

Leitfähigkeit schwacher Elektrolyte

Theorie

In einer homogenen Elektrolytlösung besteht zwischen zwei Elektroden, die sich im Abstand d voneinander befinden, nach dem Anlegen einer Spannung U das elektrische Feld $E = U \cdot d^{-1}$. Aufgrund dieses Feldes wirkt auf die Ionensorte i , deren Ladungszahl z_i ist, die Kraft $|\mathbf{F}_E| = z_i \cdot e \cdot |E|$, durch welche Kationen in Richtung der Kathode und Anionen in Richtung der Anode beschleunigt werden. Nach dem Gesetz von Stokes wirkt dieser Ionenbewegung eine Reibungskraft entgegen:

$$|\vec{F}_R| = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_i \cdot |\vec{v}_i|,$$

wobei \vec{v}_i die Ionengeschwindigkeit, r_i der Ionenradius und η die Lösemittelviskosität ist. Herrscht das Kräftegleichgewicht $|\mathbf{F}_E| = |\mathbf{F}_R|$, so definiert man u_i als die Ionenbeweglichkeit im elektrischen Feld:

$$u_i = \frac{|\vec{v}_i|}{|E|} = \frac{z_i \cdot e}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_i}.$$

Der Gesamtstrom I im Querschnitt A bei angelegter Spannung U in der Elektrolytlösung der Konzentration c ist gegeben durch:

$$I = \frac{Q}{t} = F \cdot A \cdot (v^+ \cdot z^+ \cdot c \cdot u^+ + v^- \cdot |z^-| \cdot c \cdot u^-) = d^{-1} \cdot U \cdot F \cdot A \cdot (v^+ \cdot z^+ \cdot c \cdot u^+ + v^- \cdot |z^-| \cdot c \cdot u^-).$$

Dem Ohm'schen Gesetz ist zu entnehmen, dass gilt:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{d} \cdot F \cdot A \cdot (v^+ \cdot z^+ \cdot c \cdot u^+ + v^- \cdot |z^-| \cdot c \cdot u^-).$$

Anstelle des Widerstandes R , der noch vom Querschnitt A und der Länge d des elektrolytischen Leiters abhängt, betrachtet man den spezifischen Widerstand $\rho = R \cdot A / d$ bzw. seinen Kehrwert, die Leitfähigkeit $\kappa = \rho^{-1}$. Als Äquivalentleitfähigkeit bzw. molare Leitfähigkeit bezeichnet man $A_c = \kappa \cdot c^{-1}$; nach dem Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung von Kohlrausch ist $A_c = v^+ \cdot A_c^+ + v^- \cdot A_c^-$ mit $A_c^+ = F \cdot z^+ \cdot u^+$ und $A_c^- = F \cdot |z^-| \cdot u^-$. Der Grenzwert der Äquivalentleitfähigkeit strebt für unendliche Verdünnungen einem endlichen Wert A^0 entgegen:

$$\lim_{c \rightarrow 0} A_c = A^0.$$

Nach dem Quadratwurzelgesetz von Kohlrausch gilt für die Äquivalentleitfähigkeit:

$$A_c = A^0 - \text{const.} \cdot \sqrt{c}.$$

Für den Dissoziationsgrad α schwacher Elektrolyte gilt nach Svante Arrhenius (1859-1927), der 1903 für seine Arbeiten zur elektrolytischen Dissoziation den Nobelpreis erhielt:

$$\alpha = \frac{A_c}{A^0}.$$

Das von Wilhelm Ostwald (1853-1932) 1888 aus Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit abgeleitete Verdünnungsgesetz lässt die Dissoziationskonstante K_c gegeben sein zu:

$$K_c = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = \frac{A_c^2 \cdot c}{(A^0 - A_c) \cdot A^0}.$$

Versuch

Ziel des Versuches war, von einer unbekannt schwachen Säure den Grenzwert der Äquivalentleitfähigkeit für unendliche Verdünnung Λ^0 , die Dissoziationskonstante K_c und den Dissoziationsgrad α in Abhängigkeit von sieben verschiedenen Konzentrationen c zu bestimmen.

Bei den Leitfähigkeitsmessungen der Lösungen wurden die geometrischen Abmessungen der Versuchsanordnung durch Einführung einer Zellkonstante C zusammengefasst, somit ist $\kappa = C \cdot R^{-1}$. Der Widerstand R wurde jeweils mit einer Wheatstone'schen Brückenschaltung gemessen. Alle relevanten Daten und Diagramme sind im Anhang festgehalten.

Die Zellkonstante ergab sich durch Widerstandsmessung einer 0,1 molaren KCl-Lösung bekannter Leitfähigkeit zu $C = 0,5689 \text{ cm}^{-1}$.

Da die Konzentration der unbekannt Stammlösung, einer 1:1 wertigen Säure, nicht angegeben war, wurde sie durch Titration mit einer 0,1 molaren Natronlauge zu $c = 0,074 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bestimmt.

Hernach wurden sieben verschiedene Verdünnungen, entmineralisiertes Wasser als Solvens nutzend, von dieser Stammlösung angesetzt.

Durch Messung des Wasserwiderstandes konnte die Leitfähigkeit des entmineralisierten Wassers zu $6,99 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bestimmt werden, die in Folge von den Leitfähigkeitswerten der sieben Verdünnungen subtrahiert wurde, damit jeweils die reine Leitfähigkeit der Säure betrachtet werden kann.

Mit der niedrigsten Konzentration beginnend, da andersherum jedesmal die Messzelle sehr intensiv hätte gereinigt werden müssen, wurden die Widerstände der sieben Verdünnungen gemessen und somit deren Leitfähigkeit bestimmt. Nach Subtraktion der Leitfähigkeit des Wassers wurde die Äquivalentleitfähigkeit Λ_c durch Division der Leitfähigkeitswerte durch die jeweilige Lösungskonzentration, samt Kehrwert Λ_c^{-1} bestimmt. Der Kehrwert der Äquivalentleitfähigkeit Λ_c^{-1} wurde gegen die Leitfähigkeit κ aufgetragen, so dass man eine Gerade der Funktion $\Lambda_c^{-1} = [K_c \cdot (\Lambda^0)^2]^{-1}$ erhält. Aus dem y-Achsenabschnitt ergibt sich die Äquivalentleitfähigkeit für unendliche Verdünnung zu $\Lambda^0 = 373,13 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, die Abweichung vom Literaturwert beträgt 4,7%.

Aus der Geradensteigung $m = [K_c \cdot (\Lambda^0)^2]^{-1}$ erhält man die Dissoziationskonstante zu $K_c = 1,641 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, dies entspricht einer Abweichung vom Literaturwert von 7,3%. Die hohen Abweichungen von den Literaturwerten $\Lambda^0 = 391 \text{ cm}^2 \cdot \Omega \cdot \text{mol}$ und $K_c = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ lassen sich durch folgende Faktoren erklären: Die Temperatur stimmte aufgrund des Thermostaten nicht immer mit dem Sollwert überein, zudem erwies sich die Widerstandsmessung mit dem „magischen Auge“ als äußerst problematisch und ungenau.

Der Versuch zeigt die Gültigkeit des Oswald'schen Verdünnungsgesetzes: Mit steigender Konzentration des Elektrolyten steigt die Leitfähigkeit der Lösung an, da mehr Ionen vorhanden sind. Die Äquivalentleitfähigkeit jedoch sinkt mit steigender Konzentration ab, was darauf zurückzuführen ist, dass der Dissoziationsgrad mit zunehmender Konzentration abnimmt.