



Versuch 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

Salze, Säuren und Laugen (Elektrolyte) zerfallen in geeigneten Lösungsmitteln in solvatisierte Ionen, die als bewegliche Ladungsträger den Leitwert 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.

Wichtige Größen zur Charakterisierung von Elektrolytlösungen sind die spezifische Leitfähigkeit,

$$\kappa = \frac{L \cdot d}{A}$$

die molare Leitfähigkeit,

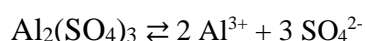
$$\Lambda_{mol} = \frac{\kappa}{c}$$

sowie die Äquivalentleitfähigkeit:

$$\Lambda_{eq} = \frac{\kappa}{c \cdot n_e}$$

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

Bsp. 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 und der Wertigkeit des Kations:

$$n_e = 2 * 3 = 6$$



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 Elektrolyts zwischen den Elektroden A und Abstand der Elektroden d) beeinflusst. Da die Leitfähigkeitsmesszelle meist nicht exakt die oben genannten mechanischen Dimensionen hat, kalibriert man die vorhandene Zelle durch Messung des Leitwerts L_{exp} einer KCl-Lösung bekannter spezifischer Leitfähigkeit κ_{Lit} . Aus dem Quotienten der beiden Werte ergibt sich die Zellkonstante C :

$$C = \frac{d}{A} = \frac{\kappa_{\text{Lit}}}{L_{\text{exp}}}$$

In den folgenden Messungen werden alle experimentell gefundenen Leitwerte mit 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. Daraus ergibt sich folgende Formel für die spezifische Leitfähigkeit:

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

Bei höheren Konzentrationen kann die Leitfähigkeit von 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 erschließen sich aus dem Kohlrausch-Quadratwurzelgesetz:

$$\Lambda_{\text{eq.}} = \Lambda_0 - k \cdot c^{1/2} \quad \text{oder} \quad k = \frac{d\Lambda_{\text{eq.}}}{d\sqrt{c}}$$

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

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

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

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{Ac}^-} = \alpha \cdot c_0$$

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

Die Dissoziationskonstante schwacher Elektrolyte kann damit wie folgt 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 Λ_{eq} als Funktion von $c^{1/2}$ keine Gerade ergibt. Dies ist auf den Dissoziationsgrad α zurückzuführen, welcher sich mit der Konzentration des Elektrolyten ändert. Eine Extrapolation zur Ermittlung von Λ_0 ist dadurch recht unsicher, praktisch kaum möglich. Da sich Λ_0 additiv aus den Kationen- und Anionenleitfähigkeiten zusammensetzt, kann der Wert von Λ_{0,CH_3COOH} folgendermaßen ermittelt werden:

$$\begin{aligned}\Lambda_{0,HCl} &= \lambda_{0,H^+} + \lambda_{0,Cl^-} \\ \Lambda_{0,NaCl} &= \lambda_{0,Na^+} + \lambda_{0,Cl^-} \\ \Lambda_{0,CH_3COONa} &= \lambda_{0,Na^+} + \lambda_{0,CH_3COO^-}\end{aligned}$$

$$\Lambda_{0,HCl} - \Lambda_{0,NaCl} + \Lambda_{0,CH_3COONa} = \lambda_{0,H^+} + \lambda_{0,CH_3COO^-} = \Lambda_{0,CH_3COOH}$$

Kontrollfragen

- 1) Warum müssen Leitfähigkeitsmessungen von Elektrolytlösungen mit Wechselspannung ausgeführt werden?
- 2) Warum durchläuft die spezifische Leitfähigkeit vieler Elektrolytlösungen mit zunehmender Elektrolytkonzentration ein Maximum?
- 3) Wie verhält sich die elektrolytische Leitfähigkeit bei steigender Temperatur? Wie ist der Verlauf zu erläutern?
- 4) Für eine 0,005 M Schwefelsäure wurde ein Zellwiderstand von 171 Ω ermittelt. Berechnen Sie unter der Berücksichtigung einer Zellkonstante $C = 0,67 \text{ cm}^{-1}$ die molare Leitfähigkeit Λ_{mol} und die Äquivalenzleitfähigkeit Λ_{eq} . Berechnen Sie außerdem die Grenzleitfähigkeit Λ_0 von Schwefelsäure aus den Ionengrenzleitfähigkeiten aus der Literatur (Referenzierung nicht vergessen!).
- 5) Wie groß ist die spezifische Leitfähigkeit von ultrareinem Wasser (sogenanntem "Leitfähigkeitswasser")? Berechnen Sie aus diesem Wert das Ionenprodukt des Wassers. Vergleichen Sie mit einem Wert aus der Literatur.
- 6) Muss diese Eigenleitfähigkeit von Wasser in den Experimenten berücksichtigt werden? Falls ja, wie?
- 7) 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 ermitteln?



Durchführung

Chemikalien und Geräte

Wässrige Lösungen von 0,01 M KCl

Wässrige Lösungen von 0,1 M HCl, NaCl, CH₃COOH und CH₃COONa

Gesättigte CaSO₄-Lösung

Leitfähigkeitsmesszelle

RCL-Messbrücke

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 1000 Hz 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 Grobabweich 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 Grobabweich leicht drehbar ist. Falls der Grobabweich schwergängig ist muss diese Einstellung des Feinabgleichs wiederholt werden.



Abbildung 1: Bedienelemente der RLC-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

$$C = \frac{\kappa_{\text{Lit}}}{L_{\text{exp.}}}$$

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 bzw. der jeweils höher konzentrierten Lösungen der Konzentrationsreihe hergestellt.

Bei der Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit wird mit der verdünntesten Lösung begonnen (Warum?).

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

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

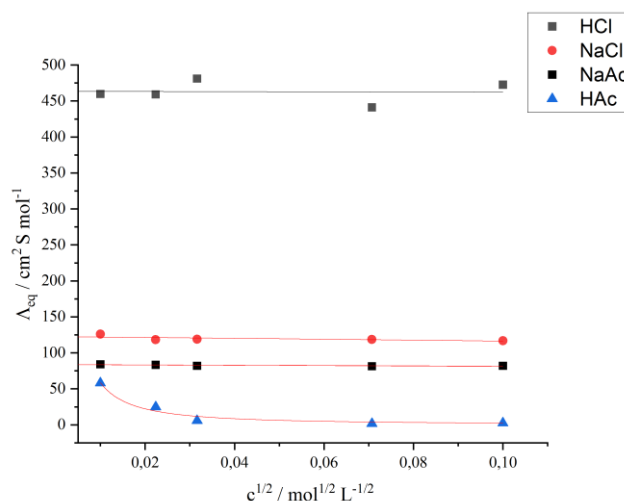


Abbildung 2: Typische Werte molarer Äquivalentleitfähigkeit in der Auftragung nach Kohlrausch.



Auswertung

Das Versuchsprotokoll sollte die berechnete Zellkonstante sowie die graphische Auftragung der ermittelten Äquivalentleitfähigkeiten als Funktion von $c^{1/2}$ (Kohlrausch'sches Quadratwurzelgesetz, siehe Abbildung 2) 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.

Für Essigsäure sind außerdem der Dissoziationsgrad α und die Dissoziationskonstante K_c zu berechnen und als Funktion der Konzentration darzustellen (siehe Abbildung 3).

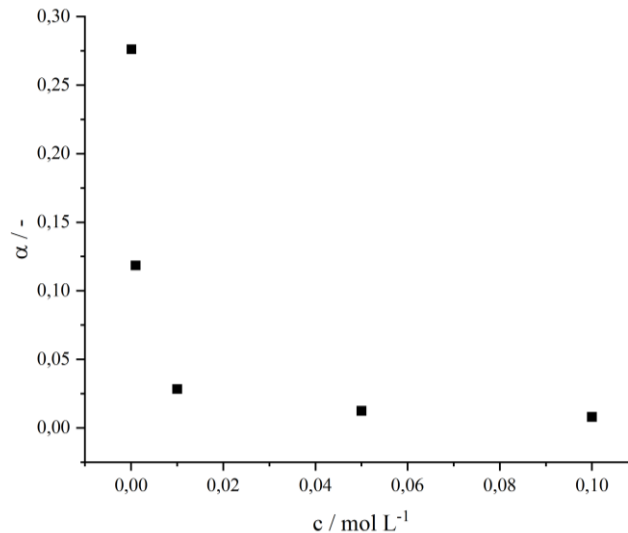


Abbildung 3: Dissoziationsgrad α von Essigsäure als Funktion der Konzentration.

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!).

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.