

Hochschule Emden/Leer	Physikalische Chemie Praktikum	Vers. Nr. 16 April 2017
Elektrolyte: Dissoziationskonstante von Essigsäure $\lambda_{\infty}$ von NaCl ist zu ermitteln		

In diesem Versuch soll die Dissoziationskonstante einer schwachen Säure durch Leitfähigkeitsmessungen und die molare Leitfähigkeit eines starken Elektrolyten ermittelt werden.

### Allgemeine Grundlagen

Elektrolytleitfähigkeit, das Faraday'sche Gesetz, schwache und starke Elektrolyte, Dissoziationskonstante, Messung der Elektrolytleitfähigkeit

### Grundlagen zum Versuch

Viele Flüssigkeiten haben wie Metalle und Gase das Vermögen, elektrischen Strom zu leiten. Sie ermöglichen demnach in ihrem Inneren die Bewegung von Ladungsträgern. Unabhängig von der Natur des Stromtransportes lassen sich alle Leiter durch ein einheitliches Maßsystem charakterisieren. Die Grundgrößen sind

Widerstand **R**, gemessen in  $\Omega$   
 Leitwert **G**, gemessen in **S**

wobei der Leitwert der Kehrwert des Widerstandes ist, also

$$G = 1/R$$

Die Kenntnis von Widerstand oder Leitwert eines Stromleiters ergibt noch keine absolute Aussage über das Leitvermögen des Stoffes, wenn die geometrischen Abmessungen Länge und Querschnitt nicht bekannt sind. Aus diesem Grunde wurden Maße für das Leitvermögen eingeführt, die unabhängig von den Abmessungen des Leiters sind.

spezifischer Widerstand:  $\rho = R \cdot \frac{A}{l}$ , Einheit:  $\Omega \cdot m$

spezifische Leitfähigkeit:  $\sigma$  oder  $\kappa = \frac{1}{\rho}$  Einheit:  $S \cdot m^{-1}$

Der Zusammenhang zwischen Leitwert und spezifischer Leitfähigkeit ergibt sich mit den Dimensionen des Leiters ( $l$  = Länge,  $A$  = Querschnitt):

$$G = \kappa \frac{A}{l} \quad \text{bzw.} \quad \kappa = G \frac{l}{A} = \frac{1}{R} \frac{l}{A} = \frac{l}{U} \frac{l}{A} = \frac{l}{A} \frac{l}{U} = \frac{i}{E}$$

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit hängt von den Eigenschaften des Elektrolyten ab:

$$\kappa = c_+ \cdot z_+ \cdot \mu_+ \cdot F + c_- \cdot z_- \cdot \mu_- \cdot F = c_+ \cdot \lambda_+ + c_- \cdot \lambda_- = \sum c_i \cdot \lambda_i$$

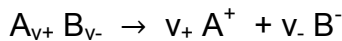
mit

$c_{\pm}$	Ionenkonzentrationen	$\mu_{\pm}$	Beweglichkeit der Ionen
$z_{\pm}$	Ladungszahl	F	Faradaykonstante

Um die eine Größe einzuführen, die von der Menge der gelösten Substanz unabhängig ist, werden eingeführt:

- die molare elektrische Leitfähigkeit  $\Lambda$   
 $\Lambda = \kappa / c$  mit c: Salzkonzentration der Lösung
- und die Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda^*$   
 $\Lambda^* = \kappa / N$  mit N: Normalität der Lösung.

Als Starke Elektrolyte bezeichnet man solche Salzlösungen, in denen die Salze vollständig in Ionen dissoziieren:



Wenn  $c_0$  die Salzkonzentration ist, gilt für die Konzentrationen der Kationen und Anionen:

$$c_+ = v_+ c_0 \quad \text{und} \quad c_- = v_- c_0$$

Damit wird 
$$\kappa = c_0 \cdot (v_+ \cdot z_+ \cdot \mu_+ \cdot F + v_- \cdot z_- \cdot \mu_- \cdot F)$$

und: 
$$\frac{\kappa}{c_0} = \Lambda_0 = v_+ \cdot z_+ \cdot \mu_+ \cdot F + v_- \cdot z_- \cdot \mu_- \cdot F = v_+ \cdot \lambda_+ + v_- \cdot \lambda_-$$

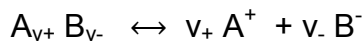
$$\frac{\kappa}{N} = \frac{\kappa}{c_+ \cdot z_+} = \frac{\kappa}{c_- \cdot z_-} = \Lambda^* = \mu_+ \cdot F + \mu_- \cdot F = \Lambda_+^* + \Lambda_-^*$$

mit

$$\Lambda_{+-}^* = \mu_{+-} \cdot F = \frac{\lambda_{+-}}{z_{+-}}$$

- $\Lambda_0$  - kann berechnet werden, wenn die Ionenbeweglichkeiten bei der Konz.  $c_0$  bekannt sind
- kann bei starken Elektrolyten experimentell bestimmt werden, wenn bei bekannter Salzkonzentration  $c_0$ ,  $\kappa$  gemessen wird.
- $\Lambda_0$  - ist konzentrationsabhängig, mit  $c \rightarrow 0$ ,  $\Lambda_0 \rightarrow \Lambda_\infty$

Bei Schwachen Elektrolyten sind nicht alle Moleküle einer gelösten Substanz in Ionen dissoziiert.



In diesem Fall benötigt man den sogen. Dissoziationsgrad  $\alpha$ . Er ist definiert als Bruchteil der dissoziierten Teilchen von den ursprünglich in das Lösungsmittel eingebrachten Teilchen:

$$\alpha = c_{\pm} / c_0$$

$c_{\pm}$     Konz. der dissoziierten Teilchen  
 $c_0$     Anfangskonz. der Teilchen  
 $\alpha = 1$    für vollständige Dissoziation  
 $\alpha < 1$    für unvollständige Dissoziation

$$\rightarrow c_{\pm} = \alpha c_0$$

Unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Koeffizienten  $v_{\pm}$  folgt:

$$c_+ = v_+ \alpha c_0 \quad \text{und} \quad c_- = v_- \alpha c_0$$

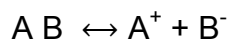
Damit wird 
$$\kappa = \alpha \cdot c_0 \cdot (v_+ \cdot z_+ \cdot \mu_+ \cdot F + v_- \cdot z_- \cdot \mu_- \cdot F) = \alpha \cdot c_0 \cdot \Lambda_0$$

Experimentell wird bei gegebener Salzkonzentration  $c_0$ ,  $\kappa$  bestimmt und es ergibt sich eine gemessene molare spezifische Leitfähigkeit  $\Lambda = \kappa / c_0$

Damit wird 
$$\frac{\kappa}{c_0} = \alpha \cdot \Lambda_0 = \Lambda \rightarrow \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

Aus bekannten  $\Lambda_0$ -Werten und gemessenen  $\Lambda$ -Werten kann man  $\alpha$  bestimmen. Bei vollständiger Dissoziation ist  $\Lambda = \Lambda_0$ .

Die Dissoziation eines binären Salzes A B ( $v = 1$ ):



lässt sich mit dem Massenwirkungsgesetz beschreiben:

$$K_D = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

Mit  $c_{\pm} = \alpha c_0$  und  $\alpha = \Lambda/\Lambda_0$  wird daraus:

$$K_D = \frac{\alpha^2 \cdot c_0^2}{(1 - \alpha)c_0} = \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{1 - \alpha} = \frac{\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)^2 \cdot c_0}{1 - \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)} \quad (1)$$

bzw.

$$c_0 = K_D \cdot \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha^2}\right) \quad (2)$$

## Aufgabenstellung

- a) Bestimmen Sie experimentell (bei konstanter Temperatur)
- die Leitfähigkeit des verwendeten Wassers
  - die Leitfähigkeit von wässrigen Lösungen von Essigsäure in Abhängigkeit vom Grad der Verdünnung.

Ermitteln Sie daraus

- die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  und die molare Leitfähigkeit  $\Lambda$
- den Dissoziationsgrad  $\alpha$
- die Dissoziationskonstante  $K_D$  graphisch als Steigung aus (2)

- b) Bestimmen Sie die Leitfähigkeiten von wässrigen Lösungen von Natriumchlorid in Abhängigkeit vom Grad der Verdünnung und berechnen daraus  $\Lambda_{\infty}$ .

## Versuchsdurchführung

Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten ist stark temperaturabhängig, um Messwerte zu vergleichen, werden sie auf eine festgelegte Temperatur umgerechnet und auf dem Display angezeigt (FUNKTION: AUTO). Die Referenztemperatur beträgt heute üblicherweise 25 °C.

### 1. Kalibrierung des Konduktometers mit 0,001 m KCl

Der Messgefäß und Messelektrode werden mit 0,001 mol/l KCl gespült und anschl. gefüllt. Die Elektrode wird in die Lösung eingetaucht.

$$\kappa_{\text{KCl}} (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}) \qquad 25 \text{ °C} : 0,147 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

### 2. Messung von $\kappa$ des destillierten Wassers

Analog zur Kalibrierung.

### 3. Spez. Leitfähigkeit der Essigsäure

Es werden 100 ml Lösung folgender Konzentration hergestellt und  $\kappa$  gemessen (Die Temperatur ist konstant zu halten):

0,1 mol/l	0,05 mol/l
0,025 mol/l	0,02 mol/l
0,01 mol/l	0,005 mol/l

### 4. Spez. Leitfähigkeit der NaCl-Lösung

Es werden 100 ml Lösung folgender Konzentration hergestellt und  $\kappa$  gemessen (Die Temperatur ist konstant zu halten):

0,1 mol/l	0,04 mol/l	0,005 mol/l
0,08 mol/l	0,02 mol/l	0,004 mol/l
0,06 mol/l	0,01 mol/l	0,002 mol/l

### 5. Genaue Konzentration von Essigsäure und NaCl-Lösung

Die verwendeten Lösungen von Essigsäure und NaCl sind jeweils nur ungefähr 0.1 mol/l. Die genaue Konzentration der Essigsäure wird nach den Leitfähigkeitsmessungen per Titration bestimmt. Die genaue Konzentration der NaCl für die Auswertung wird aus der auf der Flasche angegebenen Einwaage errechnet.

## Versuchsauswertung

a) für die Essigsäurelösung:

Der Dissoziationsgrad ist zu bestimmen.

Die Ionenleitfähigkeiten  $\lambda_{\infty}$  des Hydroniumions und des Acetations betragen bei 25 °C:

$$\begin{aligned}\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-): & 40,9 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \\ \lambda(\text{H}^+): & 349,8 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

- Die molare Leitfähigkeit und der Dissoziationsgrad sind als Funktion der Konzentration graphisch darzustellen.
- Die Konzentration ist als Funktion von  $\left(\frac{1-\alpha}{\alpha^2}\right)$  graphisch darzustellen.
- Die Dissoziationskonstante  $K_D$  ist **graphisch** als Steigung aus (2) zu bestimmen.

b) für die NaCl-Lösung:

Die molare Leitfähigkeit ist als Funktion der Konzentration  $c$  und  $\sqrt{c}$  graphisch darzustellen.

$\Lambda_{\infty}$  ( $c \rightarrow 0$ ) ist im Gültigkeitsbereich ( $c < 0,02 \text{ mol/l}$ ) des **KOHLRAUSCHschen Quadratwurzelgesetzes graphisch** zu ermitteln:

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - k \sqrt{c}$$

$k$  ist eine stoffabhängige Konstante.

**Die Ergebnisse von a) und b) sind zu diskutieren, vergleichen Sie  $K_D$  von Essigsäure und  $\Lambda_{\infty}$  von NaCl mit den Literaturwerten.**

## Zubehör

10 Messkolben (100 ml)		
1 Becherglas (50 ml)	KCl	0,001 mol/l
1 Magnetrührer+Fisch	CH <sub>3</sub> COOH	ca. 0,1 mol/l
1 Messgefäß (ca. 50 ml)	NaCl	ca. 0,1 mol/l
1 Konduktometer mit Messelektrode		