

Leitfähigkeit starker und schwacher Elektrolyte

Abstract

The conductivity of strong and weak electrolytes is determined as a function of concentration by means of a Wheatstone bridge.

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Ohmsches Gesetz

Für viele Leitertypen ist die anliegende Spannung U proportional dem durch den Leiter fließenden Strom I . Die Proportionalitätskonstante wird als ohmscher **Widerstand** R bezeichnet; der entsprechende Zusammenhang ist als Ohmsches Gesetz bekannt:

$$U = R \cdot I \quad (1)$$

Der Widerstand eines Leiters hängt von dessen Abmessungen ab

$$R = \sigma \cdot C_z = \frac{C_z}{\kappa} \quad (2)$$

C_z : Zellkonstante

Bei homogenen Drähten der Länge l und der Querschnittsfläche A gilt:

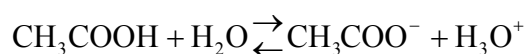
$$R = \frac{\sigma \cdot l}{A} = \frac{l}{\kappa \cdot A}$$

Der spezifische Widerstand σ ist eine Materialkonstante. Bei der Messung von Elektrolytwiderständen wird als Konstante meistens der reziproke spezifische Widerstand κ angegeben, der als **spezifische Leitfähigkeit** bezeichnet wird.

1.2 Leitfähigkeit von Elektrolyten

Bei der Auflösung einer Substanz in einem polaren Lösungsmittel tritt oft eine Dissoziation in Ionen ein. Salze liegen schon im Kristallgitter als Ionen vor. Der Lösungsvorgang beruht daher in der Auflösung des Kristallgitters und einer Solvatisierung der dabei freigesetzten Ionen. **Starke Elektrolyte** (z. B. NaCl) sind in wässriger Lösung vollständig dissoziiert.

Schwache Elektrolyte (z. B. Essigsäure) sind dagegen in wässriger Lösung nur teilweise dissoziiert. Für die Dissoziation



besteht ein Gleichgewicht

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \quad (3)$$

wobei die Wasserkonzentration mit in die Gleichgewichtskonstante einbezogen ist.

Daraus geht hervor, dass bei zunehmender Verdünnung der Anteil der dissoziierten Teilchen zunimmt, während bei höherer Konzentration der Anteil der undissoziierten Essigsäure zunimmt. Im Gegensatz zu NaCl ist die reine Essigsäure weitgehend aus undissoziierten Molekülen aufgebaut.

Der Mechanismus der Leitfähigkeit von Elektrolyten kann folgendermaßen erklärt werden: Die gelösten Ionen folgen der Wärmebewegung, d. h. sie bewegen sich mit einer von der Temperatur abhängigen relativ hohen Geschwindigkeit zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und stoßen dabei fortwährend zusammen. Wird nun ein elektrisches Feld an die Lösung gelegt, so überlagert sich der ungeordneten Wärmebewegung eine Drift der Ionen in Richtung der Kraft $F = qE$ im elektrischen Feld E . Diese beschleunigte Bewegung wird durch die Zusammenstöße mit den Lösungsmittelmolekülen gebremst. Dies kann als Reibung des Ions in der Lösung beschrieben werden. Die Reibungskraft ist proportional der Geschwindigkeit des Ions. Die Driftgeschwindigkeit des Ions v ist proportional der elektrischen Feldstärke in der Lösung und damit bei einer vorgegebenen Zelle proportional der angelegten Spannung U :

$$v \sim U. \quad (4)$$

Die in der Zeiteinheit transportierte Ladungsmenge, d. h. der Strom, ergibt sich aus dieser Geschwindigkeit durch die Multiplikation mit der Zahl der Ladungsträger pro Volumeneinheit und der Ladung der Ladungsträger. Da dies Konstanten sind, gilt ebenfalls

$$I \sim U, \quad (5)$$

d. h. der Widerstand bzw. die Leitfähigkeit sind dem Ohmschen Gesetz entsprechend unabhängig von der Spannung. Für starke Elektrolyte wird erwartet, dass die spezifische Leitfähigkeit proportional der Konzentration ist. Das Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeit zur Äquivalentkonzentration c' (Äquivalente/m³) wird als **Äquivalentleitfähigkeit** Λ bezeichnet:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c'}. \quad (6)$$

Die Äquivalentleitfähigkeit sollte für starke Elektrolyte unabhängig von der Konzentration sein. In Wirklichkeit trifft dies nur für unendliche Verdünnung zu. Bei höheren Konzentrationen tritt eine Wechselwirkung der Ionen untereinander auf, so

dass eine Verringerung der Äquivalentleitfähigkeit resultiert. Entsprechende Gesetzmäßigkeiten wurden in der Theorie von Debye, Hückel und Onsager formuliert. Empirisch wurde von Kohlrausch folgender Zusammenhang für hohe Konzentrationen starker Elektrolyte gefunden:

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - A\sqrt{c'} . \quad (7)$$

Bei schwachen Elektrolyten ist die Äquivalentleitfähigkeit abhängig von der Konzentration. Da die Konzentration der Ionen in der Lösung nicht proportional zu der Konzentration des gelösten Elektrolyten ist, sondern gemäß Gleichung (3) bei zunehmender Verdünnung der Dissoziationsgrad gegen 1 gehen muss, entspricht die Konzentration dann der Konzentration an gelöstem Elektrolyten und es muss gelten für

$$c' \rightarrow 0 \Rightarrow \Lambda_{\infty} = \frac{\kappa}{c'} , \quad (8)$$

wobei Λ_{∞} die **Äquivalentleitfähigkeit** bei unendlicher Verdünnung ist. Bei höheren Konzentrationen ist nur ein Bruchteil α des Elektrolyten dissoziiert, so dass die Äquivalentleitfähigkeit auf den Wert

$$\alpha \cdot \Lambda_{\infty} = \Lambda = \frac{\kappa}{c'} \quad (9)$$

sinkt. Der Dissoziationsgrad α kann daher entsprechend Gleichung (9) berechnet werden:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} . \quad (10)$$

Die Bestimmung der Konstanten des Dissoziationsgleichgewichtes (3) ist durch die Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit von wässriger Essigsäure in einfacher Weise möglich. Die entsprechende Formel wird wie folgt hergeleitet:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha c \quad (11)$$

und $[\text{CH}_3\text{COOH}] = (1 - \alpha)c , \quad (12)$

wobei c die gesamte Äquivalentkonzentration an Essigsäure ist. Daraus folgt:

$$K = \frac{\Lambda^2 \cdot c}{\Lambda_{\infty}^2 \left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}\right)} . \quad (13)$$

Gleichung (13) wird als **Ostwaldsches Verdünnungsgesetz** bezeichnet. Eine Umformung ergibt:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{\Lambda}{K\Lambda_{\infty}^2} c + \frac{1}{\Lambda_{\infty}} \quad (14)$$

Wird gemäß Gleichung (14) $1/\Lambda$ gegen Λc aufgetragen, so lässt sich aus der Steigung der Geraden $(K\Lambda_{\infty}^2)^{-1}$ und aus dem Achsenabschnitt Λ_{∞}^{-1} bestimmen und damit sowohl die Dissoziationskonstante K als auch die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung bestimmen.

Statt c in Gleichung (14) kann auch c' benutzt werden. K wird dann in mol/m^3 erhalten.

2 Aufgabenstellung

Die Leitfähigkeit eines starken und schwachen Elektrolyten wird in Abhängigkeit von der Konzentration untersucht.

3 Versuchsbeschreibung

3.1 Versuchsaufbau

Bei der Messung der Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen zeigt sich, dass nach dem Anlegen einer Gleichspannung zumeist eine langsame Abnahme des Stroms erfolgt, d. h. dass die Leitfähigkeit nicht konstant ist. Die Erklärung hierfür ist, dass an den Elektroden, die in die Elektrolytlösung eintauchen, durch den Stromfluss Ionen entladen und abgeschieden werden. Dadurch entstehen zwischen Lösung und Elektrodenoberfläche Konzentrationsunterschiede und damit Leitfähigkeitsunterschiede innerhalb der Lösung, die die am Elektrolyten anliegende Spannung verringern. Bei längerem Stromfluss kann es auch zu einer Verringerung der Elektrolytkonzentration kommen, was eine weitere Abnahme der Leitfähigkeit und damit der gemessenen Stromstärke bewirkt.

Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, wird die Leitfähigkeit mit Wechselspannung gemessen. Durch die fortgesetzte Umpolung der Spannung an den Elektroden wird dabei die Entladung von Ionen in größeren Mengen vermieden. Eine weitere Verringerung dieser Entladungseffekte wird durch die Verwendung von Elektroden mit großer Oberfläche erzielt, also z.B. durch eine Platinelektrode mit elektrolytisch abgeschiedenem Platin. Zur Messung des Widerstandes der Elektrolytlösung wird eine Brückenschaltung verwendet, wie sie in Abb. 1 dargestellt ist.

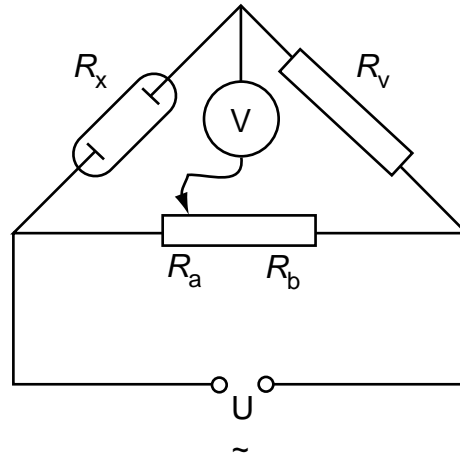


Abb. 1: Brückenschaltung zur Bestimmung des Widerstandes der Elektrolytlösung

An die Widerstände R_a , R_b und R_v und den zu messenden Widerstand R_x wird eine Wechselspannung U angelegt. Die variablen Widerstände R_a , R_b und R_v werden dann so abgeglichen, dass durch das Strommessinstrument kein Strom fließt. In diesem Fall gilt

$$\frac{R_x}{R_v} = \frac{R_a}{R_b} \quad (15)$$

Die Widerstände R_a und R_b werden durch ein Potentiometer mit variablem Abgriff gebildet, so dass das Verhältnis R_a/R_b durch Ablesen des zu R_b proportionalen Skalenfaktors b folgendermaßen bestimmt wird:

$$\frac{R_a}{R_b} = \frac{1000 - b}{b} = \frac{1000}{b} - 1 \quad (16)$$

(Steht b auf 500 Skalenteilen, ist R_a gerade gleich R_b .)

Zur Berechnung der Leitfähigkeit muss die Zellkonstante C_z bekannt sein. Diese wird für die verwendete Elektrodenanordnung mit Hilfe einer Elektrolytlösung von bekannter spezifischer Leitfähigkeit gemäß Gleichung (2) bestimmt:

$$C_z = \kappa_{\text{bek.}} R \quad (17)$$

Da die Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung stark temperaturabhängig ist, muss das Leitfähigkeitsmessgefäß während des gesamten Versuchs temperiert werden.

3.2 Versuchsdurchführung

Schalten Sie zuerst die Messbrücke ein, um sie warmlaufen zu lassen. Thermostatisieren Sie das Leitfähigkeitsmessgerät auf 20 °C (kräftiger Kühlwasserstrom bei mittlerer Einstellung der Heizung). Die Temperatur sollte während der Messung konstant bleiben, deshalb zwischendurch immer die Temperatur kontrollieren und diese notieren.

Folgende Lösungen werden angesetzt:

- 100 ml 0,1 M Natriumchloridlösung
- 100 ml 0,1 M Essigsäurelösung

Die Dichte der reinen Essigsäure beträgt 1,05 g/ml. Die genaue Konzentration der Essigsäurelösung wird durch zweimalige Titration mit 0,1 M NaOH gegen Phenolphthalein bestimmt.

Die Konzentration der NaCl-Lösung ergibt sich hinreichend genau durch die Einwaage.

Für alle Lösungen wird zweifach entionisiertes Wasser frisch aus der Millipore-Anlage entnommen.

Zur Bestimmung der Eigenleitfähigkeit des Wassers werden 50 ml Wasser in das Leitfähigkeitsmessgefäß gefüllt. Die Messelektrode wird dem Aufbewahrungsgefäß entnommen und mit frischem Wasser gespült. Das Aufbewahrungsgefäß wird ebenfalls mit frischem Wasser gespült und gefüllt. Die an der Messelektrode hängenden Wassertropfen werden vorsichtig abgeschleudert (*kein Papier oder ähnliches benutzen!*) und in das Messgefäß eingesetzt. Die Kabel werden an die Messbrücke angeschlossen.

BITTE BEACHTEN BEI DER BEHANDLUNG DER ELEKTRODEN:

Die Elektrode darf **nicht trocken** werden, da dann die Platinierung der Elektrode irreversible Veränderungen erleidet, die Polarisationserscheinungen bei der Messung bewirken. Die Elektrode muss sich daher entweder im Aufbewahrungsgefäß oder im Messgefäß befinden.

Sowohl die Platinierung der Elektrode als auch das Platinblech sind **sehr empfindlich** gegen mechanische Beschädigungen. Vermeiden Sie daher jegliches Berühren der Elektroden, wie beispielsweise mit der Spritzflasche. Durch Verbiegen der Elektroden verändern Sie die Zellkonstante. In solchem Fall müssen alle bisher durchgeführten Messungen wiederholt werden.

Der Widerstand der Lösung wird wie folgt gemessen:

1. b wird auf 500 gestellt, so dass R_a gleich R_b ist (s. Gleichung (16)). Dann wird R_v so lange verändert, bis ein minimaler Strom am Messinstrument angezeigt wird. Anschließend wird durch Änderung der Potentiometereinstellung b der Brückenabgleich bei minimalem Strom gefunden. Eine Erhöhung der Empfindlichkeit des Messinstrumentes lässt sich durch Drücken des roten Knopfes erreichen.

2. Als nächstes wird die ausstehende Gipslösung vermessen. Hier, wie bei allen anderen Messungen, ist die Einstellung des Temperaturngleichgewichtes abzuwarten. Die spezifische Leitfähigkeit der Gipslösung beträgt bei 20 °C $\kappa = 0,198 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$.

Die Messreihen werden jeweils mit der höchst konzentrierten Lösung begonnen, von der 50 ml in das saubere, trockene Messgefäß pipettiert werden. Nach der Messung werden 20 ml Lösung ab- und 20 ml Wasser zupipettiert, so dass die Elektrolytkonzentration auf 3/5 der Anfangskonzentration sinkt. Um nicht immer das Temperaturngleichgewicht abwarten zu müssen, ist es sinnvoll, das Wasser zum Verdünnen im Thermostaten zu temperieren. Die Leitfähigkeit wird wieder bestimmt und so weiter verfahren, bis die Lösung entweder 10^{-4} M ist oder die Leitfähigkeit nur noch den zehnfachen Wert der Leitfähigkeit des Wassers hat. Nach jeder Messreihe wird erneut die Messung mit Wasser und Gipslösung wiederholt, so dass sich insgesamt 3 Messungen ergeben.

4 Auswertung

Berechnen Sie nach Gleichung (16) und (15) den Widerstand der Lösungen

- 3 Messungen H_2O (Mittelwert bilden),
- 3 Messungen Gipslösung (Mittelwert bilden),
- Messreihe NaCl und
- Messreihe Essigsäure.
- Berechnen Sie nach Gleichung (17) mit dem Widerstand der Gipslösung die Zellkonstante (Ausreißer sollten dabei unberücksichtigt bleiben).
- Berechnen Sie nach Gleichung (2) die Leitfähigkeit κ aller Lösungen. Die Leitfähigkeit des H_2O wird von der Leitfähigkeit der Messlösung subtrahiert.
- Berechnen Sie nun nach Gleichung (6) die Äquivalentleitfähigkeit der Messlösungen.
- Dabei können sowohl c' [mol/m^3] als auch c [mol/l] eingesetzt werden. Man erhält dann Λ in der Einheit [$\text{m}/(\Omega \text{ mol})$] bzw. [$1/(\Omega \text{ mol m})$].

Nun wird \sqrt{c} für alle Messreihen berechnet. Immer im gleichen System bleiben: Hat man Λ mit c' berechnet, muss man auch hier $\sqrt{c'}$ bilden. Anschließend wird für beide Messreihen Λ gegen \sqrt{c} aufgetragen.

Diskutieren Sie den unterschiedlichen Kurvenverlauf qualitativ. Für den starken Elektrolyten NaCl lässt sich aus dem Anstieg der Kurve bei großen Konzentrationen nach

der Kohlrauschschen Gleichung (7) Λ und aus dem Achsenabschnitt die Äquivalentleitfähigkeit Λ_{∞} bestimmen.

Der schwache Elektrolyt gehorcht nicht dieser Gleichung. Für schwache Elektrolyte gilt ein komplizierter Zusammenhang zwischen der Äquivalentleitfähigkeit und der Konzentration, nämlich das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz (Gleichung 13), welches umgeformt wird zu Gleichung (14).

Für die Messreihe der Essigsäure werden daher für jeden Messwert $1/\Lambda$ und $\Lambda \cdot c$ berechnet. Auch hier muss wieder einheitlich c oder c' verwendet werden. Trägt man nun $1/\Lambda$ gegen $\Lambda \cdot c$ auf, so ergibt sich eine Gerade. Aus dem Achsenabschnitt lässt sich gemäß Gleichung (14) die Äquivalentfähigkeit bei unendlicher Verdünnung Λ_{∞} für die Essigsäure bestimmen. Die Steigung ergibt unter Einsetzen der erhaltenen Äquivalentleitfähigkeit die Dissoziationskonstante K der Essigsäure (*Haben Sie mit c' gerechnet, hat K die Einheit mol/m^3*). Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit dem Literaturwert für $\text{p}K_{\text{S}}(\text{Essigsäure}) = + 4,75$, daraus folgt $K = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.

Literaturhinweise

- [1] Atkins, P. W.: Physikalische Chemie. 2. Auflage, Wiley-VCH 1996. Kapitel 24.: „Die Bewegung von Molekülen“, Abschnitte 24.2.3
- [2] Moore, Hummel: Physikalische Chemie; Walter de Gruyter, Berlin, New York (3. Auflage) Kapitel 10 : „Elektrochemie I“: Ionen (Seite 510-517, 533, 545-546, 551-554) Abschnitt 4: „Messung der elektolytischen Leitfähigkeit“, Abschnitt 5: „Äquivalenzleitfähigkeit“, Abschnitt 6: „Arrheniussche Theorie der elektolytischen Dissoziation“ Abschnitt 17 : „Unzulänglichkeiten der Arrheniusschen Theorie bei starken Elektrolyten“, Abschnitt 24 : „Debye-Hückel-Theorie“, Abschnitt 26 : „Das Grenzgesetz von Debye-Hückel“
- [3] Brdicka,R.: Grundlagen der Physikalischen Chemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften (15. Auflage) Kapitel 7: E
- [4] Barrow,G.M.: Physikalische Chemie, UNI-TEXT, Bohman Verlag, Heidelberg Wien (3. Auflage 1977) Band III: Mischphasenthermodynamik, Elektrochemie, Kinetik Kapitel 20: Elektrolytlösungen (Seite 152-200)
- [5] Gerthsen,Kneser,Vogel: Physik, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (13. Auflage 1977)Kapitel 6: Elektrizität (Seite 237-241) Abschnitt 6.4.3 : „Elektrolyse“, Abschnitt 6.4.4 : „Elektrolytische Leitfähigkeit“