

LEITFÄHIGKEIT SCHWACHER ELEKTROLYTE



1. Versuchsplatz

- 1 – Leitfähigkeitselektrode
- 2 – Leitfähigkeitsmessgerät
- 3 - Thermometer
- 4 – Thermostat mit Wasserbad
- 5 - Stativklammern
- 6 – Kalibrierlösung
- 7 – Vollpipetten mit Peleusball
- 8 – Essigsäure (1 mol/L)

2. Allgemeines zum Versuch

Der Widerstand eines Leiters R ist proportional seiner Länge l und umgekehrt proportional seiner Querschnittsfläche A .

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

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/cm²) 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**

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

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 sogenannte **Äquivalentfähigkeit** verwendet, bei der die spezifische Leitfähigkeit nicht auf die Stoffmengenkonzentration, sondern auf die Zahl der „Äquivalente“ pro Volumeneinheit v_c , bezogen wurde:

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

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 $\lambda \equiv Fu|z|$ 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

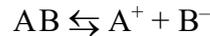
Gleichung (10) ist ein typisches Grenzgesetz. Deshalb sind auch nur die Größen λ_+^0 und λ_-^0 für die einzelnen Ionen charakteristisch, nicht jedoch λ_+ und λ_- . Dividiert man die Gleichungen (9) und (10) durcheinander, so erhält man:

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

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 konzentrationsabhängigen Faktoren außer dem Dissoziationsgrad beeinflusst wird (siehe Fußnote).

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.

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).

3. Orientieren Sie sich über

- Eigenschaften von Elektrolytlösungen
- Massenwirkungsgesetz
- Messmethoden für den elektrischen Widerstand

4. Literatur

- Atkins P.W. Physikalischen Chemie, 4. Aufl.
 Kap. 21.2.2: Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen
- Wedler G. Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 5. Aufl.
 Kap. 1.6: Einführung in die Elektrochemie
- Hamann C.H, Vielstich W. Elektrochemie, Kap. 2.6: Das Verhalten schwacher Elektrolyte.

5. Aufgabe

Messen Sie die **spezifischen Leitfähigkeiten der Säure (Essigsäure oder Propionsäure)** in den angegebenen Konzentrationen. Berechnen Sie nach (7) die **molaren Leitfähigkeiten**. Bestimmen Sie Λ_0 und die Dissoziationskonstante K_c . Berechnen Sie nach (11) die Dissoziationsgrade für die einzelnen Verdünnungen und prüfen Sie das **Ostwaldsche Verdünnungsgesetz**.

6. Versuchsdurchführung

Kalibrieren Sie zunächst die Apparatur mit Hilfe einer **0,01 n KCl - Lösung** ($\chi = 1409 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 25°C).² Stellen Sie anschließend aus der bereitgestellten 1 n Säure 200 ml 0.1 n Lösung her, mit der Sie Ihre Messreihe beginnen. Verdünnen Sie diese dann weiter in den Verhältnissen 1/2, 1/4, 1/8, 1/16, 1/32, 1/64 und 1/128. Bestimmen Sie die Leitfähigkeiten dieser Lösungen.

Bei jeder Leitfähigkeitsmessung ist auf konstante Temperatur (25°C) zu achten, da die Leitfähigkeit von der Viskosität abhängt. Die Viskosität ihrerseits hängt von der Temperatur ab. So gilt z.B. für Kochsalz die empirische Beziehung

$$\chi_T = \chi_{T_0} [1 + 0.022 (T - T_0)]$$

T_0 ist hier die Referenztemperatur 25°C .

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 .

² Das elektrische Messgerät kann natürlich nur die absolute Leitfähigkeit (in Siemens) direkt messen. Um auf die spezifische Leitfähigkeit (in Siemens/cm) umzurechnen, muss die so genannte Zellkonstante bekannt sein. Die Zellkonstante hängt von der Geometrie der Zelle ab. Dieses Gerät kann aber intern umrechnen. Man teilt dem Gerät mit Hilfe einer Kalibrationsmessung mit, welche gemessene Leitfähigkeit einer bestimmten literaturbekannten und vom Experimentator eingegebenen Soll-Leitfähigkeit entspricht. Das Gerät gibt dann immer direkt die spezifische Leitfähigkeit aus.

8. H- und P-Sätze der verwendeten Chemikalien

Essigsäure:



H290	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein
H314	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden
P260	Nebel/Dampf nicht einatmen.
P280	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.
P303+P361+P353	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen [oder duschen].
P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiterspülen.
P310	Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.

Propionsäure:



H226	Flüssigkeit und Dampf entzündbar
H314	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden
H335	Kann die Atemwege reizen
P210	Von offener Flamme und heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.
P260	Nebel/Dampf nicht einatmen.
P280	Schutzhandschuhe/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.
P302+P352	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: Mit viel Wasser waschen.
P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiterspülen.
P310	Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.