

Konduktometrische Bestimmung der  
Dissoziationskonstanten der Essigsäure unter  
Anwendung des Kohlrausch'schen  
Quadratwurzelgesetzes und der unabhängigen  
Ionenwanderung sowie dem Ostwald'schen  
Verdünnungsgesetz.

Bericht von Christian Terhorst, 716822

# Inhaltsverzeichnis

- 1 Aufgabenstellung
- 2 Theoretische Grundlagen
  - 2.1 Messung der Leitfähigkeit
  - 2.2 Leitfähigkeit und spezifische Leitfähigkeit
  - 2.3 Molare Leitfähigkeit und Äquivalentleitfähigkeit
  - 2.4 Elektrolyte und Dissoziation
  - 2.5 Starke Elektrolyte
  - 2.6 Schwache Elektrolyte
- 3 Praktischer Teil
  - 3.1 Messwerte und die zugehörigen Diagramme
  - 3.2 Bestimmung der  $\Lambda^0$  aus den Graphiken
  - 3.3 Bestimmung der Säurekonstanten  $K_s$  von Essigsäure  
Grafische Bestimmung von  $\Lambda_\infty$  (HAc) aus dem  
OSTWALDschen Verdünnungsgesetz
  - 3.4 Rechnerische Bestimmung von  $\Lambda_\infty$  (HAc) über das  
KOHLRAUSCHsches  
Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung
  - 3.5 Rechnerische Bestimmung von  $\Lambda_\infty$  (HAc) über das  
KOHLRAUSCHsches Gesetz der unabhängigen  
Ionenwanderung
- 4 Literatur

## 1 Aufgabenstellung

Konduktometrische Bestimmung der Dissoziationskonstanten der Essigsäure unter Anwendung des Kohlrausch'schen Quadratwurzelgesetzes, der unabhängigen Ionenwanderung und dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz. Messung der spezifischen Leitfähigkeiten von verschiedenen starken und schwachen Elektrolyten in Abhängigkeit von der Konzentration.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Messung der Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit einer Lösung kann man durch den Einbau der Messzelle in einen Zweig der Wheatstone'sche Brückenschaltung messen. Die Wheatstone'sche Brückenschaltung, benannt nach dem Physiker Charles Wheatstone, dient der einfachen und sehr präzisen Messung elektrischer Widerstände. Der zu messende Widerstand  $R_x$  ( der reziproke Wert des Widerstandes ist der Leitwert ) wird mit einem regelbaren  $R_2$  und zwei festen Widerständen  $R_3$  ;  $R_4$  gemäß der Schaltung an der Spannungsquelle angeschlossen.

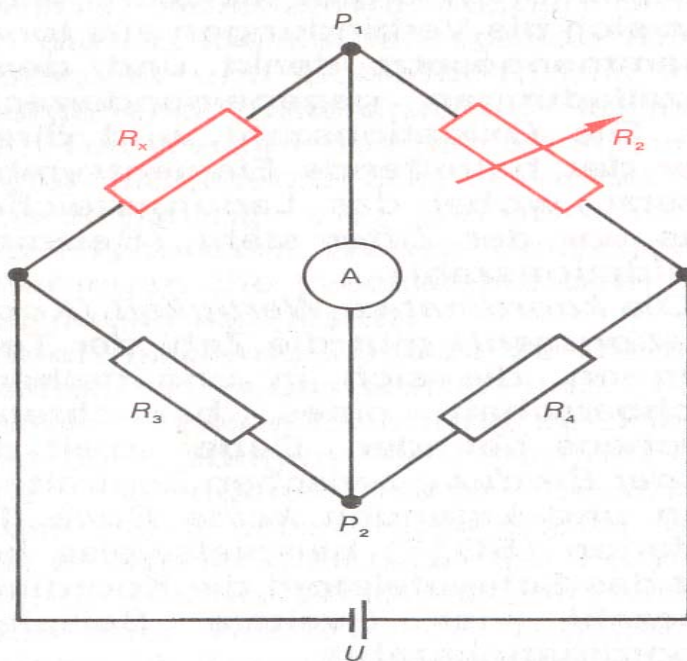


Bild 1: Wheatstone'sche Brückenschaltung

Der Regelwiderstand  $R_2$  wird dabei so eingestellt, dass die über das Amperemeter  $A$  bestehende Verbindung zwischen  $P_1$  und  $P_2$ , die so genannte Brücke, stromlos ist (Abgleichen der Brücke). In diesem Falle ist die Spannung zwischen  $P_1$  und  $P_2$  gleich Null und es gilt:

$$\frac{R_x}{R_2} = \frac{R_3}{R_4} \quad \text{bzw.} \quad R_x = \frac{R_3}{R_4} \cdot R_2$$

In der Praxis kann der Wert von  $R_x$  unmittelbar an der Skala des Regelwiderstandes  $R_2$  abgelesen werden.

In der Chemie wird die WHEATSTONE-Brücke sehr häufig zur Messung des Widerstandes von Elektrolyten benutzt. Um störende Einflüsse durch die infolge des Stromflusses auftretenden chemischen Veränderungen des Elektrolyten während der Messung weitgehend auszuschließen, verwendet man an Stelle von Gleichstrom in der Regel Wechselstrom hinreichend hoher Frequenz. Liegt die Wechselstrom Frequenz im menschlichem Hörbereich (zwischen 16 Hz und 20000 Hz), dann lässt sich die Brücke auch akustisch abgleichen, indem man anstelle eines Amperemeters einen empfindlichen Kopfhörer verwendet. Ist die Brücke stromlos, dann hört man keinen Ton mehr.

## 2.2 Leitfähigkeit und spezifische Leitfähigkeit

Der elektrische Widerstand (OHMscher Widerstand)  $R$  eines mit Strom durchflossenen Leiters ist nach dem OHMschen Gesetz:

$$R = \frac{U}{I} = \rho \frac{l}{A} \quad 1$$

$\rho$  = spezifischer elektrische Widerstand in  $\Omega \cdot \text{cm}$

$l$  = Länge des Leiters in cm

$A$  = Leiterquerschnitt in  $\text{cm}^2$

Die Einheit des Widerstandes ist Ohm [ $\Omega$ ], somit besitzt die Leitfähigkeit die Dimension  $\Omega^{-1}$  oder auch Siemens [S]. Der Widerstand einer Probe nimmt mit steigender Länge zu und mit steigendem Querschnitt  $A$  ab. Die Proportionalitäts-konstante  $\rho$  ist der spezifische Widerstand der Substanz.

In Elektrolytlösungen tritt anstelle des Querschnitts die Fläche von Metallplatten (Elektroden), die zur Stromzuführung in die Lösung eintauchen. Als Länge des Leiters wird der Plattenabstand (Elektrodenabstand) angegeben. Anstelle des spezifischen elektrischen Widerstandes wendet man seinen Kehrwert an, er

heißt spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$ :

$$\kappa = \frac{l}{\rho} \quad 2$$

Wenn der Widerstand in Ohm [ $\Omega$ ] und die Länge in Metern [m] ausgedrückt wird, erhält man für die spezifische Leitfähigkeit [ $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ], häufig wird auch [ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ] angegeben. Nach Anwendung von Gleichung 1 entsteht daraus:

$$\kappa = \frac{1l}{R A} \quad 3$$

die Gleichung wird durch Einführung des Leitwertes ( der Konduktanz )

$$G = 1/R \text{ zu}$$

$$\kappa = G \frac{l}{A} \quad 4 \quad \text{umgeformt.}$$

Die elektrische Leitfähigkeit wird in Gefäßen mit fest angeordneten Leiterplatten (Leitfähigkeitsmesszellen) gemessen. Dabei sind Fläche und Abstand der Platten konstant und ergeben die Zellkonstante C (Widerstandskapazität) der Zelle:

$$C = \frac{l}{A} \quad 5$$

Die Zellkonstante wird bei handelsüblichen Messzellen angegeben oder mit Kalibrierungslösung bestimmt. Hierzu wird die verwendete Messzelle mit einer Lösung bekannter spezifischer Leitfähigkeit kalibriert und die Zellkonstante C berechnet. Aus den Gleichungen 1 bis 5 wird schließlich

$$\kappa = \frac{l}{R} C = G C \quad 6$$

Die elektrische Leitfähigkeit ist umgekehrt proportional dem elektrischen Widerstand des Elektrolyten.

### 2.3 Molare Leitfähigkeit und Äquivalentleitfähigkeit

Wegen der unterschiedlichen Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei verschiedenen Elektrolytlösungen ist es zweckmäßig, für den Vergleich des Leitvermögens verschiedener Elektrolyte die elektrische Leitfähigkeit auf die molare Konzentration  $c$  zu beziehen. Wir erhalten dann die molare Leitfähigkeit  $\Lambda_m$ :

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c_m} \quad 7$$

Die molare Leitfähigkeit wird meist in  $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  angegeben. Außerdem ist die elektrische Leitfähigkeit von der Ladungszahl  $z_e$  der Ionen abhängig. Bei Division der molaren Leitfähigkeit durch die Ladungszahl ergibt sich die Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda_{\text{eq}}$ :

$$\Lambda_{\text{eq}} = \frac{\Lambda_m}{z_e} = \frac{\kappa}{z_e c} \quad 8$$

## 2.4 Elektrolyte und Dissoziation

Der Transport des elektrischen Stromes kann einmal mittels Elektronen und zum anderen mittels elektrisch geladener Materieteilchen, so genannter Ionen, erfolgen. Im ersten Falle sprechen wir von Leitern 1. Klasse oder metallischen Leitern, weil die wichtigsten Vertreter dieser Art von Stromleitung die Metalle, die intermetallischen Verbindungen und die Legierungen sind; im zweiten Falle von Leitern 2. Klasse oder Ionenleitern. Stoffe, in denen der Stromtransport durch Ionen erfolgt, werden als Elektrolyte bezeichnet. Sie können sich dabei im festen, geschmolzenen oder gelösten Zustand befinden. Nach ihrem Bindungszustand in der reinen Phase werden die Elektrolyte in echte und potentielle Elektrolyte unterteilt.

Echte Elektrolyte liegen bereits in reinem Zustand in Form von Ionen vor und bilden als feste Körper Ionengitter. Hierzu gehören praktisch alle Salze, wenn man von einigen Ausnahmen wie  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{FeF}_3$  oder  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  absieht, bei denen der kovalente Bindungsanteil sehr groß ist.

Potentielle Elektrolyte liegen als reine Phase nicht ionogen vor und leiten den elektrischen Strom nur im gelösten Zustand, da die Bildung der Ionen erst durch Reaktion mit den Lösemitteln erfolgt. Ihr Bindungszustand erstreckt sich in seiner reinen Phase von der semipolaren bis zur homöopolaren Bindung mit hohem Dipolmoment. Zu ihnen gehören fast alle sogenannten schwachen Elektrolyte und viele Starke Säuren.

In einem polaren Lösungsmittel gelöst, liegt der Elektrolyt teilweise oder vollständig in Form voneinander getrennter Ionen mit positiver und negativer Ladung vor. Die Bildung frei beweglicher Ionen unter dem Einfluss eines Lösungsmittels bezeichnet man als elektrolytische Dissoziation. Nach ihrem Dissoziationsverhalten, unterscheidet man starke und schwache Elektrolyte.

Für einen 1-1-wertigen Elektrolyten ist die Äquivalentleitfähigkeit gleich der molaren Leitfähigkeit, für einen 2-2-wertigen Elektrolyten ist sie nur halb so groß. Damit die molare Leitfähigkeit eines Elektrolyten unabhängig von der Konzentration ist, muss  $\kappa$  proportional zur Konzentration sein. Experimentell findet man jedoch einen anderen Zusammenhang, folglich hängt die molare Leitfähigkeit eines Elektrolyten von der Konzentration ab. Einer der Gründe hierfür ist, dass die Zahl der Ionen in der Lösung nicht proportional zur Konzentration des Elektrolyten sein muss. Ein zweiter Grund ist, dass Ionen in Lösung sehr stark miteinander Wechselwirken, so dass die Leitfähigkeit einer Lösung auch nicht proportional zur Zahl der vorhandenen Ionen sein muss. Elektrolyte können in zwei Klassen eingeteilt werden. Bei starken Elektrolyten nimmt die molare Leitfähigkeit nur leicht ab, wenn die Konzentration erhöht wird. Für einen schwachen Elektrolyten ist die Abhängigkeit viel stärker. Seine molare Leitfähigkeit nimmt schon bei kleinen Konzentrationen sehr stark ab und geht bei den mittleren Konzentrationen bis auf sehr kleine Werte zurück.

## 2.5 Starke Elektrolyte

Starke Elektrolyte sind in Lösung praktisch vollständig dissoziiert. Zu ihnen gehören alle echten Elektrolyte und viele potentielle Elektrolyte, die wie z.B. HCl in wässriger Lösung nahezu vollständig dissoziieren (alle starken Säuren und Basen). Bei starken Elektrolyten nähert sich die Äquivalentleitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung bereits im Bereich messbarer Konzentrationen einem Grenzwert, der Grenzleitfähigkeit  $\Lambda_{\infty}$  (Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung). Insgesamt ändert sich die Äquivalentleitfähigkeit mit der Konzentrationsabnahme nur gering. Ursache für die Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit der starken Elektrolyte bei steigender Konzentration ist die Ionenbeweglichkeit. Nach der Theorie von DEBYE und HÜCKEL verursacht höhere Ionenkonzentration in den Lösungen starker Elektrolyte die Herabsetzung der relativen Permittivität (relative Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels). Die Folge ist, dass nun die gegenseitige Behinderung der Ionen zunimmt, was zur Einschränkung der Ionenbeweglichkeit führt. Mit zunehmender Verdünnung wird der Ionenabstand größer, die elektrostatischen Wechselwirkungen nehmen ab. In den ideal verdünnten Lösungen besteht dann keine gegenseitige Beeinflussung mehr, d. h. die Ionen haben ihre größtmögliche Beweglichkeit.

Wir können für einen vollständig dissoziierten Elektrolyten den Grad der Wechselwirkungen zwischen Ionen aus dem Verhältnis

$$f_A = \frac{\Lambda_{ev}}{\Lambda_{\infty}} \quad 9$$

beurteilen.  $f_A$  ist der Leitfähigkeitskoeffizient, er ist bei unendlicher Verdünnung ( $c \rightarrow 0$ ) gleich 1.

Für die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit starker Elektrolyte von der Konzentration hat KOHLRAUSCH empirisch einen Zusammenhang gefunden (KOHLRAUSCHsches Quadratwurzelgesetz):

$$\Lambda_m = \Lambda_m^o - k\sqrt{c} \quad 10a$$

bzw.

$$\Lambda_{eq} = \Lambda_{eq}^o - k\sqrt{c} \quad 10b$$

Die Konstante  $k$  ist stoffabhängig, sie wird von den Ladungszahlen der Ionen beeinflusst. Trägt man die Äquivalentleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Konzentration auf, erhält man im Gültigkeitsbereich der KOHLRAUSCHenschen Quadratwurzelgesetz ( $c < 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) Geraden. Aus dem Anstieg der Geraden wird die Konstante  $k$  ermittelt. Sie ist für Elektrolyte mit gleichen Ladungszahlen von Kation und Anion gleich, die Geraden verlaufen parallel. Mit zunehmender Ladungszahl nimmt auch  $k$  zu, erkennbar am steileren Anstieg der Geraden.

Wir können mit dem Leitfähigkeitskoeffizienten aus Gl. (8) die Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit [s. Gl. (8)] bei vollständig dissoziierten starken Elektrolyten eindeutig beschreiben:

$$K = f_A z_e c \Lambda_{\infty} \quad 11$$

Die elektrische Leitfähigkeit starker Elektrolyte wird in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration durch den Leitfähigkeitskoeffizienten und die Ladungszahl beeinflusst.

Beim Vergleichen der Grenzleitfähigkeiten von Lösungen verschiedener Salze stellte KOHLRAUSCH fest, dass die Unterschiede in den Werten  $\Lambda^0$  bei Salzen, die das gleiche Kation oder das gleiche Anion besitzen, nicht vom Charakter dieses gemeinsamen Ions abhängen. Dies ist aus Tabelle (1) zu ersehen, in der die Werte der molaren Grenzleitfähigkeit einiger Salze angegeben sind; sie sind nach ihrem gemeinsamen Kation (in den Spalten) und nach ihrem gemeinsamen Anion (in den Zeilen) angeordnet.



Molare Grenzleitfähigkeit einiger Salze bei 291 K [ $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ]

[1] nach BRICKA: 15. Auflage 1982, Tab. 7.2, Seite 561

	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Li}^+$	$\text{Tl}^+$
$\text{Cl}^-$	130,1	109,0	98,9	131,5
$\text{NO}_3^-$	126,5	105,3	95,2	127,5
$\text{IO}_3^-$	98,5	77,4	67,4	
$\text{F}^-$	111,3	90,1		112,5

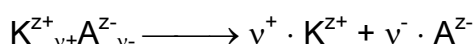
Tabelle 1: Molare Grenzleitfähigkeit einiger Salze

Die Differenz der  $\Lambda^0$ -Werte beträgt bei Kalium- und Natriumsalzen mit gemeinsamen Anionen ungefähr 21, bei Natrium- und Lithiumsalzen 10, bei Lithium- und Thalliumsalzen 32; ähnlich beträgt die Differenz der  $\Lambda^0$ -Werte die den Chloriden und Nitraten mit gleichen Kationen 3,6, bei Nitraten und Iodaten 28 und bei Iodaten und Fluoriden 13. KOHLRAUSCH folgerte AUS DIESEM Sachverhalt; dass bei Grenzverdünnung die molare Grenzleitfähigkeit eines Elektrolyten durch die Summe der molaren Grenzleitfähigkeit der betreffenden Ionen gegeben ist, die den elektrischen Strom unabhängig voneinander transportieren. Diese Beziehung wird als das KOHLRAUSCHSche Gesetz von der unabhängigen Ionenwanderung bezeichnet. Es kann allgemein geschrieben werden:

$$\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0 \quad 12$$

Hierbei bezeichnen  $\nu_+$  und  $\nu_-$  die Zahl der Kationen bzw. Anionen pro Formeleinheit des Elektrolyten.

Beispiel für einen Elektrolyt:



Die Wertigkeiten werden im folgenden mit  $z_+$  und  $z_-$  bezeichnet.

## 2.6 Schwache Elektrolyte

Bei den schwachen Elektrolyten wird die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von Dissoziationsgrad  $\alpha$  beeinflusst. Der Dissoziationsgrad ist so definiert, dass im Gleichgewicht für eine Konzentration  $c$  der Säure HA gilt:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c_0 \quad 13$$

$$[\text{A}^-] = \alpha \cdot c_0 \quad 14$$

$$[\text{HA}] = (1-\alpha) \cdot c_0 \quad 15$$

Wenn man die Abweichung der Aktivitätskoeffizienten von eins vernachlässigt, so gilt für die Säurekonstante  $K_S$

$$\kappa_S = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha} \quad 16,$$

wobei für den Dissoziationsgrad gilt

$$\alpha = \frac{\kappa_S}{2c} \left[ \left( 1 + \frac{4c}{\kappa_S} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \quad 17$$

Die Äquivalentleitfähigkeit ist dem Dissoziationsgrad proportional.

$$\Lambda_{ev} = k \alpha \quad 18$$

(k = Proportionalitätskonstante)

Mit zunehmender Verdünnung nehmen Dissoziationsgrad und Äquivalentleitfähigkeit zu, es werden die Grenzwerte der unendlichen Verdünnung angestrebt:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \Lambda_{ev} = \lim_{\alpha \rightarrow 1} k \alpha$$

$$\Lambda_{ev} = k \quad 19$$

Somit ist die Proportionalitätskonstante in Gleichung 13 die Grenzleitfähigkeit.

Wir verändern Gleichung 13 zu:

$$\Lambda_{ev} = \alpha \Lambda_{\infty} \quad \text{oder} \quad \alpha = \frac{\Lambda_{ev}}{\Lambda_{\infty}} \quad 20$$

In verdünnten Lösungen schwacher Elektrolyte ist der Dissoziationsgrad gleich dem Quotienten aus Äquivalentleitfähigkeit und Grenzleitfähigkeit.

Wird die mit Gleichung 15 gefundene Beziehung in Gleichung 8 eingesetzt, so erhalten wir:

$$\kappa = z_e c \alpha \Lambda_{\infty} \quad 21$$

Es muss aber berücksichtigt werden, dass auch in Lösungen schwacher Elektrolyte bei höheren Konzentrationen elektrostatische Wechselwirkungen auftreten. Nur die sehr schwachen Elektrolyte bilden so wenige Ionen, dass bei höherer Elektrolytkonzentration in den Lösungen die gegenseitige Beeinflussung und Behinderung der Ionenbeweglichkeit noch nicht wirksam wird ( $f_A \approx 1$ ). Durch Einbeziehung des Leitfähigkeitskoeffizienten in Gleichung 16 wird:

$$\kappa = z_e c \alpha f_A \Lambda_{\infty} \quad 22$$

Wenn man die molare Leitfähigkeit eines hypothetischen, vollständig dissoziierten Elektrolyten mit  $\Lambda'_m$  bezeichnet, dann beträgt seine tatsächliche molare Leitfähigkeit, wenn ein Bruchteil  $\alpha$  der Moleküle in Ionen dissoziiert

$$\Lambda_m = \alpha \cdot \Lambda'_m \quad 23$$

Für sehr kleine Konzentrationen kann man  $\Lambda'_m$  auch durch die Grenzleitfähigkeit  $\Lambda_m^0$  ersetzen

$$\Lambda_m = \alpha \cdot \Lambda_m^0 \quad 24$$

Man kann die Formel für die Gleichgewichtskonstante K 16 umformen und in Gleichung 24 einsetzen, dann erhält man das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz:

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^0} + \frac{\Lambda_m \cdot c}{K_S (\Lambda_m^0)^2} \quad 25$$

### 3 Praktischer Teil

#### 3.1 Messwerte und die zugehörigen Diagramme

Dest. Wasser:  $k = 7,55 \mu\text{S}/\text{cm}$

NaCl:

c [mol/L]	$c^{1/2}$ [(mol/L) <sup>1/2</sup> ]	k [mS/cm]	$\Lambda_{\text{eq}}$ [Scm <sup>2</sup> /mol]	$1/\Lambda_{\text{eq}}$ [(Scm <sup>2</sup> /mol) <sup>-1</sup> ]
0,010	0,100	1,15	115	0,00870
0,020	0,141	2,26	113	0,00885
0,025	0,158	2,81	112,4	0,00890
0,050	0,224	5,56	111,2	0,00899
0,100	0,316	10,74	107,4	0,00931

Tabelle 2: Die Leitfähigkeit von NaCl in Abhängigkeit von der Konzentration c.

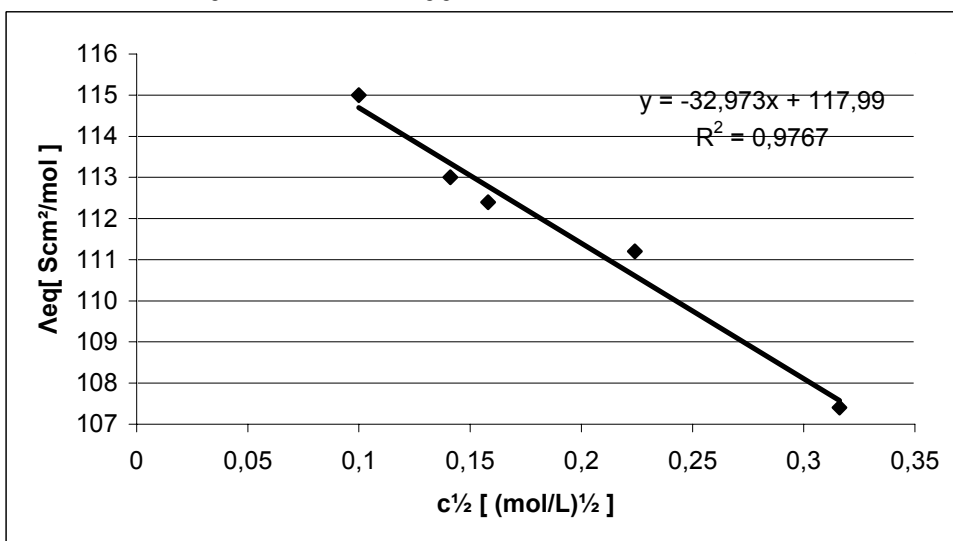


Diagramm 1: Die Wurzel der Konzentration in Abhängigkeit von der Äquivalentleitfähigkeit.

HCl:

c [mol/L]	$c^{1/2}$ [(mol/L) <sup>1/2</sup> ]	k [mS/cm]	$\Lambda_{eq}$ [Scm <sup>2</sup> /mol]	$1/\Lambda_{eq}$ [(Scm <sup>2</sup> /mol) <sup>-1</sup> ]
0,010	0,100	4,28	428	0,00234
0,020	0,141	8,54	427	0,00234
0,025	0,158	12,85	514	0,00195
0,050	0,224	21,0	420	0,00238
0,100	0,316	41,7	417	0,00240

Tabelle 3: Die Leitfähigkeit von HCl in Abhängigkeit von der Konzentration c.

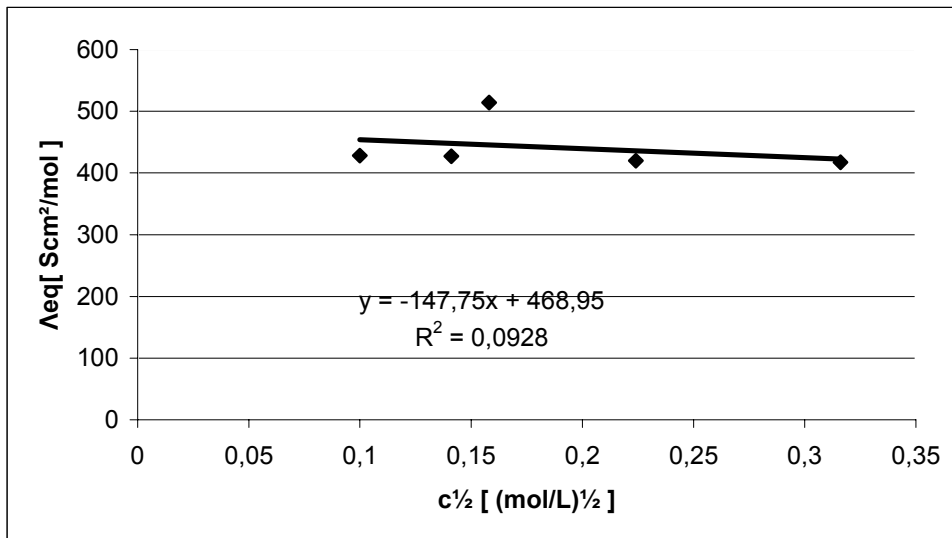


Diagramm 2: Die Wurzel der Konzentration in Abhängigkeit von der Äquivalentleitfähigkeit für HCl.

Natriumacetat:

c [mol/L]	$c^{1/2}$ [(mol/L) <sup>1/2</sup> ]	k [mS/cm]	$\Lambda_{eq}$ [Scm <sup>2</sup> /mol]	$1/\Lambda_{eq}$ [(Scm <sup>2</sup> /mol) <sup>-1</sup> ]
0,010	0,100	0,934	93,4	0,01070
0,020	0,141	1,95	97,5	0,01025
0,025	0,158	2,25	90	0,01111
0,050	0,224	3,75	75	0,01333
0,100	0,316	6,89	68,9	0,01451

Tabelle 4: Die Leitfähigkeit von Natriumacetat in Abhängigkeit von der Konzentration c.

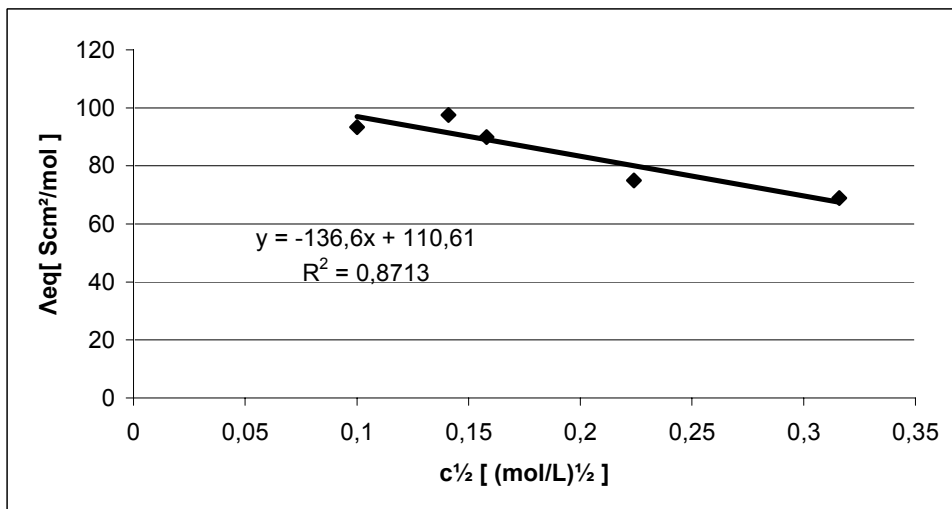


Diagramm 3: Die Wurzel der Konzentration in Abhängigkeit von der Äquivalentleitfähigkeit für Natriumacetat.

Essigsäure:

c [mol/L]	$c^{1/2}$ [ (mol/L) <sup>1/2</sup> ]	k [ mS/cm ]	$\Lambda_{\text{eq}}$ [ Scm <sup>2</sup> /mol ]	$1/\Lambda_{\text{eq}}$ [(Scm <sup>2</sup> /mol) <sup>-1</sup> ]
0,010	0,100	0,193	19,3	0,05181
0,020	0,141	0,303	15,15	0,06601
0,025	0,158	0,314	12,56	0,07962
0,050	0,224	0,397	7,94	0,12595
0,100	0,316	0,686	6,86	0,14577

Tabelle 5: Die Leitfähigkeit von Essigsäure in Abhängigkeit von der Konzentration c.

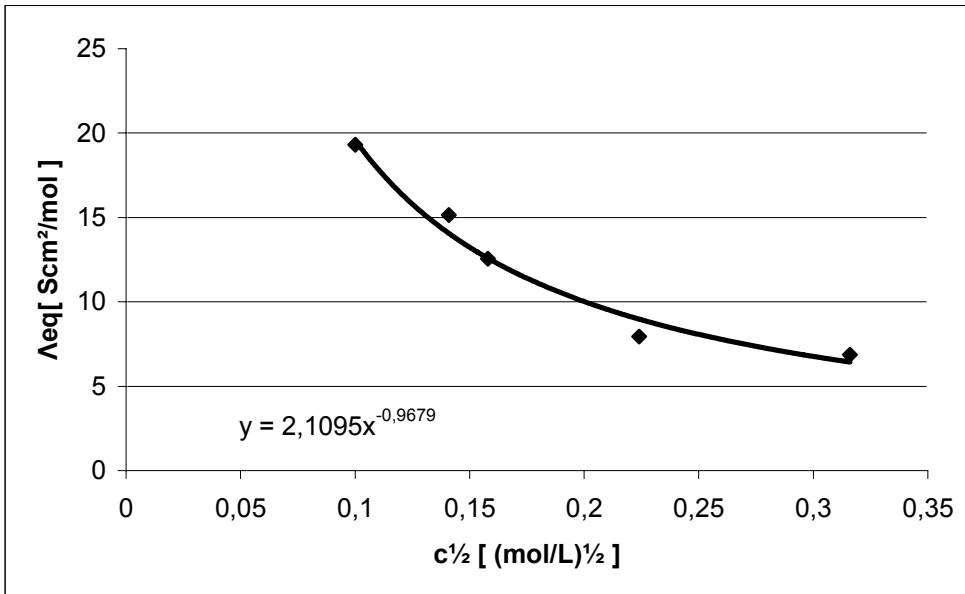


Diagramm 4: Die Wurzel der Konzentration in Abhängigkeit von der Äquivalentleitfähigkeit für Essigsäure.

### 3.2 Bestimmung der $\Lambda^0$ aus den Graphiken

$\Lambda^0$  abgelesen aus den Geradengleichungen:

$$\Lambda^0(\text{NaCl}) = \underline{117,99 \text{ mS} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\Lambda^0(\text{HCl}) = \underline{468,95 \text{ mS} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\Lambda^0(\text{NaAc}) = \underline{110,61 \text{ mS} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$\Lambda^0(\text{HAc})$  = Nicht aus dem Diagramm ablesbar, da das Kohlrausche Quadratwurzelgesetz nur für starke Elektrolyte gültig ist. HAc ist ein schwacher Elektrolyt. Um  $\Lambda^0(\text{HAc})$  zu bestimmen benötigt man das Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung.

### 3.3 Bestimmung der Säurekonstanten $K_s$ von Essigsäure Grafische Bestimmung von $\Lambda_\infty$ (HAc) aus dem OSTWALD'schen Verdünnungsgesetz

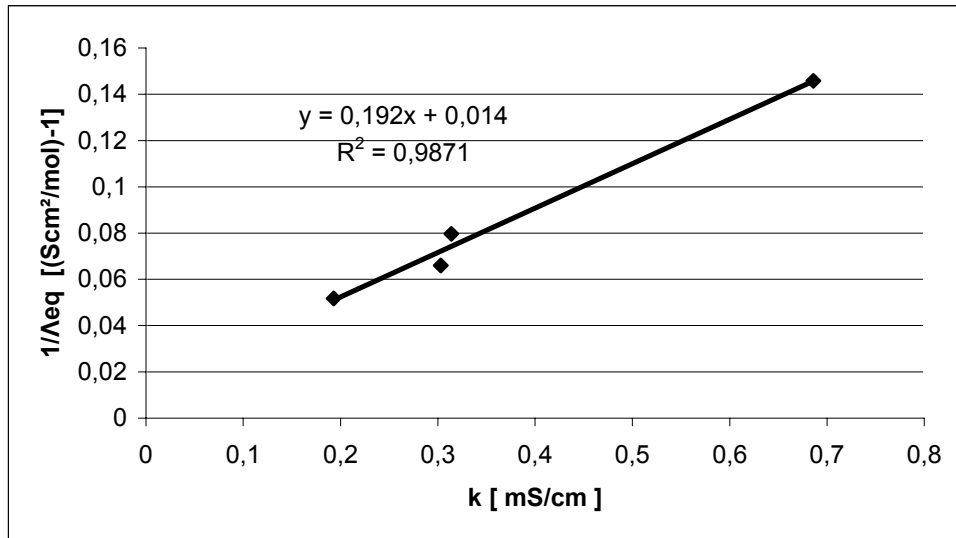


Diagramm 5: Die Leitfähigkeit  $k$  in Abhängigkeit von der reziproken Äquivalentleitfähigkeit der Essigsäure.

Der Schnittpunkt mit der Ordinate ist 0,014. Der Kehrwert ist demzufolge  $\Lambda_\infty$  (HAc).  $\Lambda_\infty$  (HAc) = 71,42 Scm<sup>2</sup>/mol

### 3.4 Rechnerische Bestimmung von $\Lambda_\infty$ (HAc) über das KOHLRAUSCH'sche Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung

$$\Lambda_\infty^{HAc} = \Lambda_\infty^{HCl} - \Lambda_\infty^{NaCl} + \Lambda_\infty^{NaAc} = \lambda_\infty^{H^+} + \lambda_\infty^{Cl^-} - \lambda_\infty^{Na^+} - \lambda_\infty^{Cl^-} + \lambda_\infty^{Na^+} + \lambda_\infty^{Ac^-} = \lambda_\infty^{H^+} + \lambda_\infty^{Ac^-}$$

$$\Lambda_\infty(\text{Essigsäure}) = 468,95 - 117,99 + 110,61 = \underline{461,57 \text{ Scm}^2/\text{mol}}$$

Es kamen 2 unterschiedliche Ergebnisse heraus:

Nach Ostwald: 71,42 Scm<sup>2</sup>/mol

Nach Kohlrausch: 461,57 Scm<sup>2</sup>/mol

Literaturwert: 390,50 Scm<sup>2</sup>/mol

Der erste Wert weicht am Meisten vom Literaturwert ab. Das liegt daran, dass ein kleiner Fehler durch Kehrwertbildung sehr groß wird. Auch der zweite Wert weicht stark vom Literaturwert ab, dies liegt wahrscheinlich an Messfehlern und anderen Fehlern beim Arbeiten.

### 3.5 Berechnung der Dissoziationsgrade $\alpha$ und der Säurekonstanten $K_s$ der Essigsäure

Die Berechnung des Dissoziationsgrades erfolgt nach der Gleichung:

$$\alpha = \frac{\Lambda_{eq}}{\Lambda_{\infty}}$$

c [mol/l]	$\Lambda_{eq}$ [S $\text{cm}^2/\text{mol}$ ]	$\Lambda_{\infty}$ [S $\text{cm}^2/\text{mol}$ ]	$\alpha$
0,01	19,3	461,57	0,04181
0,02	15,15	461,57	0,03282
0,025	12,56	461,57	0,02721
0,05	7,94	461,57	0,01720
0,1	6,86	461,57	0,01486

Tabelle 6: Berechnung der Dissoziationsgrade

Die Berechnung der Säurekonstanten erfolgt nach der Gleichung:

$$K_s = \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{1 - \alpha}$$

$$\text{p}K_s = -\lg(K_s)$$

c [mol/l]	$\Lambda_{eq}$ [S $\text{cm}^2/\text{mol}$ ]	$\Lambda_{\infty}$ [S $\text{cm}^2/\text{mol}$ ]	$\alpha$	$K_s$	$\text{p}K_s$
0,01	19,3	461,57	0,04181	1,8244 $\cdot 10^{-5}$	4,739
0,02	15,15	461,57	0,03282	2,2227 $\cdot 10^{-5}$	4,652
0,025	12,56	461,57	0,02721	1,9027 $\cdot 10^{-5}$	4,721
0,05	7,94	461,57	0,01720	1,5051 $\cdot 10^{-5}$	4,822
0,1	6,86	461,57	0,01486	2,2415 $\cdot 10^{-5}$	4,649

Tabelle 7: Berechnung der  $K_s$  und  $\text{p}K_s$  Werte

Der Durchschnitt des  $\text{p}K_s$  Wertes liegt bei 4,7166. Der Literaturwert bei 25°C und einer Konzentration von 0,01 – 0,1 mol/L ist 4,75. Der Fehler kommt wohl durch den bereits fehlerbehafteten  $\Lambda_{\infty}$  Wert zustande.

### 3.5 Berechnung der Basenkonstante $K_B$ von Acetat

Die Basenkonstante  $K_B$  des Acetat lässt sich über das Ionenprodukt des Wassers berechnen:

$$\text{p}K_s + \text{p}K_B = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} = 14$$

Nach  $\text{p}K_B$  umgestellt:

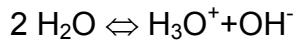
$$\text{p}K_B = 14 - \text{p}K_s$$

$$\text{p}K_B = 14 - 4,75 \text{ (Literaturwert)}$$

$$\text{p}K_B = 9,25$$

Mit den  $K_s$  bzw.  $K_B$ - Werten lässt sich beurteilen, wie stark eine Säure bzw. eine Base ist. Je größer sie sind um so stärker ist die Säure bzw. Base. Die Säurekonstante gibt das Verhältnis von  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen und

korrespondierender Base zur undissoziierten Säure an. Je größer die Säurekonstante ist, desto höher ist die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration in der Lösung. Bei den Basen ist es analog, nur dass es sich auf die  $\text{OH}^-$ -Konzentration bezieht. Das Produkt der beiden Konstanten ergibt das Ionenprodukt des Wassers. Das Ionenprodukt des Wassers beschreibt die Autoprotolyse des Wassers.



Bei einer starken Säure liegt also noch eine geringe Konzentration an  $\text{OH}^-$ -Ionen vor und bei starken Basen liegt eine geringe Konzentration an  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen vor.

#### **4 Literatur**

[1]

Grundlagen der physikalischen Chemie

R. Brdička

VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin

15., bearbeitete Auflage 1982

[2]

Physikalische Chemie Band 2 (Elektrochemie)

Kurt Schwabe, 3. Auflage

Akademie-Verlag Berlin 1986

[3]

Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure

Näser/Lempe/Regen

VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig

19., unveränderte Auflage, 1989