

**Versuch E 1 – Bestimmung der Dissoziationskonstanten einer
schwachen Säure durch Messung der Leitfähigkeit
der Elektrolytlösung**

Aufgabenstellung:

Durch Leitfähigkeitsmessungen sind die Dissoziationskonstante und der Dissoziationsgrad bei verschiedenen schwachen einbasigen Säuren zu ermitteln. Die erhaltenen Werte für K_c und α sind zu diskutieren.

Grundlagen:

Für starke Elektrolyte (also solche, die vollständig dissoziieren) gilt das Kohlrausch'sche Quadratwurzelgesetz: $\Lambda = \Lambda_\infty - k \cdot \sqrt{c}$. Trägt man die Äquivalentleitfähigkeit gegen die Wurzel der Konzentration auf, erhält man für verdünnte Lösungen eine Gerade, deren Schnittpunkt mit der Ordinate dem Wert von Λ_∞ (also der Leitfähigkeit in der unendlich verdünnten Lösung) entspricht.

Schwache Säuren sind aber durch ihre geringere Dissoziation auch nur schwache Elektrolyte, für die der genannte Zusammenhang nicht mehr gilt. Hier wendet man das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz an:

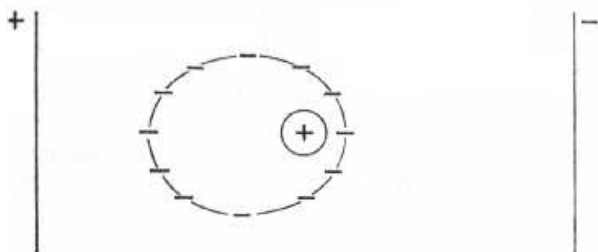
$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_\infty} + \frac{c_0}{K_c \cdot \Lambda_\infty^2} \cdot \Lambda \quad \left(\Rightarrow \Lambda \cdot c = K_c \cdot \Lambda_\infty^2 \cdot \frac{1}{\Lambda} - K_c \cdot \Lambda_\infty \right)$$

Dieses Gesetz lässt sich aus der Dissoziationskonstanten $K_c = \frac{c(A^-) \cdot c(H^+)}{c(HA)}$ herleiten, wenn man für

- $c(HA) = (1 - \alpha) \cdot c_0$,
- $c(A^-) = c(H^+) = \alpha \cdot c_0$ und
- $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ einsetzt.

Die graphische Darstellung von $(\Lambda \cdot c)$ gegen $\frac{1}{\Lambda}$ ergibt eine Gerade mit den Achsenabschnitten $\frac{1}{\Lambda_\infty}$ und $-K_c \cdot \Lambda_\infty$, aus denen sich Λ_∞ und K_c berechnen lassen.

Für eine exaktere Bestimmung der Dissoziationskonstanten muss zusätzlich noch die Debye-Hückel-Theorie berücksichtigt werden. Diese besagt, dass beispielsweise positiv geladene Ionen in der Lösung von negativ geladenen Ionen umgeben ist. Diese Ionenwolke beeinträchtigt die Leitfähigkeit in folgender Weise:



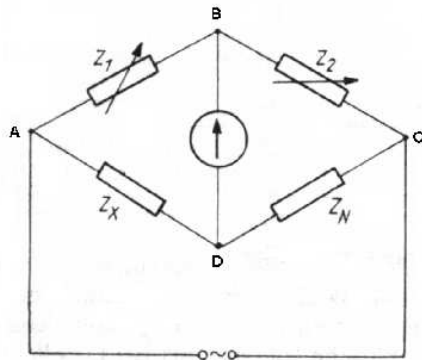
Es kommt zum Relaxationseffekt (Zentralion und Ionenwolke wandern zur gegenseitig geladenen Elektroden → ständige Störung (Deformation) der Ionenwolke und Bestreben, diese immer wieder neu aufzubauen) und zum elektrophoretischen Effekt (Reibungseffekte wegen gegenläufiger Bewegung der solvatisierten Ionen).

Es ist also erforderlich, dass man statt der Konzentrationen der Ionen in der Lösung (nach Arrhenius) die Einzelionenaktivitäten berechnet und einsetzt.

In dem hier durchzuführenden Experiment wird der Widerstand R (bzw. Z) der Elektrolytlösung gemessen,

über den man die Zellkonstante Z und die spezifische Leitfähigkeit κ berechnen kann, die wiederum für die Berechnung der Daten für das Diagramm benötigt werden.

Die Widerstandsmessung erfolgt mit der sogenannten Wheatstonschen Brückenschaltung:



Die Abstände zwischen A und B sowie C und D sind gleich und daher gilt $Z_1 = Z_2$. Der Widerstand Z_N wird so reguliert, dass die Brücke über dem I_A stromlos wird und die Spannung zwischen BD ihr Minimum erreicht. Desweiteren gilt $Z_N = Z_X$ und nach dem Kirchhoffschen Satz $\frac{Z_X}{Z_N} = \frac{Z_1}{Z_2}$.

Geräte/Chemikalien:

- Bürette
- Bechergläser
- Maßkolben
- Thermostat
- Leitfähigkeitsmesszelle
- Wheatston'sche Messbrücke
- Frequenzgenerator
- Amperemeter

- destilliertes Wasser
- schwache Säure
- Kaliumchloridlösung

Durchführung:

- Leitfähigkeitsmesszelle mit dest. H_2O spülen, füllen u. thermostieren
- Widerstand von dest. H_2O messen
- Verdünnungsreihe herstellen
- Leitfähigkeitsmesszelle jeweils mit dem Elektrolyten spülen, füllen u. thermostieren
- Widerstand des Elektrolyten messen
- Leitfähigkeitsmesszelle mit KCl spülen, füllen u. thermostieren
- Widerstand der KCl-Lsg. messen

Messergebnisse

	c in $\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$	R in Ω
H ₂ O	0	28000
Säure	0,2	3200
	0,4	2000
	0,6	1600
	0,8	1410
	1,0	1160
	1,2	1050
KCl-Lsg.	20	37

Auswertung

- Bestimmung der Zellkonstanten ($\kappa_{\text{KCl}} = 2,77 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)

$$Z = \kappa_{\text{KCl}} \cdot R_{\text{KCl}} = \underline{0,1025 \text{ cm}^{-1}}$$

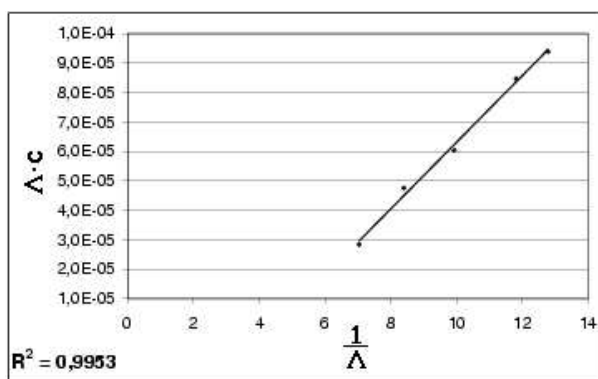
- Spezifische Leitfähigkeit von Wasser

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{Z}{R_{\text{H}_2\text{O}}} = \underline{3,66 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}}$$

•

c_0 in $\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$	$\kappa_{\text{Lsg.}} = \frac{Z}{R_{\text{Lsg.}}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} = \Lambda \cdot c$ in $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\frac{1}{\Lambda} = \frac{c_0}{\kappa_{\text{Lsg.}}}$ in $\frac{\text{mol} \cdot \text{cm}}{\text{l} \cdot \text{S}}$	$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$ (Λ_{∞} siehe unten)
0,2	$2,84 \cdot 10^{-5}$	7,04	0,63
0,4	$4,76 \cdot 10^{-5}$	8,40	0,53
0,6	$6,04 \cdot 10^{-5}$	9,93	0,45
0,8	$6,90 \cdot 10^{-5}$	11,59	0,38
1,0	$8,47 \cdot 10^{-5}$	11,81	0,37
1,2	$9,39 \cdot 10^{-5}$	12,78	0,35

- Diagramm



$$\text{Gleichung: } y = 1,13 \cdot 10^{-5} \cdot x - 4,995 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Achsenabschnitt auf der x-Achse} = a = 4,42 \frac{\text{mol} \cdot \text{cm}}{\text{l} \cdot \text{S}}$$

$$\text{Achsenabschnitt auf der y-Achse} = b = -4,995 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

- Bestimmung von Λ_{∞}

$$\Lambda_{\infty} = \frac{1}{a} = \underline{\underline{226,2 \frac{\text{cm}^2}{\text{mol} \cdot \Omega}}}$$

- Berechnung von K_c

$$K_c = -a \cdot b = \underline{\underline{2,21 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}}}$$

Fehlerrechnung

- a.) Kaliumchloridlg. $\Delta R = 1\Omega$
 dest. Wasser $\Delta R = 500\Omega$
 schwache Säure $\Delta R = 10\Omega$

b.) Fehler der Zellkonstanten: $\Delta Z = \Delta R \cdot \kappa = 1\Omega \cdot 2,77 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{cm} \cdot \Omega} = 0,0028 \frac{1}{\text{cm}}$

$$\Rightarrow \underline{\underline{Z = (0,1025 \pm 0,0028) \text{cm}^{-1}}}$$

- c.) Fehler der spezifischen Leitfähigkeit von dest. H_2O

$$\Delta \kappa(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\Delta Z}{R} + \frac{Z \cdot \Delta R}{R^2} = \left(\frac{0,0028}{28000} + \frac{0,1025 \cdot 500}{28000^2} \right) \text{S} \cdot \text{cm}^{-1} = 1,65 \cdot 10^{-7} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = (3,66 \pm 0,17) \cdot 10^{-6} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}}}$$

- c.) Fehler der spezifischen Leitfähigkeit der schwachen Säure am Bsp.: $c_0 = 0,6 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$

$$\Delta \kappa_{\text{HA}} = \frac{\Delta Z}{R} + \frac{Z}{R^2} \cdot \Delta R + \Delta \kappa_{\text{H}_2\text{O}} = \left(\frac{0,0028}{1600} + \frac{0,1025 \cdot 10}{1600^2} + 1,65 \cdot 10^{-7} \right) \text{S} \cdot \text{cm}^{-1} = 2,32 \cdot 10^{-6} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\kappa_{\text{HA}} = (6,04 \pm 0,23) \cdot 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}}}$$

- d.) Fehler der Konzentration (Ablesegenauigkeit an der Bürette: 0,05 ml) am Bsp.: $c_0 = 0,6 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$

$$\Delta c_0 = \frac{\Delta n}{V} = \frac{0,01 \cdot 5 \cdot 10^{-5} \text{mol}}{0,1} = 5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{c_0 = (600 \pm 5) \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}}}$$

- e.) Fehler der Äquivalentleitfähigkeit am Bsp.: $c_0 = 0,6 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$

$$\Delta \Lambda = \frac{\Delta \kappa}{c_0} + \frac{\kappa \cdot \Delta c_0}{c_0^2} = 4,71 \cdot 10^{-3} \frac{\text{l} \cdot \text{S}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\Lambda = (100,7 \pm 4,7) \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}}}}$$

- f.) Fehler des Dissoziationsgrades am Bsp.: $c_0 = 0,6 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$

$$\Delta \alpha = \frac{\Delta \Lambda}{\Lambda_\infty} \left(1 + \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \right) = 0,03$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\alpha = (0,45 \pm 0,03)}}$$

- g.) Fehler der Dissoziationskonstanten am Bsp.: $c_0 = 0,6 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$

$$\Delta K_c = \frac{\alpha^2 \cdot \Delta c_0}{1-\alpha} + \left(\frac{2\alpha \cdot c_0}{1-\alpha} + \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{(1-\alpha)^2} \right) \cdot \Delta \alpha = 4,33 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{K_c = (22,1 \pm 4,3) \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}}}$$

Diskussion

Um die Genauigkeit dieses Versuches diskutieren zu können, muss als erstes gesagt werden, dass alle Berechnungen auf Näherungen beruhen. So wird beispielsweise davon ausgegangen, dass $f_\Lambda = 1$ gilt (gültig nur für unendlich verdünnte Lösungen), und somit keine Wechselwirkungen zwischen Teilchen in der Lösung stattfinden und diese also unbegrenzt beweglich sind. Mit steigender Konzentration vergrößert sich demnach die hieraus resultierende Abweichung.

Allerdings ist bei den konzentrierteren Lösungen der systematische Fehler, der durch das Verdünnen der Stammlösung innerhalb des Versuches hervorgerufen wurde, kleiner als bei den Lösungen, bei denen nur sehr wenige Milliliter der Stammlösung verwendet wurden.

Eine weitere Näherung beruht auf der angenommenen Stromlosigkeit innerhalb der Wheatstoneschen Brücke, wobei aber lediglich ein Minimum an Potentialdifferenz erreicht werden kann.

Neben der praktischen Unmöglichkeit der Einhaltung der Temperaturkonstanz der Lösungen, gehört auch die große Sensibilität des Gerätes zur Messung der Stromlosigkeit, welches auf bereits geringe äußere Einflüsse anschluss zu einer der Fehlerquellen.

Des weiteren konnten mithilfe der Messanordnung die Widerstände für verdünnte Lösungen maximal auf die Zehnerstelle genau abgelesen werden, da eine Einstellung der Einerstelle durch die praktisch unvermeidbaren, äußeren Beeinflussungen des Nullelementes, die mögliche Unterschiede der Stromstärke überdeckten, unmöglich wurde.

Aus den Messwerten und den berechneten Ergebnissen wird deutlich, dass der Protolysegrad der schwachen Säure mit zunehmender Konzentration abnimmt. Weiterhin wurde mittels des Versuches bestätigt, dass die Leitfähigkeit schwacher Elektrolyte in verdünnten Lösungen mit steigender Elektrolytkonzentration zunimmt.

Zu bemerken ist noch, dass der Messwert bei der Konzentration $c_0 = 0,8 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$ aus dem Diagramm in diesem Protokoll herausgelassen wurde, da er erheblich von der Trendlinie abwich.