

LEITFÄHIGKEIT SCHWACHER ELEKTROLYTE

1. Versuchsplatz

Komponenten:

- Thermostat
- Leitfähigkeitsmessgerät
- Elektrode
- Thermometer



2. Allgemeines zum Versuch

Der Widerstand eines Leiters R ist proportional seiner Länge l und umgekehrt proportional seinem Querschnitt q .

$$R = \rho \frac{l}{q} \quad (1)$$

Den Faktor ρ bezeichnet man als **spezifischen Widerstand**, seinen Kehrwert χ als **spezifische Leitfähigkeit**. Die Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen hängt bei konstanter Temperatur und konstantem Druck von der Konzentration des Elektrolyten, dem Dissoziationsgrad und der Beweglichkeit der Ionen ab.

Bei vollständiger Dissoziation zerfällt der Elektrolyt in v_+ Kationen und v_- Anionen. Die Indizes beziehen sich auf das Vorzeichen der Ionenladung. Bei unvollständiger Dissoziation („schwacher“ Elektrolyt) muss man v_+ und v_- noch mit dem **Dissoziationsgrad** α multiplizieren. Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes wandern die Ionen zu den Elektroden, d. h. es fließt ein Strom. Die Stromdichte (in A/cm^2) ist gegeben durch:

$$i = \frac{I}{A} = N_A c e (v_+ z_+ v_+ + v_- z_- v_-) = F c (v_+ z_+ v_+ + v_- z_- v_-) \quad (2)$$

Es bedeuten:

- A : Querschnittsfläche (in cm^2)
- N_A : Avogadro-Zahl
- c : Konzentration (in mol/cm^3 , Achtung! nicht mol/L)
- v_{\pm} : Geschwindigkeiten der negativen bzw. positiven Ionen (in cm/s)
- e : Elementarladung
- z_{\pm} : Ladungszahl der positiven bzw. negativen Ionen
- v_{\pm} : Stöchiometrische Koeffizienten
- F : Faraday Konstante, $F = N_A e$

Die Flüssigkeit ist ungeladen, so dass gelten muss:

$$v_+ z_+ = v_- z_- \quad (3)$$

Diese Beziehung bezeichnet man als **Elektroneutralitäts-Bedingung**. Den Quotienten von Ionengeschwindigkeit und Feldstärke

$$\frac{v_{\pm}}{E} = u_{\pm} \quad (4)$$

bezeichnet man als **Ionenbeweglichkeit**. Man erhält für die **spezifische Leitfähigkeit**

$$\chi = \frac{I}{E \cdot q} = N_A e c (v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-) = F c (v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-) \quad (5)$$

Betrachtet man außerdem einen unvollständig dissoziierten Elektrolyten, so erhält man:

$$\chi = F \alpha c (v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-) \quad (6)$$

α ist der Dissoziationsgrad. Man erhält für die **molare Leitfähigkeit**

$$\Lambda = \frac{\chi}{c} = \alpha F (v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-) \quad (7)$$

Früher wurde auch häufig die so genannte **Äquivalentfähigkeit** verwendet, bei der die spezifische Leitfähigkeit nicht auf die Stoffmengenkonzentration, sondern auf die Zahl der „Äquivalente“ pro Volumeneinheit vc , bezogen wurde:

$$\Lambda' = \frac{\chi}{vc} = \alpha F (u_+ + u_-) \quad (8)$$

Hierbei ist $v = v_+ z_+ = v_- z_-$. Achtung: Λ und Λ' haben üblicherweise die Einheit $\frac{\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}} = \frac{\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}} = \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}}$. Die Konzentration wird jedoch oft in mol/L angegeben. Daher hat man häufig den Umrechnungsfaktor 10^3 ($1 \text{ mol/cm}^3 = 10^3 \text{ mol/L}$) zu berücksichtigen.

Die Größe $\lambda \equiv F u |z|$ bezeichnet man als **molare Ionenleitfähigkeit**. Wir erhalten aus (7):

$$\Lambda = \alpha (v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_-) \quad (9)$$

Für $c \rightarrow 0$ geht $\alpha \rightarrow 1$ und man erhält das **Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung**:

$$\Lambda_0 = v_+ \lambda_+^0 + v_- \lambda_-^0 \quad (10)$$

Es besagt, dass sich die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung additiv aus den Leitfähigkeiten der Ionen zusammensetzt.

Bei hoher Konzentration ist dieses Gesetz aus verschiedenen Gründen nicht mehr gültig. Zunächst muss bei schwachen Elektrolyten der Dissoziationsgrad berücksichtigt werden

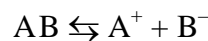
(Ostwaldsches Verdünnungsgesetz, s.u.). Auch bei starken Elektrolyten ist die molare Leitfähigkeit konzentrationsabhängig, weil die Ionen stark miteinander wechselwirken.¹

Gleichung (10) ist ein typisches Grenzgesetz. Deshalb sind auch nur die Größen λ_+^0 und λ_-^0 für die einzelnen Ionen charakteristisch, nicht jedoch λ_+ und λ_- . Dividiert man die Gleichungen (9) und (10) durcheinander, so erhält man:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad (11)$$

Diese Gleichung eröffnet die Möglichkeit, den Dissoziationsgrad aus Leitfähigkeitsmessungen zu bestimmen. Man muss jedoch beachten, dass Gleichung (11) nur eine Näherung ist, da bei endlicher Konzentration die Leitfähigkeit auch noch von weiteren Konzentrations-abhängigen Faktoren außer dem Dissoziationsgrad beeinflusst wird (siehe Fußnote).

Betrachten wir nun einen binären Elektrolyten



so ist die Konzentration $c(AB) = (1-\alpha)c_0$, die Konzentrationen von A^+ und B^- sind gleich αc_0 . Eingesetzt in die Formel des Massenwirkungsgesetzes ergibt sich daraus

$$K_c = \frac{\alpha^2 c_0}{1-\alpha} \quad (12)$$

Mit (11) ergibt sich das **Ostwaldsche Verdünnungsgesetz**:

$$K_c = \frac{\Lambda^2 c_0}{\Lambda_0^2 \left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)} \quad (13)$$

Anhand von Gleichung (13) kann man das Massenwirkungsgesetz mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessung prüfen. Nochmals: Diese Formel gilt nur für stark verdünnte Lösungen schwacher Elektrolyte. Formt man Gleichung (13) um, so ergibt sich:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{\Lambda c_0}{K_c \Lambda_0^2} + \frac{1}{\Lambda_0} \quad (14)$$

Wann man nach (14) $1/\Lambda$ gegen Λc_0 aufträgt erhält man eine Gerade (linearisierte Auftragung).

¹ Ohne ins Detail zu gehen, geben wir das **Kohlrauschsche Quadratwurzelgesetz** an: $\Lambda = \Lambda_0 - k\sqrt{c}$. k ist hier eine empirische Konstante. Die Verringerung der Leitfähigkeit bei hohen Konzentrationen hängt damit zusammen, dass ein Ion in seiner Bewegung von der Gegenionenwolke gebremst wird.

Schließlich ist noch die Leitfähigkeit des verwendeten Wassers zu ermitteln und ggf. von den gefundenen Leitfähigkeiten der Messreihe abzuziehen („Blindversuch“).

7. Auswertung

- Tragen Sie Λ^{-1} gegen Λc_0 auf (Gleichung 14). Bestimmen Sie mittels Regressionsrechnung den Ordinatenabschnitt Λ_0^{-1} sowie die Steigung $1/(K_c \Lambda_0^2)$ und berechnen Sie daraus die gesuchten Größen.
- Diskutieren Sie die erhaltene Regressionsgerade unter Berücksichtigung des Korrelationskoeffizienten. Berechnen Sie diesen mit der Formel aus dem Beiblatt zur Fehler- und Ausgleichsrechnung.
- Tragen Sie die ermittelten Dissoziationsgrade gegen die Konzentrationen auf und erklären Sie den Kurvenverlauf.
- Ermitteln Sie die Standardabweichung der nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz berechneten Gleichgewichtskonstanten K_c .

8. R/S Sätze der verwendeten Chemikalien

Essigsäure:

- R: 34 Verursacht Verätzungen
S: 23.2 Dampf nicht einatmen
26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren
45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen)

Propionsäure:

- R: 34 Verursacht Verätzungen
S: 23.2 Dampf nicht einatmen
36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen)