

## A22: Elektrische Leitfähigkeit starker und schwacher Elektrolyte

Gruppe:

Betreuer:

20. April 2024

In diesem Versuch werden die konzentrationsabhängigen Leitfähigkeiten von NaCl und Essigsäure in deionisiertem Wasser untersucht. Aus den Daten zur spezifischen Leitfähigkeit wurde zunächst die konzentrationsabhängige molare Leitfähigkeit bestimmt. Die Auswertung erfolgte für NaCl über das Kohlrausch-Gesetz.

# 1 Einleitung

## 1.1 Ziel des Versuchs

Das Ziel des Versuches liegt darin die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeiten von Elektrolyten zu bestimmen und dabei die Unterschiede zwischen einem starken und einem schwachen Elektrolyt festzuhalten. Mit den Leitfähigkeiten ist es möglich die Konzentration eines Elektrolyten durch Messung mit einer Elektrode zu erhalten (z.B. pH-Messelektroden).

## 1.2 Konduktometrie

Die Messmethode zur Bestimmung der Leitfähigkeit heißt Konduktometrie. Bei der Konduktometrie wird der Widerstand (ein Maß dafür, wie stark eine Substanz dem Elektronenfluss entgegenwirkt) eines Elektrolyten gemessen, dessen Kehrwert die Leitfähigkeit ist. [1]

Es wird zwischen spezifischer Leitfähigkeit  $\kappa$  (konzentrationsabhängig) und molarer (konzentrationsunabhängig) Leitfähigkeit  $\Lambda_m$  unterschieden, erstere ist als Reziproker Wert des spezifischen Widerstandes definiert:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RA}. \quad (1)$$

Wobei der spezifische Widerstand abhängig von der Zellkonstante  $\frac{l}{A}$  ist, die die Beschaffenheit der leitenden Substanz beschreibt. [2]

## 1.3 Stokes'sche Gesetz

Die Stokes'sche Gleichung

$$F_R = 6\pi\eta a \quad (2)$$

beschreibt die Kraft, die entgegengesetzt zur Bewegungsrichtung eines Ions in einer Lösung wirkt. Hierbei ist  $\eta$  der Viskositätskoeffizient der Lösung, und  $a$  der hydrodynamische Radius („Stokes'scher Radius“), der Radius von Ion und Solvathülle.

Wenn ein Ion durch ein elektrisches Feld (z. B. durch Hineingeben zweier Elektroden) bewegt wird, nimmt es die Driftgeschwindigkeit

$$s = \frac{zeE}{f} \quad (3)$$

an.

Die Driftgeschwindigkeit ist proportional zur Stärke des angelegten Feldes:

$$s = uE. \quad (4)$$

Die Proportionalitätskonstante  $u$  wird berechnet durch

$$u = \frac{ze}{6\pi\eta a}, \quad (5)$$

und beschreibt die Beweglichkeit eines Ions. [1]

## 1.4 Kohlrauschverfahren

Starke Elektrolyte sind Substanzen, dessen Ionen vollständig dissoziiert in der Lösung vorliegen. Das Kohlrausch'sche Quadratwurzelgesetz

$$\Lambda_m = \Lambda_m^o - Kc^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

beschreibt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Wurzel der Konzentration.  $\Lambda_m^o$  ist die molare Grenzleitfähigkeit. [1]

## 1.5 Ostwald'sches Verdünnungsgesetz

Schwache Elektrolyte sind Substanzen dessen Ionen nicht vollständig dissoziiert vorliegen, sie werden durch das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz

$$K_c = \frac{a^2 c}{1 - a} \quad (7)$$

beschrieben. Dieses verknüpft den Dissoziationsgrad  $a$  mit der Gleichgewichtskonstanten  $K_c$ .

## 1.6 Debye-Hückel-Onsager-Theorie

In einem starken Elektrolyten sind alle Ionen von einer Hülle von entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben. Wird ein elektrisches Feld angelegt, bricht diese Anordnung auf. Beim Auseinanderziehen von Zentralion und Hülle wirken weiterhin die Ladungen aufeinander, wodurch die Leitfähigkeit geringer ausfällt als annehmbar.

# 2 Versuchsdurchführung

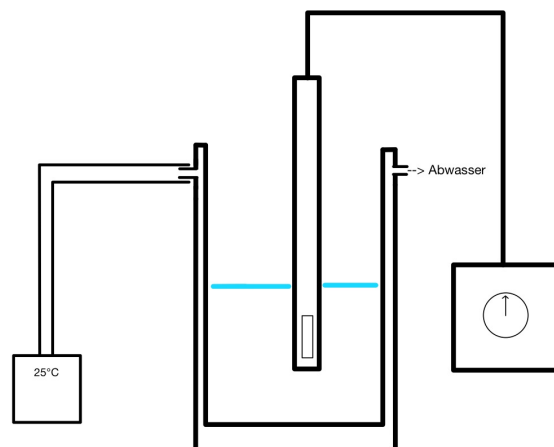


Abbildung 1: Versuchsaufbau.

Es wurden 200 mL einer 0,05 molaren NaCl-Lösung hergestellt, wodurch eine Verdünnungsreihe mit 0,01, 0,005 und 0,001 molaren NaCl-Lösungen angelegt wurde. Ähnlich wurden die Essigsäure-Lösungen mit den

Konzentrationen  $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ ,  $0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  und  $0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  hergestellt. Mit jeder Lösung sowie deionisiertem Wasser wurde wie folgend dargestellt verfahren: 100 mL der Flüssigkeit wurde in einen Glasbehälter gegeben, der an Wasser angeschlossen war, welches auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmt wurde. In die Lösung wurde eine Elektrode gehangen, die an einem Leitfähigkeitsmessgerät hing. Wenn die Temperatur der Lösung  $25,0^\circ\text{C}$  erreicht hatte, wurde der angezeigte Wert für die Leitfähigkeit gemessen.

### 3 Ergebnisse

Die jeweilige spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  erhält man aus

$$\kappa_{Lsg} = \kappa_{mess} - \kappa_{H_2O}, \quad (8)$$

und die molare Leitfähigkeit  $\Lambda_m$  über

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}. \quad (9)$$

Experimentell wurde  $\kappa_{H_2O} = 2,5$  bestimmt. Auffällig ist, dass die Werte für  $c = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  deutlich von allen anderen abweichen (Abb.2), aber auch das eine allgemeine Tendenz, dass  $\kappa_{mess}$  immer kleiner wird, eingehalten wird (Tabelle 1).

Tabelle 1: Messdaten für NaCl in wässriger Lösung bei den angegebenen Konzentrationen und aus Gl. (8) berechnete molare Leitfähigkeiten  $\Lambda_m$ .

$c/\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$\kappa_{mess}/\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$	$\kappa_{Lsg}/\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$	$\Lambda_m \frac{\text{Scm}^2}{\text{mol}}$
0,05	5480	5475,5	109,5
0,01	1180	1175,5	117,6
0,005	593	590,5	118,1
0,001	118,6	116,1	116,1

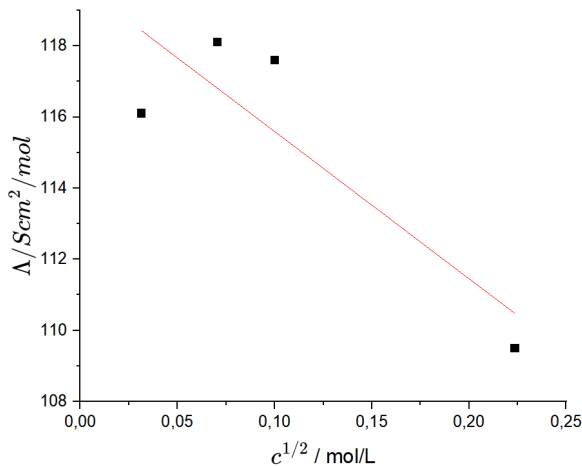


Abbildung 2: Auftragung nach Kohlrausch für NaCl.

Für die Konzentrationen  $c = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ ,  $0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  und  $0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  wurden  $\kappa_{mess}$  und  $\Lambda$  berechnet wobei  $\kappa_{mess}$

fällt und  $\Lambda$  steigt (Tabelle 2). Die Kohlrauschkonstante  $A$  und die Grenzleitfähigkeit  $\Lambda_\infty$ , wurde an Abb.2 abgelesen als  $A = -41,38 \pm 17,09$  und  $\Lambda_\infty = 119,73 \pm 2,2$

Tabelle 2: Messdaten für Essigsäure in wässriger Lösung bei den angegebenen Konzentrationen und aus Gl. (8) berechnete molare Leitfähigkeiten  $\Lambda_m$ .

$c/\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$\kappa_{mess}/\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$	$\kappa_{Lsg}/\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$	$\Lambda_m \frac{\text{Scm}^2}{\text{mol}}$
0,1	515	512,5	5,125
0,05	363	360,5	7,210
0,01	161	158,5	15,650

Wie auch in der Theorie schon ausgeführt gibt es starke und schwache Elektrolyten und bei einem Vergleich von Tabelle 1 und Tabelle 2, mit den spezifischen und molaren Leitfähigkeiten wird klar, dass die NaCl-Lösung ein starker Elektrolyt ist, Essigsäure jedoch nur ein schwacher Elektrolyt. Dies wird auch durch den Dissoziationsgrad  $a$  (Tabelle 3) bestätigt, der bei NaCl-Lösungen bei ca.1 ist, bei Essigsäure hingegen bei nur bei 0,013 bis 0,040.

Tabelle 3: Aus den Messdaten für Essigsäure errechnete Dissoziationsgrade  $a$  und Gleichgewichtskonstanten  $K_c$ .

$c/\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$a$	$K_c/\frac{\text{mol}}{\text{L}}$
0,1	0,013	$1,71 \cdot 10^{-5}$
0,05	0,018	$1,65 \cdot 10^{-5}$
0,01	0,040	$1,67 \cdot 10^{-5}$

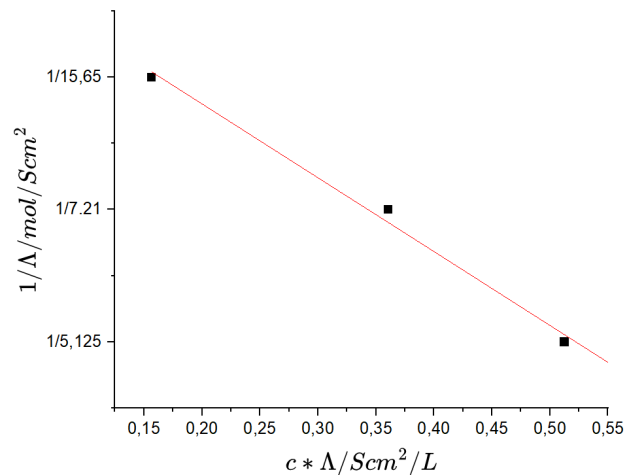


Abbildung 3: Auftragung von  $\frac{1}{\Lambda}$  und  $c \cdot \Lambda$  zur Bestimmung von  $\Lambda_\infty$  von Essigsäure.

Um  $\Lambda_\infty$  zu Extrapolieren wird  $1/\Lambda$  gegen  $c \cdot \Lambda$  aufgetragen und der Y-Achsenabschnitt als  $\Lambda_\infty$  abgelesen.[3] Hier ist  $\Lambda_\infty = 3,914$ (Abb. 3)

## 4 Fehlerabschätzung und Diskussion

Bei der Messung von NaCl fällt auf, dass die Werte für  $c = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ ,  $0,005 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  und  $0,001 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  keine Gerade bilden und ein Fehler vorliegt, da nicht klar ist wo der Fehler vorliegt wurden zur Bestimmung von  $\Lambda_\infty$  alle Werte verwendet, sodass  $\Lambda_\infty = 119,7 \pm 2,2 \frac{\text{Scm}^2}{\text{mol}}$  als sinnvoller Wert gefunden wurde. Der Fehler ist vermutlich nicht systematischer Natur, sondern statistischer. Für die Messung von Essigsäure ist es schwer einen Literaturwert zu finden, da es eine Diskrepanz zwischen  $a$  und  $K_c$  gibt. Wenn für  $K_c = 1,743 \cdot 10^{-5}$  [4] gelten soll, ist  $a = 0,013$  (Gl.6), was genau mit dem experimentell bestimmten  $a$  übereinstimmt (Tabelle 3). Es fällt jedoch auf, dass  $K_c \neq 1,743 \cdot 10^{-5}$  wenn  $a = 0,013$  und  $c = 0,1$  in Gl.6 eingestezt wird.

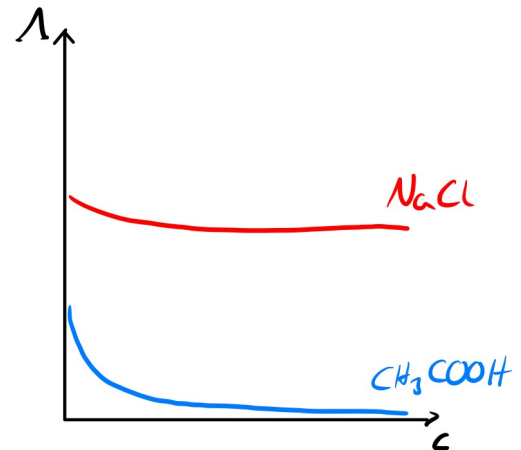


Abbildung 5: Molare Leitfähigkeit von NaCl und Essigsäure. [5]

## 5 Zusatzfragen

### 5.1

Skizzieren Sie die Abhängigkeit der spezifischen und der molaren Leitfähigkeit von der Elektrolytkonzentration für einen starken und einen schwachen Elektrolyten:

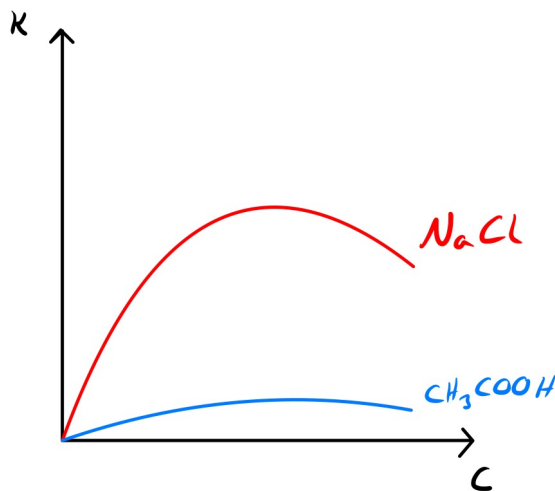


Abbildung 4: Spezifische Leitfähigkeit von NaCl und Essigsäure. [5]

### 5.2

Diskutieren Sie die Funktionsweise einer Wheatstone-Brückenschaltung und deren Anwendung bei der Leitfähigkeitsmessung.

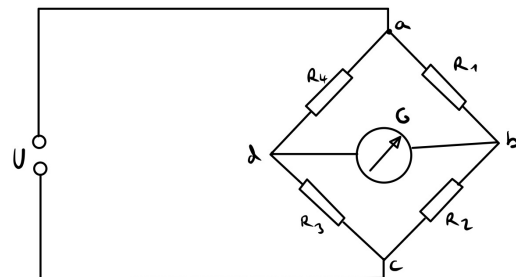


Abbildung 6: Skizze einer Wheatston Brücke. [6]

Die Wheatstonsche Brücke ist eine Möglichkeit spezifische Leitfähigkeiten zu bestimmen, wobei ein Widerstand unbekannt ist (Elektrolytenlösung) zwei Widerstände feste Werte haben und ein dritter Widerstand verändert werden kann. Im System muss gelten

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}, \quad (10)$$

damit die Brücke abgeglichen ist und G keinen Ausschlag hat. Aus dem Widerstand der Probe/des unbekanntes Widerstandes können dann Aussagen über die Leitfähigkeit getroffen werden.

### 5.3

Wie hängt  $\Lambda$  von der Temperatur ab?

Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten hängt von der Viskosität ab, welche von der Temperatur abhängig ist. Dieses Phänomen wird durch die Walden'sche Regel beschrieben:

$$\Lambda_{0i}^{\pm} \cdot \eta = \frac{F \cdot z_i^2 \cdot e}{6\pi r_i}. \quad (11)$$

Die Viskosität nimmt mit höherer Temperatur in Flüssigkeiten ab, wodurch die Ionenleitfähigkeit entsprechend zunimmt. [2]

## 6 Gute wissenschaftliche Praxis

Wissenschaftliche Integrität ist die Basis für das Vertrauen der Öffentlichkeit in die Forschung. Am KIT verpflichtet die Satzung zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis alle Mitglieder zur Einhaltung der Grundprinzipien guter wissenschaftlicher Praxis. Hierzu zählt die Angabe aller verwendeten Hilfsmittel. Für die Erstellung dieses Protokolls wurden neben den im Literaturverzeichnis genannten Quellen folgende Hilfsmittel verwendet (Bitte ankreuzen, sofern verwendet.):

- Keine Verwendung weiterer Hilfsmittel
- Chatgpt oder äquivalente Programme:
- Altprotokolle: Gruppe 06 WS20/21
- (Vorlesungs-)Skripte:
- Nicht wissenschaftlich zitierfähige Internetquellen, z.

B. Wikipedia:

Korrektur- und sonstige Hilfen:

## 7. Literatur

- (1) Atkins de Paula, K., *Physikalische Chemie, Sechste Auflage*; Wiley-VCH: 2022, S. 915 ff.
- (2) Czeslik Seemann, W., *Basiswissen Physikalische Chemie*, 2. Auflage; Teubner: 2007, S. 212, 216.
- (3) Molare Leitfähigkeit <https://interaktiv.chemie.uni-mainz.de/vpcgp/ml-man.de.html#:~:text=Schwacher%20Elektrolyt&text=Tragen%20Sie%20dazu%20%CE%9B%9E%20berechnet%20werden..>
- (4) Cohn Heyroth, M., *The Dissociation Constant of Acetic Acid and the Activity Coefficients of the Ions in Certain Acetate Solutions*; J. Am. Chem. Soc.: 1928, 50, 3, 696-714.
- (5) Gerd Wedler, H.-J. F., *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*; Wiley-VCH: 2019, Kapitel 1.6.
- (6) Versuch 7: Leitfähigkeitsmessung und Wheatstonesche Brückenschaltung <https://www.uni-giessen.de/de/fbz/fb07/fachgebiete/physik/studium/medhueprak/data/versuch7>.