

Protokoll

über

Versuch Nr. 13
Elektrolytleitfähigkeit

Problemstellung:

Die Dissoziationskonstante von Essigsäure in wässriger Lösung wird mit Leitfähigkeitsmessungen bestimmt.

Theorie:

Die spezifische Leitfähigkeit eines Leiters oder einer Elektrolytlösung ist als der Kehrwert des spezifischen Widerstandes definiert. Dieser wiederum ergibt sich für einen Leiter aus der Gleichung

$R = \rho l/F$ mit der Länge l , der Fläche F und dem Widerstand R
beziehungsweise für eine Elektrolytlösung, bei der l und F nicht genau bestimmbar sind, aus der Gleichung

$$R = \rho C = \kappa^{-1} C \quad \text{mit der Zellkonstanten } C.$$

Da die spezifische Leitfähigkeit direkt proportional zur Konzentration der Elektrolytlösung ist, definiert man die Äquivalentleitfähigkeit, um ein konzentrationsunabhängiges Maß für die Leitfähigkeit zu erhalten:

$$\Lambda = 1000\kappa/c_{\text{eq}} \quad \text{mit der Konzentration } c_{\text{eq}}$$

Die Dissoziation der Essigsäure ist durch folgende Gleichung gegeben:



Hieraus folgt über das Massenwirkungsgesetz für die Dissoziationskonstante:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

Der Dissoziationsgrad ist dann definiert durch:

$$a = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + [\text{HAc}]}$$

Für K ergibt sich dann:

$$K = \frac{a^2 c}{1 - a}$$

Da die Äquivalentleitfähigkeit in Näherung der Konzentration der Ionen und damit α proportional ist und für unendliche Verdünnung ($\alpha=1$) in Λ_0 übergeht, kann der Dissoziationsgrad durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt werden:

$$\alpha = \Lambda/\Lambda_0$$

$$K = \frac{(\Lambda / \Lambda_0)^2 c}{1 - \Lambda / \Lambda_0}$$

Bei schwachen Elektrolyten muß Λ_0 über die Äquivalentleitfähigkeiten der einzelnen Ionen bestimmt werden:

$$\Lambda_0(\text{HAc}) = \Lambda_0(\text{HCl}) + \Lambda_0(\text{NaAc}) - \Lambda_0(\text{NaCl})$$

Durchführung:

Da die Dissoziationskonstante bei 30°C bestimmt werden soll, wird in einem Thermostatisiergefäß gearbeitet, welches auf einem Magnetrührer steht. In der Meßzelle befindet sich ein Thermometer und die Leitfähigkeitssonde. An dieser Leitfähigkeitssonde befinden sich zwei Platinelektroden, über die die Leitfähigkeit gemessen wird. Die Sonde ist mit dem Leitfähigkeitsmeßgerät verbunden. Über einen Warmwasserthermostaten wird im Versuchsgefäß die benötigte Temperatur erzeugt. Die Meßzelle wird mit 50 ml 0,1 n Essigsäure befüllt und nach Erreichen der von 30°C die Leitfähigkeit am Meßgerät abgelesen. Anschließend wird die Hälfte des Volumens aus der Meßzelle entfernt und mit dest. Wasser aufgefüllt, die Konzentration dadurch halbiert. Wiederum wird nach Einstellen der korrekten Temperatur die Leitfähigkeit abgelesen. Die Konzentration wird so lange halbiert bis die Leitfähigkeit unter $30 \mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ absinkt. Eine Fortführung der Verdünnungsreihe ist nicht sinnvoll, da die Leitfähigkeit von destilliertem Wasser $1-2 \mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ beträgt.

Auswertung:

- Siehe Anhang -

Es ist zu erkennen, daß die Dissoziationskonstante mit zunehmender Verdünnung, abnimmt; dies ist vermutlich durch die Autoprotolyse des Wassers zu erklären.

Als Mittelwert ergibt sich aus den Messungen ein pK_D -Wert von 4,96. Der in der Literatur angegebene Wert für 25°C beträgt 4,75.