

F 44

Transporterscheinungen: Auflösungs geschwindigkeit von Gips (CaSO_4)

1. Grundlagen und Problemstellung

Unmittelbar an der Oberfläche eines sich in Wasser auflösenden Salzkristalls befindet sich eine gesättigte wässrige Lösung; von hier aus diffundiert das gelöste Salz in das Lösungsmittel bzw. in die noch ungesättigte Lösung. Die Diffusion wird durch das folgende 2. Ficksche Gesetz beschrieben:

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \text{div}(\text{grad}(c)) = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (1)$$

Die Lösung $c(x,y,z,t)$ dieser zeit- und ortsabhängigen Differentialgleichung kann auch bei einfacherer eindimensionaler Betrachtung nur für spezielle Anfangs- und Randbedingungen angegeben werden.

Wird jedoch die Flüssigkeit stark gerührt, dann konstruieren wir mit dem schwer löslichen Salz CaSO_4 ein wesentlich einfacheres System (siehe Abb. 1), das sogar durch das 1. Ficksche Gesetz beschrieben werden kann:

$$\vec{j} = -D \text{ grad } c. \quad (2)$$

Hier ist \vec{j} die Teilchenstromdichte, D der Diffusionskoeffizient und $\text{grad } c$ der Gradient der ortsabhängigen „Konzentrationsverteilung“ $c(x,y,z)$.

Aus der Abb. 1 folgt unmittelbar, dass zur Beschreibung unseres Experiments die eindimensionale Betrachtung der Gleichung (2) genügt. Innerhalb der sog. adhärierenden Schicht (Schichtdicke δ), die an der Oberfläche des Kristalls haftet, findet der Diffusionsvorgang ungehindert statt. Der Konzentrationsgradient ist nun (näherungsweise) definiert. Unmittelbar auf der Kristalloberfläche ($x = 0$) haben wir eine gesättigte Lösung (c_∞). An der Grenze zwischen der adhärierenden Schicht und der Bulkphase ($x = \delta$) ist die Konzentration $c = c(t)$. Da δ klein ist, kann für den Bereich $0 \leq x \leq \delta$ ein linearer Konzentrationsgradient $(\text{grad } c)_x = -(c_\infty - c(t))/\delta$ angenommen werden.

Frage: Warum können wir das *zeitunabhängige* 1. Ficksche Gesetz für dieses eigentlich zeitabhängige Problem verwenden?

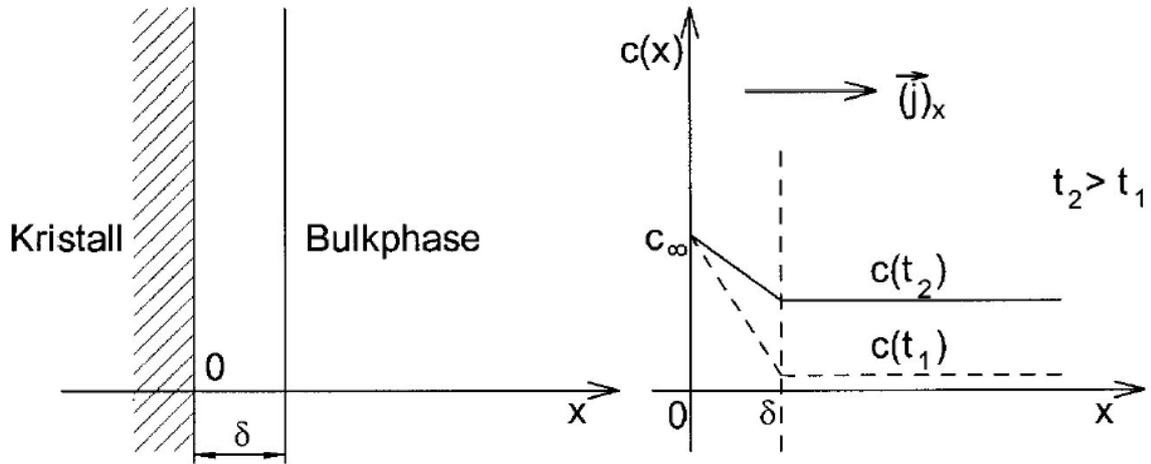


Abb. 1

Die eindimensionale Betrachtung des Diffusionsproblems liefert dann

$$(\vec{j})_x = \frac{dn}{dt O} = D \frac{c_\infty - c(t)}{\delta} \quad (3)$$

dn ist die Zahl der Mole, die durch die Oberfläche O des Kristalls in der Zeit dt durch Diffusion fortgeführt werden. dn/dt charakterisiert damit auch den Auflösungsprozess, da sich nur soviel Salz auflösen kann, wie durch Diffusion fortgeführt wird. Mit dem Volumen V_1 der Lösung ergibt sich

$$\frac{1}{V_1} \frac{dn}{dt} = \frac{dc}{dt} = \frac{D O}{V_1 \delta} (c_\infty - c(t)). \quad (4)$$

Führen wir die Abkürzung

$$k = \frac{D O}{V_1 \delta} \quad (5)$$

ein, dann erhält man

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

oder integriert (mit der Anfangsbedingung $t = 0$; $c(t = 0) = 0$):

$$\ln\left(\frac{c_\infty - c(t)}{c_\infty}\right) = -k t \quad (7a)$$

bzw.

$$\ln\left(\frac{c_\infty}{c_\infty - c(t)}\right) = +k t \quad (7b)$$

Der charakteristische Geschwindigkeitskoeffizient k der Auflösung kann aus dieser Gleichung bestimmt werden, wenn die Sättigungskonzentration c_∞ und der Zeitverlauf der Salzkonzentration $c(t)$ in der Lösung bekannt sind. Beide Größen können über die elektrische Leitfähigkeit bestimmt werden.

2. Aufgabe:

Messen Sie die Auflösungsgeschwindigkeit von Gips und berechnen Sie daraus den Geschwindigkeitskoeffizienten k bei 291 K. ***Erarbeiten Sie sich die Grundlagen und Ableitung der Debye-Hückel-Onsager-Theorie, die für die Auswertung benötigt wird (s.u.)!***

3. Versuchsdurchführung:

a) Prinzipielle Eichung einer Leitfähigkeitsmesszelle:

Für eine Leitfähigkeitsmessung wäre es notwendig, zunächst die Zellkonstante l/A der Leitfähigkeitsmesszelle z.B. mit Hilfe einer 0,1 molaren KCl-Lösung zu bestimmen:

$$\frac{l}{A} = \frac{\kappa_{\text{KCl}}}{L} \quad (8)$$

$\kappa_{\text{KCl}} = 0,01119 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ist die spezifische Leitfähigkeit der KCl-Lösung bei 291 K (man muss auf genaue Temperatureinstellung achten!). Der Leitwert L der Lösung kann mit einer Leitfähigkeitsmessbrücke in Einheiten *Siemens* ($\equiv \text{Ohm}^{-1} = \Omega^{-1}$; in der angelsächsischen Literatur finden Sie oft die Bezeichnung *mho*) bestimmt werden. In unserem Fall ist die Leitfähigkeitszelle bereits in die Messbrücke integriert. Die Bestimmung von l/A entfällt. Die Zellkonstante $l/A = 0,609 \text{ cm}^{-1}$ finden Sie in der Bedienungsanleitung zur Leitfähigkeitsmessbrücke!

b) Bestimmung der Leitfähigkeit von deionisiertem Wasser:

Man reinige zunächst die Zelle sehr sorgfältig (d.h. Rührer, Elektroden, Thermometer und Gefäß). Die Leitfähigkeitszelle wird mit 150 ml deionisiertem Wasser gefüllt. Anschließend wird die Leitfähigkeit bestimmt. Diese wird für die spätere Auswertung benötigt.

Frage: Welche Größenordnung erwarten Sie?

c) Auflösung von Gips:

Man gebe einen auf Glas aufgeklebten Gipskristall in die Messzelle. Der Moment der Einführung bestimmt den Zeitnullpunkt $t = 0$. Man bestimme während 30 Minuten alle 2 Minuten die Leitfähigkeit der gerührten Lösung. Man erhält damit $\kappa(t)$. d) Bestimmung der Leitfähigkeit einer gesättigten CaSO_4 -Lösung: Man füllt die Messzelle mit der ausstehenden gesättigten CaSO_4 -Lösung. Nach Temperatureinstellung misst man die Leitfähigkeit κ_∞ dieser Lösung.

4. Auswertung der Messergebnisse:

Man berücksichtige bei den gemessenen Leitfähigkeiten $\kappa(t)$ bzw. κ_∞ die Eigenleitfähigkeit des Wassers. Welche Annahme macht man, wenn man die Gleichung (7b) übersetzt in

$$\ln\left(\frac{\kappa_\infty}{\kappa_\infty - \kappa(t)}\right) = k t ? \quad (9)$$

Tragen Sie graphisch $\ln\{\kappa_\infty/(\kappa_\infty - \kappa(t))\}$ gegen t auf und ermitteln Sie daraus k oder besser k_κ (s. unten).

Wenn $\kappa(t)$ während ihrer Messzeit viel kleiner ist als κ_∞ , dann lässt sich die linke Seite der Gleichung (9) in eine Reihe entwickeln. Zeigen Sie, dass dann gilt:

$$\kappa(t) / \kappa_\infty \approx k_\kappa t. \quad (10)$$

Tragen Sie $\kappa(t) / \kappa_\infty$ gegen t auf und ermitteln Sie nochmals k_κ (Vergleich!).

Diese so ermittelten k_κ -Werte stellen Näherungen dar. Es wurde angenommen, dass die Messgröße κ *linear* von der Konzentration abhängt. Dies ist, wie man im folgenden sieht, nicht der Fall. Warum gibt es trotzdem eine lineare Beziehung gemäß Gleichung (10)? (Nur dann kann die „kinetische Gleichung“ (7b) in (9) transformiert werden.) Tatsächlich folgt die molare Leitfähigkeit $\Lambda = \kappa / c$ in Einheiten ($\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) dem Kohlrausch Gesetz, d.h.

$$\Lambda(c) = \Lambda_0 - a \sqrt{c}, \quad (11)$$

wobei Λ_0 die molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ist. Daraus folgt unmittelbar, dass

$$\kappa = c \Lambda(c) \quad (12)$$

nicht linear von der Konzentration abhängt, so dass Gleichung (9) korrigiert werden muss. Wir legen hierzu die Debye-Hückel-Onsager-Theorie zugrunde [1,2].

Danach ist

$$\Lambda(c) = \Lambda_0 - \left(\frac{|z_+ z_-| e^2}{3 \epsilon k_B T} \frac{q}{1 + \sqrt{q}} \frac{1}{r_D} \Lambda_0 + \frac{F^2}{6 \pi \eta N_L} (|z_+| + |z_-|) \frac{1}{r_D} \right); \quad (13)$$

r_D ist der sogenannte Debye Radius (Bedeutung?):

$$r_D = \sqrt{\frac{1}{4 \pi \epsilon} \frac{\epsilon k_B T}{N_L 2 I}} \quad (14)$$

Weiterhin bedeuten:

$$\text{Ionenstärke } I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i$$

$$q = \frac{|z_+ z_-|}{|z_+| + |z_-|} \frac{\lambda_{0+} + \lambda_{0-}}{|z_-| \lambda_{0+} + |z_+| \lambda_{0-}}$$

z_i Ladungszahl der Ionen der Sorte i

c_i molare Konzentration der Ionen der Sorte i

λ_{0i} molare Leitfähigkeit der Einzelionen i (bei unendlicher Verdünnung)

F Faradaykonstante ($F = e N_L$)

N_L Avogadro Konstante

ϵ Dielektrizitätskonstante (für Wasser bei $T = 291 \text{ K}$: 80,93)

η Viskosität (für Wasser bei $T = 291 \text{ K}$: 0,01053 Poise $\equiv 0,01053 \cdot 10^{-1} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Zeigen Sie, dass die allgemeine Formulierung Gl. (13) dem Kohlrausch Gesetz entspricht. Bestimmen Sie die Konstante a für den vorliegenden Fall in der speziellen Form

$$a = (A + B \Lambda_0). \quad (15)$$

Von welchen Größen hängen A und B ab? **Berechnen Sie A , B und r_D für wässrige 0,1 m KCl-Lösung und gesättigte wässrige CaSO₄-Lösung bei $T = 291 \text{ K}$!** Die Gleichungen (13) bis (15) wurden in esu-cgs-Einheiten formuliert um Konsistenz mit der Literaturstelle [2] zu wahren!

Aufgabe:

Zeigen Sie, dass die Gleichungen (13) und (14) in SI-Einheiten folgende Form annehmen:

$$\Lambda(c) = \Lambda_0 - \left(\frac{|z_+ z_-| e^2}{12 \pi \epsilon \epsilon_0 k_B T} \frac{q}{1 + \sqrt{q}} \frac{1}{r_D} \Lambda_0 + \frac{F^2}{6 \pi \eta N_L} (|z_+| + |z_-|) \frac{1}{r_D} \right) \quad (13a)$$

$$r_D = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 k_B T}{e^2 N_L 2 I}} \quad (14a)$$

mit der Influenzkonstanten $\epsilon_0 = 8,85418782 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2 \text{ s}^4 \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1}$.

5. Bestimmung der Konzentration einer gesättigten CaSO_4 -Lösung aus der spezifischen Leitfähigkeit

Bestimmen Sie aus den Ionenleitfähigkeiten $\lambda(\text{Ca}^{2+}) = 120 \text{ cm}^2 \text{ S mol}^{-1}$ und $\lambda(\text{SO}_4^{2-}) = 160 \text{ cm}^2 \text{ S mol}^{-1}$, die molare Leitfähigkeit Λ_0 von CaSO_4 bei unendlicher Verdünnung. Errechnen Sie mit diesem Wert aus Gleichung (12) mit dem experimentellen Wert κ_∞ eine Abschätzung für c_∞^0 . Gehen Sie mit dieser nullten Näherung in das Kohlrausch Gesetz und errechnen Sie in erster Näherung $\Lambda^1(c_\infty^0)$. Berechnen Sie mit $\Lambda^1(c_\infty^0)$ aus Gleichung (12) die nächste Näherung c_∞^1 . Vergleichen Sie c_∞^1 mit c_∞^0 ! Korrigieren Sie k_κ entsprechend!

6. Berechnung der Dicke δ der adhärierenden Schicht

Mit dem korrigierten Wert k_{κ} soll aus Gleichung (5) die Dicke der adhärierenden Schicht berechnet werden. Dazu benötigt man den Diffusionskoeffizienten des Salzes. Der Diffusionskoeffizient der Ionen kann näherungsweise berechnet werden. Nach Einstein gilt:

$$D_i = \frac{\mu_i k_B T}{|z_i| e} \quad (16)$$

μ_i ist die Ionenbeweglichkeit.

Für den Diffusionskoeffizienten des Salzes ergibt sich dann folgende Abhängigkeit:

$$\bar{D} = \frac{\lambda_{0+} \lambda_{0-} k_B T (|z_+| + |z_-|)}{e^2 N_L (\lambda_{0+} + \lambda_{0-}) |z_+| |z_-|} \quad (17)$$

Frage:

Wie kommt dieser Ausdruck zustande, welche Näherung wurde eingeführt?

7. Literatur

- [1] G. Kortüm, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim.
- [2] R.A. Robinson and R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworths, London, 2nd edition, 1959, chapter 7. **Liegt in der Praktikumsbibliothek im Raum Nr. 128 aus!**
- [3] C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter, *Basiswissen Physikalische Chemie*, Vieweg + Teubner, Kapitel 6.1