

# AUFLÖSUNGSGESCHWINDIGKEIT EINES SALZES



## 1. Versuchsplatz

- 1 – Gipskristall
- 2 – Leitfähigkeits Elektrode
- 3 – Leitfähigkeitsmessgerät
- 4 – Thermometer
- 5 – temperierbares Glasgefäß
- 6 – Magnetrührer
- 7 - Thermostat
- 8 - Stoppuhr
- 9 - Kalibrierlösung
- 10 – Gesättigte  $\text{CaSO}_4$ -Lsg
- 11 – Messzylinder

## 2. Allgemeines zum Versuch

**Diffusion** ist Materietransport auf Grund von Konzentrationsgradienten. Eine Beschreibung des eindimensionalen Diffusionsvorganges für eine Teilchenart liefert das **1. Ficksche Gesetz**:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = -D \frac{dc}{dz} \quad (1)$$

$J$  ist der Stoffmengenfluss durch die Einheitsfläche (auch Flussdichte), also der Stoffmengenstrom  $dn/dt$  durch die Fläche  $A$ . Die Dimension des Flusses ist  $[J] = \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Das 1. Ficksche Gesetz gibt an, dass der Fluss dem molaren Konzentrationsgefälle ( $dc/dz$ ) proportional ist. Es ist gleichzeitig die Definition des **Diffusionskoeffizienten**  $D$ . Dieser hat die Dimension

$$[D] = \text{Länge}^2 \cdot \text{Zeit}^{-1}$$

und ist bei unserem Versuch eine Funktion der Temperatur, nicht aber der Konzentration.

Die Diffusion ist einer der zentralen Transportmechanismen in der physikalischen Chemie.

Diffusion resultiert aus der thermischen Bewegung der Moleküle einerseits und einem Konzentrationsgradienten andererseits. Neben dem diffusiven Transport kennt man den „konvektiven Transport“ (Umwälzungen der Probe, getrieben durch Temperaturgradienten oder Rühren), den „ballistischen Transport“ (stoßfreie Bewegung, z.B. im Vakuum), und den „aktiven Transport“ (*entgegen* einen Konzentrationsgradienten unter Aufbringung von Energie, z.B. bei Protonenpumpen in der Biomembran).

In der experimentellen Praxis stellt sich bei der Messung des Diffusionskoeffizienten oft das Problem, einen Konkurrenzprozess, den konvektiven Transport, zuverlässig zu unterbinden. In diesem Versuch wird dazu folgender Sachverhalt genutzt: Nahe an festen Oberflächen gibt es stets eine dünne Schicht („laminare Grenzschicht“) mit einer Dicke in der Größenordnung von 10-100  $\mu\text{m}$ , in der der konvektive Transport auch bei starkem Rühren wesentlich ineffizienter ist als die Diffusion. In dieser Schicht ist die Richtung der konvektiven Bewegung praktisch nur parallel zur Oberfläche. Die Strömungsgeschwindigkeit ist direkt an der Oberfläche am geringsten und maximal beim Übergang von der Grenzschicht in den turbulent durchströmten (gerührten) Bereich.

Unmittelbar an der Oberfläche eines sich auflösenden Salzes befindet sich stets eine gesättigte Lösung. Von hier aus wandert das gelöste Salz zunächst infolge von Diffusion in die noch ungesättigte Lösung hinein. Wird die Flüssigkeit stark gerührt, so findet der Diffusionsvorgang ungestört nur innerhalb der sehr dünnen laminaren Grenzschicht mit der Dicke  $d$  statt, die an der Oberfläche des aufzulösenden Körpers haftet. Es kann sich nur soviel Salz auflösen, wie durch Diffusion fortgeführt wird. Die Diffusion gemäß dem **1. Fickschen Gesetz** regelt damit den gesamten Auflösungsprozeß. Sie ist „geschwindigkeitsbestimmend“. Es entstehen bei der Auflösung des Salzes zwei Teilchenarten, die jedoch gleich schnell diffundieren, da Elektroneutralität angenommen werden muss. Es handelt sich also um eine gekoppelte Diffusion. Wenn die zeitliche Änderung der mittleren Konzentration in der Lösung langsam ist gegenüber dem diffusiven Transport durch die laminare Grenzschicht, kann man für den Transportvorgang

---

die Konzentration in der Lösung als näherungsweise konstant ansehen. Daraus ergibt sich ein (quasi-) stationärer Diffusionsstrom durch die laminare Grenzschicht. Im stationären Fall ändern sich die lokalen Konzentrationen zeitlich nicht ( $dc/dt \approx 0$  an jedem einzelnen Ort), daher muss nach dem **2. Fickschen Gesetz**

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{d^2c}{dz^2} \quad (2)$$

die Krümmung des Konzentrationsprofils ( $d^2c/dz^2$ ) Null sein – das Konzentrationsprofil ist also (zumindest in sehr guter Näherung) linear. Daher kann man das lokale Konzentrationsgefälle ( $dc/dz$ ) durch das mittlere Konzentrationsgefälle in der laminaren Grenzschicht ersetzen:

$$\frac{dc}{dz} \approx \frac{\Delta c}{\Delta z} = \frac{c(z=d) - c(z=0)}{d-0} = \frac{c - c_\infty}{d} \quad (3)$$

Da heftig gerührt wird, kann man davon ausgehen, dass die Konzentration an der Außenseite der laminaren Grenzschicht (dort, wo die Lösung turbulent durchmischt wird) der mittleren Konzentration in der Zelle entspricht. Tatsächlich ist diese Konzentration zeitlich nicht streng konstant, sondern ändert sich sehr langsam im Zuge der Auflösung des Salzes. Die Konzentration in der Lösung ist insofern doch eine Funktion der Zeit:  $c = c(t)$ . Damit lässt sich das 1. Ficksche Gesetz schreiben als

$$J = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = -D \cdot \frac{c(t) - c_\infty}{d} \quad (4)$$

Setzt man

$$k = \frac{A \cdot D}{d \cdot V} \quad (5)$$

mit  $V$  dem Volumen der Lösung, so lässt sich Gleichung (4) umformen zu

$$\frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = \frac{dc}{dt} = -k \cdot (c(t) - c_\infty) \quad (6)$$

Da das Volumen  $V$  der Lösung konstant ist, kann man den Vorfaktor auf der linken Seite in den Differentialquotienten ziehen und erhält eine Differentialgleichung für die zeitliche Änderung der Konzentration in der Lösung (entsprechend einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung).

Separation der Variablen und Integration mit der Anfangsbedingung  $c(t=0) = 0$  führt zu:

$$\frac{dc}{c(t) - c_\infty} = -k dt \quad (7)$$

$$\int_0^{c(t)} \frac{dc}{c(t) - c_\infty} = - \int_0^t k dt \quad (8)$$

$$\ln \frac{c(t) - c_\infty}{0 - c_\infty} = \ln \frac{c_\infty - c(t)}{c_\infty} = -k t \quad (9)$$

$$k = -\frac{1}{t} \ln \frac{c_\infty - c(t)}{c_\infty} \quad (10)$$

Da bei unserem Versuch (bei einer schwach konzentrierten Lösung eines völlig dissoziierten Salzes) die spezifische Leitfähigkeit der Konzentration proportional ist, kann man den Auflösungsprozess bequem durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung verfolgen. Man erhält mit  $\kappa = \Lambda \cdot c$ :

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\kappa_{\infty}}{\kappa_{\infty} - \kappa(t)} \quad (13)$$

$\kappa(t)$ : spezifische Leitfähigkeit zur Zeit  $t$  (in  $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  oder  $\mu\text{S cm}^{-1}$ )

$\kappa_{\infty}$ : Leitfähigkeit zur Zeit  $t \rightarrow \infty$ , also die der gesättigten Lösung mit der Konzentration  $c_{\infty}$

$\Lambda$ : molare Leitfähigkeit (in  $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$ )

Das Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung von **Kohlrausch** besagt, dass der Grenzwert  $\Lambda_0$  der molaren Leitfähigkeit für die unendlich verdünnte Lösung additiv in den Ionenanteilen ist:

$$\Lambda_0 = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- \quad (14)$$

wobei  $\lambda_i$  als Ionenleitfähigkeit (auch: Ionengrenzleitfähigkeit) bezeichnet wird und  $\nu_i$  der stöchiometrische Koeffizient des betreffenden Ions ist (für das Salz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  z. B. ist also  $\nu_+ = 2$ ,  $\nu_- = 1$ ). Wenn also die Größen  $\lambda_+$  und  $\lambda_-$  bekannt sind, lässt sich aus  $\kappa_{\infty}$  die Konzentration  $c_{\infty}$  der gesättigten Lösung berechnen. Die Konzentration selbst der gesättigten Lösung von  $\text{CaSO}_4$  ist so gering, dass sich das Kohlrauschsche Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung (14) hier anwenden lässt und man  $\Lambda \approx \Lambda_0$  annehmen darf.

### 3. Orientieren Sie sich über:

- Transportvorgänge allgemein
- Diffusion
- Leitfähigkeit von Lösungen starker und schwacher Elektrolyte
- **Kohlrauschsches Quadratwurzelgesetz**
- **Ostwaldsches Verdünnungsgesetz**
- Reaktionen 1. Ordnung

### 4. Literatur

Försterling – Kuhn

Praxis der Physikalischen Chemie

Jäger, Schöne, Werner

Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie

### 5. Aufgabe

Es sind die Auflösungsgeschwindigkeit des Gipses ( $\text{CaSO}_4$ ) durch Ermittlung der Konstanten  $k$ , sowie seine Löslichkeit, d. h. die Sättigungskonzentration  $c_0$ , bei  $25^\circ\text{C}$  zu bestimmen.

Die Auflösungsgeschwindigkeit soll bei zwei unterschiedlichen Rührergeschwindigkeiten bestimmt werden. Diskutieren Sie die Änderung in  $k$  und der Dicke  $d$  der laminaren Grenzschicht.

---

## **6. Versuchsdurchführung**

Man bestimme zunächst die Zellkonstante der Elektrode in der üblichen Weise durch Kalibrieren mit einer 0,01 mol/L KCl-Lösung (vgl. Versuch „LEITFÄHIGKEIT“).

Die mit destilliertem Wasser gut gespülte Apparatur wird mit dest. Wasser gefüllt und auf die erforderliche Temperatur (25 °C) gebracht (Leitfähigkeitsanzeige  $< 2 \mu\text{Scm}^{-1}$ , sonst Ausspülen wiederholen). Es ist die Größe der Oberfläche des Gipskristalls zu bestimmen.

Nach dem Einschalten des Rührers wird der eigentliche Versuch begonnen ( $t = 0$ ), indem der Gipskristall eingetaucht und die Uhr gestartet wird. Es wird 30 Minuten gemessen und im Abstand von 5 Minuten die Leitfähigkeit notiert.

Zur Einstellung der Rührergeschwindigkeit sprechen Sie bitte mit dem Assistenten.

Zur Ermittlung von  $\kappa_{\infty}$  wird die bereitgestellte gesättigte  $\text{CaSO}_4$ -Lösung benutzt, deren Leitfähigkeit bei der Versuchstemperatur (25 °C) bestimmt wird.

Des Weiteren ist das Volumen der Lösung in der Apparatur zu bestimmen.

Wiederholen Sie den Versuch mit einer weiteren Rührergeschwindigkeit.

## **7. Auswertung**

Aus der Leitfähigkeit  $\kappa$  und den Zeitangaben berechnet man die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante  $k$ . Die Sättigungskonzentration  $c_{\infty}$  ergibt sich durch die Anwendung des Kohlrauschen Gesetzes aus der Leitfähigkeit  $\kappa_{\infty}$  der gesättigten Lösung.

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{\text{Ca}^{2+}} &= 119,0 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \Omega^{-1} \\ \lambda_{\text{SO}_4^{2-}} &= 160,04 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \Omega^{-1} \end{aligned} \right\} \text{ bei } 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Schätzen Sie mit Hilfe von Gleichung 6 die Dicke der laminaren Grenzschicht ab.

Benutzen Sie dazu

$$\lambda = \frac{z^2 D F^2}{RT} \quad (15)$$

mit  $\lambda$  der Ionenleitfähigkeit,  $z$  der Ladungszahl,  $F$  der Faraday-Konstanten,  $R$  der Gaskonstanten und  $T$  der Temperatur.

Die Anwendung der obigen Gleichung führt auf zwei verschiedene Diffusionskonstanten für  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ . Im Experiment wird aufgrund der Elektroneutralität eine andere effektive Diffusionskonstante gemessen. Benutzen sie der Einfachheit halber den arithmetischen Mittelwert.

Diskutieren Sie mögliche Fehlerquellen und schätzen Sie deren Größe prozentual ab.