

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	Literaturwerte
Essigsäure		
K_s	$2,5 \cdot 10^{-5} \pm 1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-51}$
$\Lambda^0 [\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}]$	0,03	0,03905 ²
Kaliumchlorid		
$\Lambda^0 [\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}]$	0,015	0,01503 ³

Inhaltsverzeichnis

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 α 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 ρ 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 ρ eingeführt. Des weiteren wird der reziproke Wert des spezifischen Widerstands als κ 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 Λ 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 Λ^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 α 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 Versuchsaufbau

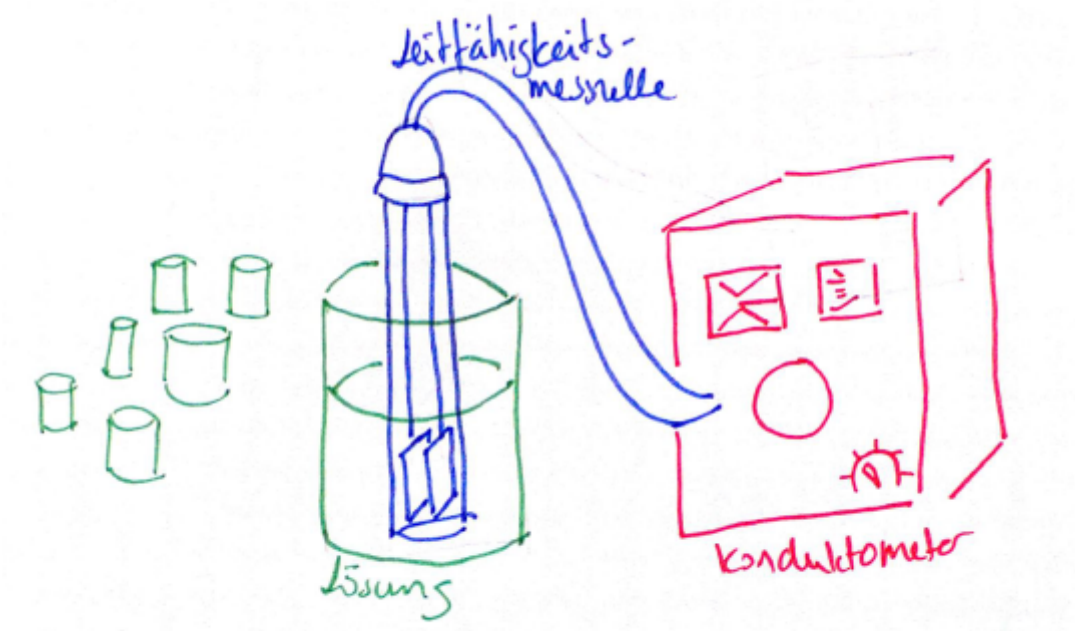


Abbildung 1: Versuchsaufbau

Gemessen wird der elektrische Leitwert L der Elektrolytlösung in der elektrochemischen Zelle eines Konduktometers. Dies erfolgt im genaueren mithilfe einer Wheatstone-Brückenschaltung. Die verwendeten Zellen zeigen bei Abgleich der Messbrücke auf den Zeigerausschlag null direkt den Leitwert L an. Auch die Zellkonstante Z ist bereits gegeben.

3 Versuchsdurchführung

Da die Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit von Kaliumchlorid- und Essigsäurelösungen bestimmt werden sollen, werden zunächst Essigsäure- und Kaliumchloridlösungen der Konzentration 0,1 M, 0,01 M und 0,001 M hergestellt. Dies erfolgt über das Verdünnen von 0,1 M Lösungen der Elektrolyten.

Bei den Messungen wird mit der Messung der Eigenleitfähigkeit von destillierten Wasser, welches zum Verdünnen benutzt wurde, begonnen, um eine Abschätzung des Einflusses der Eigenleitfähigkeit des Wassers auf die Messergebnisse zu ermöglichen. Anschließend

wird bei den Messungen der Elektrolytlösungen die Lösung der geringsten Konzentration zuerst gemessen. Die Leitfähigkeit der Lösungen wird mindestens fünfmal gemessen und zu jeder Messung die Temperatur der Lösung notiert. Beim Messen muss darauf geachtet werden, dass Stellrad am Konduktometer nur langsam und vorsichtig zu bewegen.

Vor der Messung werden Becherglas, Tauchelektrode und das Thermometer mehrfach mit destilliertem Wasser und anschließend mit der zu messenden Lösung gespült. Zur Messung wird das Becherglas so weit mit der Messlösung gefüllt, dass die Tauchglocke der Elektroden vollständig bedeckt ist und zur vollständigen Benetzung vorsichtig mit der Elektrode gerührt. Zwischen den Messungen wird die Elektrode gründlich mit destilliertem Wasser gespült.

4 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 κ für jede Lösung errechnet:

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

Daraus ergibt sich die molare Leitfähigkeit Λ 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:

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

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

4.1 Bestimmung von Λ^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 Λ^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:

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

Nach Abziehen der Eigenleitfähigkeit des Wassers und Umformen ergeben sich folgende Werte für die Auftragung:

	$\frac{1}{\Lambda(25^\circ\text{C})}$ in $\frac{\text{mol}}{\text{S}\cdot\text{m}^2}$	$\frac{c^*}{c^0} \cdot \Lambda(25^\circ\text{C})$ in $\frac{\text{S}\cdot\text{m}^2}{\text{mol}}$
0,1 M	1918	$5,213 \cdot 10^{-5}$
0,01 M	614,0	$1,629 \cdot 10^{-5}$
0,001 M	210,8	$4,473 \cdot 10^{-5}$

Daraus ergibt sich:

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

$$\Lambda^0 = 0,03 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

4.2 Bestimmung von Λ^0 für Kaliumchlorid

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

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

Λ^0 ergibt sich ebenfalls aus Extrapolation als Schnittpunkt mit der Abszisse.
Für die Auftragung ergeben sich als Werte:

	$\Lambda(25^\circ\text{C})$ in $\frac{\text{S}\cdot\text{m}^2}{\text{mol}}$	\sqrt{c} in $\text{mol}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{l}^{-\frac{1}{2}}$
0,1 M	0,01239	0,3162
0,01 M	0,01407	0,1000
0,001 M	0,01439	0,03162

Für Λ^0 ergibt sich somit:

$$\Lambda^0 = 0,015 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

5 Fehlerrechnung

5.1 absolute Fehler

Die absoluten Fehler bzw. Messungenauigkeiten der Geräte betragen:

Δ Temperatur	$= 0,1^\circ\text{C}$
Δ Kolben	$= 1\text{ mL}$
Δ Pipette	$= 0,1\text{ mL}$

Der Fehler der Temperatur bzw. des Termometers ist vernachlässigbar klein und nur der Vollständigkeit halber aufgeführt. Er wird in der weiteren Fehlerrechnung vernachlässigt. Der Fehler der Einwaagekonzentration c^* ergibt sich somit:

5.2 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 2,8⁴
Somit ergeben sich folgende Fehler für \bar{L} :

5.3 Fehlerfortpflanzung für Λ

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

⁴Götz, 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} in μS	7,46	2,346	6,99
s_N	0,055	0,019	0,11
ΔL in μS	0,15	0,054	0,31
Kaliumchlorid			
\bar{L} in μS	1,756	1,98	2,04
s_N	0,017	0,017	0,025
ΔL in μS	0,047	0,047	0,070

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

Aus $\kappa = Z \cdot L$ und $c^* = \frac{n}{V}$ ergibt sich:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c^*} = \frac{Z \cdot L \cdot V}{n} \quad (20)$$

$$\Delta \Lambda = \sqrt{\left(\frac{Z \cdot V}{n} \right)^2 \cdot \Delta L^2 + \left(\frac{Z \cdot L}{n} \right)^2 \cdot \Delta V^2} \quad (21)$$

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

	0,1 M	0,01 M	0,001 M
$\Delta \Lambda$ Essigsäure	0,010	0,037	0,21
$\Delta \Lambda$ Kaliumchlorid	0,013	0,035	0,47

5.4 Fehler für Λ^0 und K_S aus der Auftragung

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

$$\frac{1}{K_{S\min}} = \left(\frac{17600 - 400}{0,048 - 0,009} \right) = 44 \cdot 10^4 \quad (22)$$

$$\frac{1}{K_{S\max}} = \left(\frac{17700 - 230}{0,05 - 0,004} \right) = 38 \cdot 10^4 \quad (23)$$

$$K_{S\min} = 2,3 \cdot 10^{-6} \quad (24)$$

$$K_{S\max} = 2,6 \cdot 10^{-6} \quad (25)$$

Somit ergibt sich der absolute Fehler von K_S :

$$\Delta K_S = \frac{K_{S\max} - K_{S\min}}{2} = 1,5 \cdot 10^{-7} \quad (26)$$

Analog lassen sich auch die absoluten Fehler von $\Delta\Lambda^0$ berechnen:

5.5 Diskussion systematischer Fehler

Systematische Fehler bei der Versuchsdurchführung ergeben sich hauptsächlich aus Ablesungenauigkeiten der Geräte und Fehler beim Verdünnen. Die 0,1 M Lösung wurde nicht selbst hergestellt, sodass der Fehler hier nicht bekannt ist.

In der Rechnung vernachlässigt wurde die Messungenauigkeit des Thermometers, der Fehler ist demnach wahrscheinlich größer als errechnet. Um diese Fehlerquelle besser zu berücksichtigen, müsste die Fehlerfortpflanzung in die Umrechnungsformel der Temperatur mit eingebaut werden.

Die Eigendissoziation des Wassers wurde berücksichtigt.

Am fehleranfälligsten bzw. ungenau ist die Bestimmung der Größen durch die Auftragung. Pro Elektrolyt stehen am Schluss nur drei Messwerte zur Verfügung, von denen sich nur zwei richtig verbinden lassen. Das zeichnen der Verbindungsgerade erfolgt nach Augenmaß und kann sehr verschieden ausfallen. Dadurch kann auch der Schnittpunkt mit der Abszisse und somit der Wert für Λ^0 sehr unterschiedlich ausfallen. Eine zu kleine Steigung würde einen Schnittpunkt bei einem zu großen Wert mit der Abszisse bedeuten und somit ein zu kleines Λ^0 für Essigsäure und zu großes Λ^0 für Kaliumchlorid. Diese Ungenauigkeit wurde in der Fehlerfortpflanzung und der grafischen Bestimmung der absoluten Fehler nicht berücksichtigt, sodass die Fehler der Größen tatsächlich deutlich größer sein werden als die in der Fehlerrechnung errechneten Fehler.

Formal ergibt sich die Bestimmung der Grenzleitfähigkeit aus dem Schnittpunkt mit der Abszisse (siehe Formel 15, 16), ist allerdings nur eine Näherung, da unendliche Verdünnung einer sehr kleinen Konzentration entspricht und nicht $c = 0$. Der Wert müsste also aus einem Punkt kurz vor dem Schittpunkt bestimmt werden. Aus einem größeren Wert ergäbe sich eine kleinere Grenzleitfähigkeit für Essigsäure und größere Grenzleitfähigkeit für Kaliumchlorid.

Da die Genauigkeit der Auftragung zu klein ist, als dass dies eine Rolle spielen könnte, ist dieser Punkt nur der Vollständigkeit halber aufgeführt.

6 Diskussion

6.1 Vergleich mit Literaturwerten

Es ergeben sich folgende Werte:

	Messwerte	Literaturwerte
Essigsäure K_s $\Lambda^0 [\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}]$	$2,5 \cdot 10^{-5} \pm 1,5 \cdot 10^{-7}$ 0,03	$1,738 \cdot 10^{-5}$ bei 25°C ⁵ 0,03905 ⁶
Kaliumchlorid $\Lambda^0 [\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}]$	0,015	0,01503 ⁷

Abweichung in Prozent KS Temperaturabhängig!

6.2 Diskussion

7 Literaturverzeichnis

1, 2, 3, 5, 6, 7 Gerd Wedler: *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 5. Aufl., WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, **2004**.

4 Götz, Eckold: *Skriptum zur Einführung in die physikalische Chemie*, Institut für physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2015**.

8 *Skriptum für das Praktikum zur Einführung in die Physikalische Chemie*, Institut für physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2015**.