

Laborpraxis für physikalische Chemie

verfasst von:

Barna Kovács

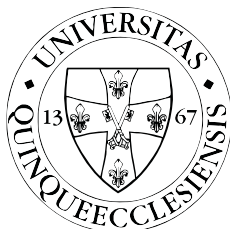
Sándor Kunsági-Máté

András Kiss

Géza Nagy

übersetzt von:

András Kiss



Abteilung für allgemeine und physikalische Chemie

Universität Pécs

23. Juli 2018

Inhaltsverzeichnis

1	Bestimmung des Dissoziationskonstante von schwachen Säuren mit Leitfähigkeitsmessung	3
---	--	---

1 Bestimmung des Dissoziationskonstante von schwachen Säuren mit Leitfähigkeitsmessung

1.1 Theoretische Grundlage

Elektrischer Widerstand ist eine Eigenschaft des Materials. Nach dem ohmschen Gesetz ist zwischen den Materialien durchfliessenden Stromstärke (I) und den Strom erstellenden Spannung (U) ein gerades Verhältniss.

$$U = I \cdot R \quad (1.1)$$

wo der Verhältnissfaktor R als Widerstand des Materials genannt wird, dessen Einheit ist der ohm (Ω). An spezifischer Widerstand verstehen wir den Quotient von der Spannung die zur Erstellung von ein 1 A (Amper) starken Strom nötig ist und den Strom von 1 A.

In der Elektrochemie ist es aus mehreren Hinsichten bevorzuglich, wenn wir den Reziprok von oben genannten Einheiten benutzen: den Reziprok vom Widerstand nennen wir Leitfähigkeit (Einheit ist Siemens, $S = 1/\Omega$), den Reziprok von spezifischen Widerstand nennen wir spezifischen Leitfähigkeit (Einheit ist S/cm). An spezifischen Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen (κ) nennen wir die Leitfähigkeit von Elektrolytlösung zwischen zwei Leitern von erste Klasse die 1 cm entfernt von einander sind und eine Fläche von 1 cm^2 haben. Die spezifische Leitfähigkeit ist abhängig von der materiellen Qualität, von der Konzentration und von der Temperatur des Elektrolyten. An molar spezifische Leitfähigkeit (Λ_m) verstehen wir den Quotient von der spezifischer Leitfähigkeit und der Konzentration.

$$\Lambda_m = \frac{\kappa 1000}{c} = \kappa V \quad (1.2)$$

wo c ist Konzentration ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), und V ist Verdünnung.

Die molare Leitfähigkeit der unendlich verdünnten Lösung wird molare Grenzleitfähigkeit genannt (Λ_m^0). Nach *Kohlrausch*¹ summiert sich die Leitfähigkeit von Anionen und Kationen in dünnen Lösungen von starken Elektrolyten.

$$\Lambda_m^0 = \lambda_a^0 \nu_a z_a + \lambda_k^0 \nu_k z_k \quad (1.3)$$

wo z_a, z_k sind die Ladung, ν_a, ν_k sind die stöchiometrischen Faktoren, und λ_a^0, λ_k^0 sind die Grenzleitfähigkeiten von Anionen (a) und Kationen (k).

Die Leitfähigkeit von dünnen Elektrolyten werden bezeichnet als:

¹Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch war ein deutscher Physiker und Physikochemiker.

$$\lambda_c = \alpha \lambda_0 \quad (1.4)$$

wo α den Dissoziationsgrad, λ_0 die Grenzleitfähigkeit bedeutet.

Der Dissoziationskonstant einer schwachen Säure ist berechenbar wenn die Konzentration und der Dissoziationsgrad bekannt ist:

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (1.5)$$

Es ist aber erwähnenswert, dass nach dem Debye–Hückel–Grenzgesetz, der Dissoziationskonstant K_d bei konstanter Temperatur auch von Permittivität abhängig ist.

Wenn wir die nach α geordnete Form der Gleichung 1.4 in die vorherige Gleichung substituieren, dann kommen wir auf den von *Ostwald*² bestimmten Zusammenhang der Dissoziation von schwachen Elektrolyten. Dieser Zusammenhang ist als *Ostwaldsche Verdünnungsgesetz* bekannt:

$$K_d = \frac{\lambda_c^2 c}{\lambda_0^2 - \lambda_0 \lambda_c} \quad (1.6)$$

Das bedeutet, dass wir dem K_d mit Leitungsfähigkeitsmessungen bestimmen können. λ_c ist direkt messbar, während λ_0 mit der umgeordneten Form von Gesetz 1.6 bestimmbar ist:

$$\frac{1}{\lambda_c} = \lambda_c c \frac{1}{K_d \lambda_0^2} + \frac{1}{\lambda_0} \quad (1.7)$$

Wenn wir $1/\lambda_c$ als Funktion von $\lambda_c c (= \kappa)$ erzeichnen, bekommen wir eine Gerade mit ein Ordinatenabschnitt von $1/\lambda_0$. Wenn λ_c und λ_0 bekannt ist, können wir auch den Wert K_d bestimmen. Bei der Ausführung der Messungen sind folgende Dingen zu beachten:

- (a) Neben der gelösten Substanz trägt das Lösungsmittel zur gemessenen Leitfähigkeit der Lösung bei. Mit eine zusätzlichen Messung bestimmen wir die Leitfähigkeit der Lösungsmittel ($G_{\text{Lösungsmittel}}$), und diesen Wert subtrahieren wir aus dem Leitfähigkeit der Lösung.
- (b) In der Praktik messen wir die Leitfähigkeit nicht mit dem Messgerät aus der Definition von spezifischen Leitfähigkeit, sondern mit einer einfacher, nutzbarer Zelle mit abweichender Geometrie. Den Unterschied berücksichtigen wir mit der Kalibrationparameter genannt als Zellenkonstant C . Der Zellenkonstant bezeichnet die Verbindung zwischen der Lösung mit einen bekannten spezifischen

²Friedrich Wilhelm Ostwald war ein deutsch-baltischer Chemiker und Philosoph.

Leitfähigkeit (κ_{ref}) und mit der Messzelle gemessene Leitfähigkeit ($G_{gemessene}$). Die Einheit von Zellenkonstant ist m^{-1} oder cm^{-1} .

$$C = \kappa_{ref}/G_{measured} \quad (1.8)$$

Aufgrund dessen bekommen wir den Beitrag der Lösung zur Leitfähigkeit folgender Weise: $\kappa_{kor} = (G_{\text{Lösung}} - G_{\text{Lösungsmittel}})C$, wo κ_{kor} ist ein korrigierte Wert von der spezifischen Leitfähigkeit von gelöste Substanz durch den Zellenkonstant und durch die spezifischen Leitfähigkeit des Lösungsmittels. C ist der Zellenkonstant, nicht zu verwechseln mit der Konzentration, was mit kleinem c bezeichnet wird. So bekommen wir die molare Leitfähigkeit der Lösung folgenderweise:

$$\lambda = \kappa_{kor} V \quad (1.9)$$

wo V verdünnung bedeutet.

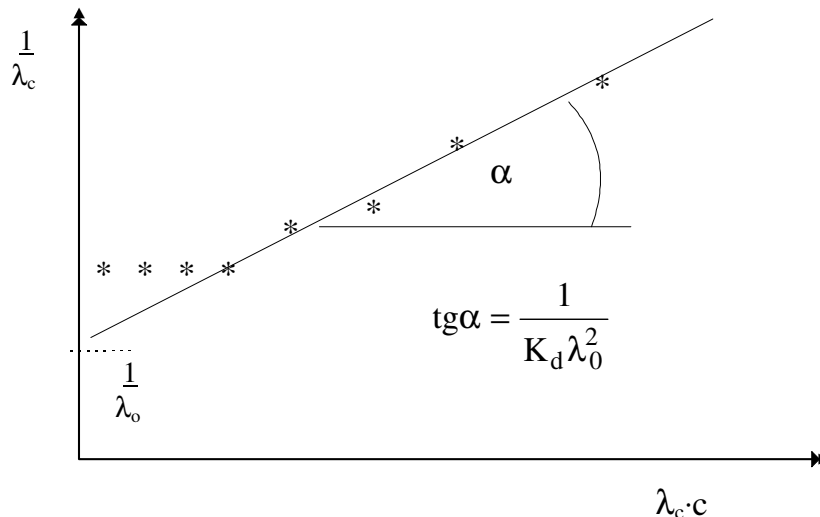


Abbildung 1.1: Bestimmen der molaren Grenzleitfähigkeit (λ_0).

1.2 Beschreibung des Praktikums

Spülen Sie die Elektrode von Konduktometer (Leitfähigkeitsmessgerät) vier-
fünfmal mit vollentsalztes Wasser, dann mit doppelentsalzten Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{S}/\text{cm}$),
was Sie von der technischen Hilfsperson bekommen. Richten Sie eine Alkohollösung
von 20 v/v% Volumenkonzentration zu, mit dem Alkohol (Metanol, Etanol oder
Propanol) was Ihnen der Praktikumleiter anbietet. Richten Sie zweierlei Lösungen
aus der bekommenen 1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Schwachsäure Stammlösung: Nehmen Sie zwei

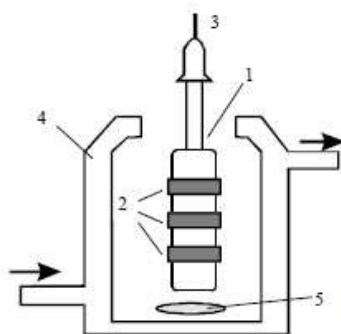


Abbildung 1.2: Schema von dem Leitfähigkeitsmesszellen. 1 - Elektroden, 2 - Platinum, 3 - elektrische Verbindung, 4 - doppelwandiger Behälter, 5 - Magnetrührer.

trockene 100 cm³ Messkolben und geben Sie mit der Pipette 2–2 cm³ Stammlösung rein. Dann füllen Sie den einen Messkolben mit doppelvollentsalztes Wasser, den anderen mit 20 v/v% Alkohollösung bis zur Eichmarke. Messen Sie die Leitfähigkeit in einen Messzylinder. Füllen Sie erst die wasserverdünnte Lösung in den Messzylinder, und messen Sie die Leitfähigkeit. Nachdem saugen Sie 25 cm³ aus dieser Lösung und entleeren Sie sie in einen 50 cm³ grossen Messkolben und füllen Sie bis zur Eichmarke mit doppelvollentsalztes Wasser. Nach der sorgfältigen Spülung der Elektrode, wiederholen Sie die Messungen. Die Prozedur (Verdünnung, Spülung, Messung) wiederholen Sie noch dreimal–viermal. Wiederholen Sie die ganze Prozedur mit den alkoholverdünnten Lösungen genauso, durch Spülung und Verdünnung mit Alkohollösung.

Bei jeder Messung notieren Sie die Temperatur der Lösung, was das Messgerät anzeigt.

Letzendlich, messen Sie die Leitfähigkeit von dem gebrauchten entzaltzten Wasser, und dem Alkohollösung vomit Sie die Messergäbniste korrigieren müssen. Nachdem messen Sie die Leitfähigkeit von 0.1 oder 0.01 M KCl Lösung, damit Sie den Zellenkonstant bestimmen.

Abbildung 1.2 zeigt das Schema von dem Leitfähigkeitsmesszellen. In die Lösung tauchen wir zwei geometrischrichtig definierte indifferente Elektroden, und messen die entstehende Spannung. Um die elektrische Polarisaton zu vermeiden, benutzt das Messgerät Wechselstrom.

1.3 Auswertung der Messungen

1. Rechnen Sie der Zellenkonstant. Die Messergäbnisse fassten Sie in eine Tabelle:
2. Bestimmen Sie grafisch den λ_0 Wert. Mit diesem bekommenen Ergebnissen

c (mol · dm ⁻³)	G _{gemessene}	κ_{korrr} (S · cm ⁻¹)	λ_c	1/ λ_c	$\lambda_c c$	α	K_d
...

(λ_c, λ_0) rechnen Sie die α und K_d auf jede Konzentration.