

PRAKTIKUM ZUR EINFÜHRUNG IN DIE PHYSIKALISCHE  
CHEMIE,  
UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

---

**V5: Leitfähigkeit  
wässriger Elektrolyte**

---

Durchführende:	Alea Tokita, Julia Stachowiak
Assistentin:	Annemarie Kehl
Versuchsdatum:	01.02.2016
Datum der ersten Abgabe:	08.02.2016

Messwerte:

Literaturwert:

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Theorie</b>	<b>3</b>
1.1	Elektrolyt . . . . .	3
1.2	Leitfähigkeit . . . . .	3
1.3	Kohlrausches Quadratwurzelgesetz, Grenzleitfähigkeit . . . . .	4
1.4	Unvollständige Dissoziation, Ostwaldsches Verdünnungsgesetz . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Auswertung</b>	<b>5</b>
2.1	Bestimmung von $\Lambda^0$ und $K_S$ für Essigsäure . . . . .	6
2.2	Bestimmung von $\Lambda^0$ für Kaliumchlorid . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Fehlerrechnung</b>	<b>7</b>
3.1	absolute Fehler . . . . .	7
3.2	Fehlerrechnung . . . . .	7
3.3	Fehlerfortpflanzung für $\Lambda$ . . . . .	8
3.4	Fehler für $\Lambda^0$ und $K_S$ aus der Auftragung . . . . .	8
3.5	Diskussion systematischer Fehler . . . . .	9
<b>4</b>	<b>Vergleich mit Literaturwerten</b>	<b>9</b>
4.1	Diskussion . . . . .	9
<b>5</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>10</b>

# 1 Theorie

Ziel des Versuchs ist es, die Grenzleitfähigkeiten eines starken und eines schwachen Elektrolyten zu bestimmen. Dies erfolgt über Leitfähigkeitsmessungen verschieden konzentrierter Lösungen des Elektrolyten.

## 1.1 Elektrolyt

Unter einem wässrigen Elektrolyten  $M_{v+}A_{v-}$  versteht man einen Stoff, welcher im Wasser in positive und negative Ionen (Kationen und Anionen) dissoziiert. Es wird dabei zwischen schwachen und starken Elektrolyten unterschieden. Ein starker Elektrolyt dissoziiert vollständig in Anionen und Kationen, wobei  $v_+$  und  $v_-$  die stöchiometrischen Koeffizienten der Dissoziationsreaktion sind und die Ionen verschiedene Ladungszahlen  $z_+$  bzw.  $z_-$  tragen.

Ein schwacher Elektrolyt dissoziiert nur teilweise in Lösung, der Dissoziationsgrad  $\alpha$  gibt den Bruchteil der eingesetzten Stoffmenge  $n_0$  der dissoziierten Moleküle an. Dabei liegen  $v_{\pm} \cdot \alpha \cdot n_0$  Mol an positiven und negativen Ionen vor, da gilt:

$$\alpha = \frac{n_0 - n_u}{n_0} \quad (1)$$

Wobei  $n_u$  die Stoffmenge der undissoziierten Teilchen angibt.

## 1.2 Leitfähigkeit

Ein Maß für die Leitfähigkeit einer Lösung und demzufolge auch des darin enthaltenen Elektrolyten, ist ihr elektrischer Widerstand  $R$ . Nach dem Ohmschen Gesetz gilt folgende Abhängigkeit von der elektrischen Spannung  $U$  und der Stromstärke  $I$ :

$$\frac{U}{I} = R = \text{const.} \quad (2)$$

$R$  ist dabei abhängig von den geometrischen Dimensionen des Stromleiters. Im einfachsten Fall eines metallischen Leiters der Länge  $l$  und Querschnittsfläche  $A$ , ist der Widerstand umso stärker je größer  $A$  und je kleiner  $l$  ist. Demnach ist der Widerstand durch die Abmessungen sowie andererseits durch eine Materialkonstante, der spezifische Widerstand  $\rho$  gegeben:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad [R] = \text{m} \quad (3)$$

Da ein Material den Strom umso besser leitet, je geringer sein Widerstand ist, verwendet man den Leitwert  $L$ , um seine charakteristischen Eigenschaften zu beschreiben. Die Erfassung der geometrischen Abmessungen der Messzelle ist aufgrund der komplizierten

Ionenwanderung sehr schwierig, daher wird die Proportionalitätsfaktor  $Z$  zwischen  $R$  und  $\rho$  eingeführt. Des weiteren wird der reziproke Wert des spezifischen Widerstands als  $\kappa$  bezeichnet:

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{A}{l} = \frac{\kappa}{Z} \quad (4)$$

Da die Leitfähigkeit von der Einwaagekonzentration abhängig ist, definiert man die molare Leitfähigkeit  $\Lambda$  einer Elektrolytlösung mit der Einwaagekonzentration  $c^*$ :

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c^*} \quad (5)$$

### 1.3 Kohlrausches Quadratwurzelgesetz, Grenzleitfähigkeit

Ionen haben eine unterschiedliche Beweglichkeit und unterschiedliche Ladungen, daher tragen sie in unterschiedlicher Weise zur Gesamtleitfähigkeit bei. Daher ist die molare Leitfähigkeit wiederum Konzentrationsabhängig, dies gilt selbst bei vollständiger Dissoziation, da sich Ionen in ihrer Bewegung gegenseitig beeinflussen.

Eine wichtige Bezugsgröße ist die molare Grenzleitfähigkeit  $\Lambda^0$ , welche der bei unendlicher Verdünnung gemessenen molaren Leitfähigkeit entspricht. Sie kann aus einer Extrapolation  $\lim_{c \rightarrow 0} \Lambda = \Lambda^0$  bestimmt werden und setzt sich additiv aus den Anteilen einzelner Ionensorten zusammen.

Das nach Kohlrausch benannte Quadratwurzelgesetz beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit:

$$\Lambda = \Lambda^0 - \kappa \cdot \sqrt{c} \quad (6)$$

### 1.4 Unvollständige Dissoziation, Ostwaldsches Verdünnungsgesetz

Die Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit ist bei schwachen Elektrolyten wesentlich stärker. Da sie nicht vollständig dissoziieren gilt das Kohlrausche Quadratwurzelgesetz nicht. Die Leitfähigkeit ist stark durch die Gleichgewichtskonzentration bestimmt.

Stellt man das Massenwirkungsgesetz für die Dissoziation eines schwachen Elektrolyten auf und setzt für die Konzentration des Elektrolyten deren Verhältnis der Einwaagekonzentration  $c^*$  zum Dissoziationsgrad ein, erhält man folgenden Ausdruck:

$$K_s = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{c^*}{c^0} \quad (7)$$

Zur Leitfähigkeit tragen nur die Ionen des dissoziierten Elektrolyten bei. Bei sehr kleinen Einwaagekonzentrationen ( $c^* \rightarrow 0$ ) dissoziieren schwache Elektrolyte vollständig, jedoch

ist dann auch die Ionenkonzentration sehr klein. Auch bei höheren Einwaagekonzentrationen ist die Ionenkonzentration aufgrund des niedrigen Dissoziationsgrades die Ionenkonzentration klein. Dementsprechend kann man in guter Näherung annehmen, dass die Leitfähigkeit proportional zur Zahl der dissoziierten Moleküle und damit proportional zum Dissoziationsgrad  $\alpha$  ist. Somit gilt näherungsweise für die molare Leitfähigkeit:

$$\lambda = \alpha \cdot \Lambda^0 \quad (8)$$

Setzt man dies Beziehung in Gleichung ein, erhält man das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz:

$$K_S = \frac{c^* \cdot \Lambda^2}{c^0 \cdot \Lambda^0 \cdot (\Lambda^0 - \Lambda)} \quad (9)$$

Aus der Auftragung von  $\frac{1}{\Lambda}$  gegen  $c^* \cdot \Lambda$  lässt sich die Säurekonstante und die Grenzleitfähigkeit ermitteln, entsprechend der Gleichung umgestellt:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^0} + \frac{c^* \cdot \Lambda}{K_S \cdot (\Lambda^0)^2 \cdot c^0} \quad (10)$$

## 2 Auswertung

Aus den Messungen werden die Mittelwerte des Leitwertes  $L$  bestimmt und die Eigenleitfähigkeit des Wassers davon abgezogen. Mit der Zellkonstante  $Z$  der Leitfähigkeits-Messzelle wird die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  für jede Lösung errechnet:

$$\kappa = \frac{Z}{R} = Z \cdot L \quad (11)$$

Daraus ergibt sich die molare Leitfähigkeit  $\Lambda$  der Lösungen:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c^*} \quad (12)$$

Für die Auftragungen wird die molare Leitfähigkeit bei der gemessenen Temperatur auf die Leitfähigkeit bei 25°C umgerechnet, der Koeffizient  $m$  ist für die beiden Lösungen unterschiedlich:

$$\Lambda(25^\circ\text{C}) = \Lambda(\Omega) \cdot [1 + m \cdot (25 - (\Omega/^\circ\text{C}))] \quad (13)$$

$$\begin{aligned} m_{\text{KCl}} &= 2,31 \cdot 10^{-2} \text{ für } 0,1 \text{ M} > c_s > 0,001 \text{ M} \\ m_{\text{HAc}} &= 1,44 \cdot 10^{-2} \text{ für } 0,1 \text{ M} > c_s > 0,001 \text{ M} \end{aligned}$$

## 2.1 Bestimmung von $\Lambda^0$ und $K_S$ für Essigsäure

Für den schwachen Elektrolyten kann das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz umgeformt werden:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^0} + \frac{c^* \cdot \Lambda}{K_S \cdot (\Lambda^0)^2 \cdot c^0} \quad (14)$$

Aufgetragen wird  $\frac{1}{\Lambda}$  gegen  $\frac{c^* \cdot \Lambda}{c^0}$ . Der reziproke Wert für die Grenzleitfähigkeit  $\Lambda^0$  ergibt somit durch Extrapolation des Graphen als Schnittpunkt mit der Abszisse.

Als Steigung  $m$  bleibt  $m = \frac{1}{K_S \cdot (\Lambda^0)^2}$ .

Die Säurekonstante  $K_S$  errechnet sich damit folgendermaßen:

$$K_S = \frac{1}{m \cdot (\Lambda^0)^2} \quad (15)$$

Folgende Werte ergeben sich für die Auftragung:

	$\frac{1}{\Lambda(25^\circ\text{C})}$ in $\frac{\text{mol}}{\text{S}\cdot\text{cm}}$	$\frac{c^*}{c^0} \cdot \Lambda(25^\circ\text{C})$ in $\frac{\text{S}\cdot\text{cm}}{\text{mol}}$	$\frac{1}{\Lambda}$ in $\frac{\text{mol}}{\text{S}\cdot\text{cm}}$
0,1 M			
0,01 M			
0,001 M			

Daraus ergibt sich:

$$K_S = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

$$\Lambda^0 = 0,3 \frac{\text{mol}}{\text{S}\cdot\text{cm}}$$

## 2.2 Bestimmung von $\Lambda^0$ für Kaliumchlorid

Für den starken Elektrolyten Kaliumchlorid wird das Kohlrausche Quadratwurzelgesetz  $\Lambda$  gegen  $\sqrt{c}$  aufgetragen:

$$\Lambda = \Lambda^0 - k \cdot \sqrt{c} \quad (16)$$

$\Lambda^0$  ergibt sich ebenfalls aus Extrapolation als Schnittpunkt mit der Abszisse.

Für die Auftragung ergeben sich als Werte:

	$\Lambda(25^\circ\text{C})$ in $\frac{\text{S}\cdot\text{cm}}{\text{mol}}$	$\sqrt{c}$ in $\text{mol}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{l}^{-\frac{1}{2}}$
0,1 M		
0,01 M		
0,001 M		

Für  $\Lambda^0$  ergibt sich somit:

$$\Lambda^0 = 15$$

### 3 Fehlerrechnung

#### 3.1 absolute Fehler

Die absoluten Fehler bzw. Messungenauigkeiten der Geräte betragen:

$$\begin{aligned}\Delta \text{ Temperatur} &= 0,1^\circ\text{C} \\ \Delta \text{ Kolben} &= 1 \text{ mL} \\ \Delta \text{ Pipette} &= 0,1 \text{ mL}\end{aligned}$$

#### 3.2 Fehlerrechnung

Zuerst wird die absolute Standardabweichung der Leitwerte nach folgender Formel bestimmt:

$$s_N = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (17)$$

Da es sich um sehr wenige Werte handelt (jeweils 5), muss die Standardabweichung noch mit dem Student'schen t-Faktor multipliziert werden, um den Fehler für  $\bar{L}$  zu erhalten:

$$\Delta \bar{L} = t_N \cdot \bar{s}_N \quad (18)$$

Für 95,5% Konfidenz und 5 Messwerte beträgt dieser 2,8<sup>1</sup>

Somit ergeben sich folgende Fehler für  $\bar{L}$ :

---

<sup>1</sup>Götz, Eckold: *Grundbegriffe der Fehleranalyse bei praktischen Messungen*, Institut für physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2015**.

	0,1 M	0,01 M	0,001 M
Essigsäure			
$\bar{L}$	7,46	2,346	6,99
$s_N$	0,055	0,019	0,11
$\Delta L$	0,15	0,054	0,31
Kaliumchlorid			
$\bar{L}$	1,756	1,98	2,04
$s_N$	0,017	0,017	0,025
$\Delta L$	0,047	0,047	0,070

### 3.3 Fehlerfortpflanzung für $\Lambda$

$\Lambda$  wird in den Rechnungen weiterverwandt und aufgetragen, sodass eine Fehlerfortpflanzung nach Gauß durchgeführt werden muss. Die Formel dafür lautet:

$$\Delta f = \sqrt{\sum_i \left( \frac{\delta f}{\delta x_i} \right)^2 \cdot \Delta x_i^2} \quad (19)$$

Für  $\kappa = Z \cdot L$  und  $c^* = \frac{n}{V}$  ergibt sich aus  $\Lambda = \frac{\kappa}{c^*} = \frac{Z \cdot L \cdot V}{n}$  folgende Fehlerfortpflanzung:

$$\Delta \Lambda = \sqrt{\left( \frac{Z \cdot V}{n} \right)^2 \cdot \Delta L^2 + \left( \frac{Z \cdot L}{n} \right)^2 \cdot \Delta V^2} \quad (20)$$

Daraus ergeben sich folgende Fehler für  $\Delta L$ , welche als Fehlerbalken in die Auftragungen eingetragen werden:

	0,1 M	0,01 M	0,001 M
$\Delta L$ Essigsäure	$100,6527 \approx 1 \cdot 10$	$362,21 \approx 4 \cdot 10^2$	$20776,39 \approx 2 \cdot 10^4$
$\Delta L$ Kaliumchlorid	$31,5 \approx 3 \cdot 10$	$315,2 \approx 3 \cdot 10^2$	$4692,4 \approx 5 \cdot 10^3$

### 3.4 Fehler für $\Lambda^0$ und $K_S$ aus der Auftragung

Durch die eingezeichneten Grenzgeraden kann aus der maximalen und minimalen Steigung der absolute Fehler für  $\Lambda^0$  bestimmt werden:

Bestimmung des Fehlers für  $K_S$ :



### **3.5 Diskussion systematischer Fehler**

unendliche Verdünnung ungleich  $c$  gleich 0, sondern kurz davor (falscher wert)(etwas zu klein) Auftragung von 3 Werten sehr wenig und ungenau -; Auftragung sehr fehlerhaft  
Ablesefehler Messgeräte Eigendissoziation des Wassers Einfluss Temperatur berücksichtigt/nicht berücksichtigt?

## **4 Vergleich mit Literaturwerten**

### **4.1 Diskussion**

## 5 Literaturverzeichnis

- 1 Gerd Wedler: *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 5. Aufl., WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, **2004**.
- 2 Götz, Eckold: *Skriptum zur Einführung in die physikalische Chemie*, Institut für physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2015**.
- 3 *Skriptum für das Praktikum zur Einführung in die Physikalische Chemie*, Institut für physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2015**.