

A 22 Elektrische Leitfähigkeit starker und schwacher Elektrolyte

Aufgabe:

Es ist die Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit wässriger Lösungen eines starken Elektrolyten (NaCl) und eines schwachen Elektrolyten (Essigsäure) bei 25 °C zu ermitteln.

Grundlagen:

In einem Leiter der Länge l mit einem Querschnitt q ist der elektrische Widerstand R gegeben durch

$$R = \sigma \frac{l}{q} = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{l}{q}. \quad (1)$$

Man nennt σ den spezifischen Widerstand, den entsprechenden Kehrwert χ die spezifische Leitfähigkeit des Leiters. Ein Elektrolyt zwischen zwei Elektroden - diese Anordnung heißt „Zelle“ - hat im Allgemeinen keine geometrisch eindeutige Form (zwischen den Begrenzungselektroden ist das elektrische Feld meist inhomogen), so dass $1/q$ nicht einfach berechnet werden kann. Man führt daher eine Zellkonstante $C = l / q$ ein, so dass Gleichung (1) die Form

$$\chi = C/R \quad (2)$$

annimmt. C wird dadurch bestimmt, dass man den Widerstand R einer Eichlösung genau bekannter spezifischer Leitfähigkeit misst und C nach Gleichung (2) berechnet.

Da die elektrische Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung von der Elektrolytkonzentration abhängt, teilt man die spezifische Leitfähigkeit durch die Konzentration und definiert die molare Leitfähigkeit Λ durch

$$\Lambda = \frac{\chi}{c}. \quad (3)$$

Hierbei ist c die Konzentration, d.h. die Zahl der gelösten Stoffmenge pro Liter. Machen Sie sich mit den Einheiten der oben genannten Größen vertraut (elektrischer Widerstand, spezifische und molare Leitfähigkeit).

Es zeigt sich nun, dass Λ selbst noch einmal von der Konzentration abhängt. Hierbei können zwei Fälle unterschieden werden:

a) **Starke Elektrolyte**

Hier kann man von einem vollständigen Zerfall in Ionen ausgehen, deren Beweglichkeit jedoch (besonders bei hohen Konzentrationen) durch interionische Wechselwirkungen behindert wird. Λ ist daher nicht konzentrationsunabhängig. Kohlrausch fand empirisch ein „Wurzel-c-Gesetz“:

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - A \cdot \sqrt{c} \quad (4)$$

Λ_{∞} ist der Grenzwert der molaren Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung und ergibt sich additiv aus den Einzel-Ionenleitfähigkeiten.

b) **Schwache Elektrolyte**

Schwache Elektrolyte sind nur zu einem Bruchteil in Ionen dissoziiert, dabei besteht zwischen dem Dissoziationsgrad α und der molaren Leitfähigkeit Λ mit meist ausreichender Genauigkeit die Beziehung

$$\alpha = \Lambda / \Lambda_{\infty}. \quad (5)$$

Wendet man für das Gleichgewicht zwischen Ionen und undissoziierten Molekülen der schwachen Elektrolyten das Massenwirkungsgesetz an, so erhält man das „Ostwaldsche Verdünnungsgesetz“ (z.B. sei jedes Molekül in zwei Ionen dissoziiert).

$$K_c = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c = \frac{(\Lambda/\Lambda_{\infty})^2}{1-\Lambda/\Lambda_{\infty}} \cdot c \quad (6)$$

wobei K_c die Dissoziationskonstante bezogen auf die Konzentration c ist.

Durchführung:

Man bestimme bei 25 °C

- a) die spezifische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers,
- b) die spezifische Leitfähigkeit wässriger NaCl-Lösungen folgender Normalität: 0,05n, 0,01n, 0,005n, 0,001n,
- c) die spezifische Leitfähigkeit wässriger Lösungen von Essigsäure folgender Normalität: 0,1n, 0,05n, 0,01n.

Die Zellkonstante C ist bereits im Messgerät gespeichert und muss daher vor den Messungen nicht extra bestimmt werden. Am Messgerät kann direkt die spezifische Leitfähigkeit abgelesen werden.

Die in Punkt b) und c) aufgeführten Lösungen werden aus den vorliegenden Stammlösungen durch Verdünnung hergestellt. Mit Hilfe des Thermostaten ist das Messgerät möglichst genau zu thermostatisieren. Das Messgefäß wird mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt und die Zelle eingehängt. Dabei soll sich die obere Elektrodenkante mindestens 1 cm unter dem Flüssigkeitsspiegel befinden. Alle Gefäße (Messgefäß, Messkolben und Pipetten) sind nur sauber und trocken zu verwenden. Die Elektroden sind ebenso wie das Messgefäß nach jeder Messung sorgfältig zu reinigen, wobei man zweckmäßigerweise einen Teil der nächstfolgenden Messlösung zum Ausspülen verwendet. Sind zwei Messgefäße vorhanden, so wird ein Gefäß gereinigt, mit der neuen Lösung gefüllt und thermostatisiert, während in der anderen Zelle gemessen wird.

Auswertung:

1. Um die spezifische Leitfähigkeit χ der Lösung zu erhalten, muss von der gemessenen spezifischen Leitfähigkeit χ der entsprechende Wert χ_{H_2O} des verwendeten Wassers abgezogen werden. Berechnen daraus die molare Leitfähigkeit Λ in $\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ mol}}$. Stellen Sie für den schwachen und den starken Elektrolyten die Ergebnisse tabellarisch dar:

c	χ	$\chi - \chi_{H_2O}$	Λ
o	o	o	o

2. Tragen Sie für NaCl Λ gegen \sqrt{c} auf. Bestimmen Sie durch Extrapolation Λ_∞ und berechnen Sie die Konstante A in Gl. (4). Geben Sie die Fehler in Λ_∞ und A an.
3. Bestimmen Sie aus den Messergebnissen für Essigsäure den Dissoziationsgrad α sowie die Dissoziationskonstante K_c ($\Lambda_\infty = 393,4 \frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ mol}}$). Wie kann man Λ_∞ für schwache Elektrolyte durch Extrapolation erhalten? Welche Auftragung ist hierfür sinnvoll?

Was man wissen sollte:

Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen und molaren Leitfähigkeit schwacher und starker Elektrolyte. Zusammenhang der Äquivalentleitfähigkeit mit anderen Transportgrößen wie Viskosität und Diffusion. Zusammenhang mit Ionenbeweglichkeiten. Überföhrungszahlen. Prinzip der Konduktometrie. Debye-Hückel-Onsager-Theorie.

Zusatzfragen:

1. Skizzieren Sie die Abhängigkeit der spezifischen und der molaren Leitfähigkeit von der Elektrolytkonzentration für einen starken und einen schwachen Elektrolyten.
2. Diskutieren Sie die Funktionsweise einer Wheatstoneschen Brückenschaltung und deren Anwendung bei der Leitfähigkeitsmessung.
3. Wie hängt Λ von der Temperatur ab?