = z_- v_- \quad (12)$$

$$c_+ = \alpha c_e v_+ \quad ; \quad c_- = \alpha c_e v_- \quad (11)$$

so daß man eine Äquivalentkonzentration des Elektrolyten durch

$$c = z_+ c_e v_+ = z_- c_e v_- = \frac{z_+ c_+}{\alpha} = \frac{z_- c_-}{\alpha} \quad (13)$$

definieren kann. Die Leitfähigkeit ist in diesem Fall

$$\kappa = z_+ c_+ \lambda_+ + z_- c_- \lambda_- = c \alpha (\lambda_+ + \lambda_-) = c \Lambda \quad (14)$$

wobei Λ als Äquivalentleitfähigkeit bezeichnet wird.

Im allgemeinen ist Λ eine Funktion der Einwaagekonzentration. Wegen der großen Reichweite der zwischen den Ionen wirkenden Wechselwirkungskräfte gilt dies auch für starke Elektrolyte, für die $\alpha = 1$ ist. Für starke Elektrolyte folgt Λ dem empirischen Gesetz

$$\Lambda = \Lambda_o - k \sqrt{c} \quad (\text{Kohlrausch}) \quad (15)$$

wobei k eine stoffspezifische Konstante ist.

Nur im Grenzfall hoher Verdünnung - bei 1-1-wertigen Elektrolyten unter 10^{-3} mol/l - wird Λ unabhängig von c , und κ proportional zu c . In diesem Fall kann man die Größen λ_i als Stoffkonstanten ansehen, die wegen (8) und (2) nur noch von der Temperatur abhängen und miteinander kombiniert werden können, um Grenzwerte der Äquivalentleitfähigkeit zu bestimmen, die experimentell nicht leicht zugänglich sind.

Beispielsweise erhält man aus den Leitfähigkeiten verdünnter Kochsalz-, Natriumacetat- und Salzsäurelösungen, in denen vollständige Dissoziation der Elektrolyte angenommen werden kann, die Zahlenwerte

$$\begin{aligned} x &= \lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{Cl}^-) \\ y &= \lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{Ac}^-) \\ z &= \lambda(\text{H}^+) + \lambda(\text{Cl}^-) \end{aligned} \quad (16)$$

aus denen sich die Größe

$$w = z + y - x = \lambda(\text{H}^+) + \lambda(\text{Ac}^-) \quad (17)$$

ergibt, die nicht direkt gemessen werden kann, weil Essigsäure ein schwacher Elektrolyt ist. Unter Verwendung dieses Wertes kann man jedoch den Dissoziationsgrad der Essigsäure und daraus ihre Dissoziationskonstante bestimmen.

Ist c_0 die Einwaagekonzentration und α der Dissoziationsgrad der Essigsäure, so ist die Konzentration der dissoziierten Essigsäure durch $c_0 \alpha$ und die Leitfähigkeit unter Berücksichtigung von (14) und (16) durch

$$\kappa = c_0 \alpha w \quad (18)$$

gegeben. Die Dissoziationskonstante der Essigsäure kann im Grenzfall hoher Verdünnung durch

$$K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c_0 \quad (\text{Ostwald}) \quad (19)$$

ausgedrückt werden. Daraus ergibt sich

$$c_0 \alpha = \frac{K}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4c_0}{K}} - 1 \right) \quad (\text{Ostwald}) \quad (20)$$

Setzt man diesen Ausdruck in (17) ein, so erhält man nach Quadrieren der Wurzel

$$\kappa^2 = K \left(w^2 c_0 - w \kappa \right) \quad (21)$$

K läßt sich daher aus der Steigung einer Geraden bestimmen, die man durch Auftragen von κ^2 gegen den Klammerausdruck erhält.

Literatur

- [1] H. Falkenhagen "Theorie der Elektrolyte", S. 223ff und S. 197ff, Hirzel, Leipzig 1971.
- [2] G. Kortüm "Lehrbuch der Elektrochemie", Verlag Chemie, Weinheim 1972.