

Technische Universität Graz  
Erzherzog-Johann-Universität

**Institut für  
Physikalische und Theoretische Chemie**  
Technikerstraße 4, A-8010 Graz

Dr. Anne-Marie Kelterer  
Büro: Brockmanngasse 27/I  
Tel: +43 (0)316 873 8223, -8221 (SK)  
Fax: +43 (0)316 873 8225  
e-mail: kelterer@ptc.tu-graz.ac.at

645.270 Grundlagenlabor

WS 2004/2005

Physikalische Chemie

## **Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen**

# 1. Einleitung und Theorie

Die elektrische **Leitfähigkeit** ist eine physikalische Größe, die den Transport von elektrischer Ladung quantitativ beschreibt. Ausgehend von dem wohlbekannten Ohm'schen Gesetz:

$$I = \frac{1}{R}U = \sigma U \quad (1)$$

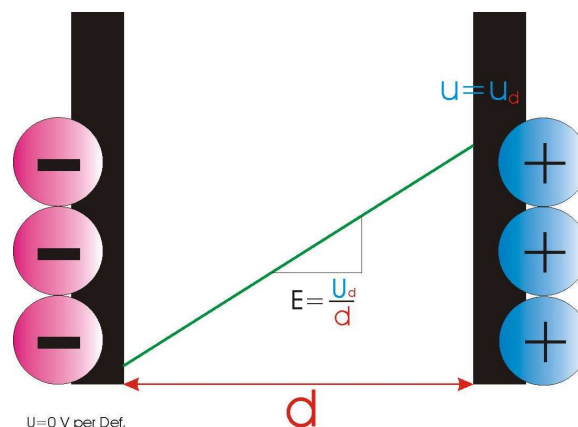
kann man die Leitfähigkeit,  $\sigma$ , als die dem Widerstand,  $R$ , umgekehrte Größe definieren. Die Messeinheit wird daher  $\Omega^{-1}$  sein, auch als **Siemens, S**, bekannt ( $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$ ).

Der Transport der Ladung findet mittels **Ladungsträger** statt. Gewöhnlich können **Elektronen, Ionen** oder **Protonen** als Ladungsträger fungieren. So sind in **Metallen** die Ladungsträger **Elektronen**, in **Gasen** sind es **Ionen und Elektronen** und in **Festkörperelektrolyten** ( $\text{AgI}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) und **Elektrolytlösungen** sind es **Ionen**.

Die Leitfähigkeit ist abhängig vom Ladungsträger-Typ, vom Leiter-Typ und von anderen Parametern wie z.B. der **Temperatur**. Hier wird nur auf Phänomene und physikalische Größen in Elektrolytlösungen eingegangen.

## *Elektrische Leitfähigkeit in Elektrolytlösungen*

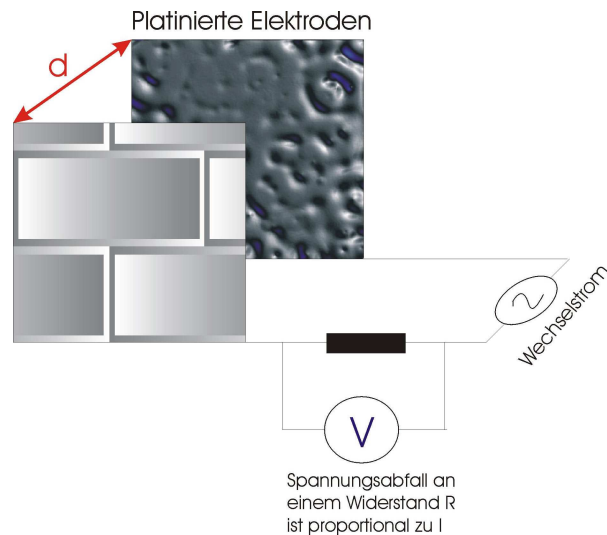
Viele Salze, Basen und Säuren sind **potentielle Elektrolyte**. Löst man solche Stoffe in einem Lösungsmittel wie beispielsweise Wasser, so zerfallen sie zu Kationen und Anionen. Sowohl Kationen als auch Anionen sind Ladungsträger. Bei der so genannten **Elektrolyse**, wandern die **positiven Kationen** zur **Elektrode** mit kleinerem Potential (zur negativen Elektrode), während die **negativen Anionen** zur Elektrode mit größerem Potential (zur positiven Elektrode) wandern. Neben dem Ladungstransport gibt es hier also auch einen **Stofftransport**. Reicht die Spannung aus, kommt es zu **elektrochemischen** Reaktionen der Ionen an den Elektroden: Die Anionen geben **Elektronen** an die Anode **ab** und werden hierbei **oxidiert**. Die Kationen nehmen auf der anderen Seite **Elektronen auf** und werden hierbei **reduziert**



**Abbildung 1 Anordnung der Ionen an den beiden Elektroden**

Bei der Leitfähigkeitsmessung sollte jedoch **kein Netto-Strom** durch den Kreislauf fließen, da jeder Stofftransport Veränderung der Konzentrationsverhältnisse in der Lösung bedeuten würde. Deshalb und aufgrund anderer hier nicht gebrachter Gründe wählt man normalerweise

eine 300 Hz-Wechselstrom-Leitfähigkeitsmessung als Methode. Eine Leitfähigkeitsmesszelle besteht aus zwei mit Platinschwarz plattinierten Pt-Elektroden im Abstand von normalerweise 1 Zentimeter. Diese werden in die zu vermessende Lösung vollständig eingetaucht.



**Abbildung 2 Schematische Darstellung einer Leitfähigkeitszelle**

Es ist experimentell belegt, dass der Strom, der zwischen zwei Elektroden fließt, größer wird, je größer die Fläche  $A$  der Elektroden ist und dass er abnimmt, wenn der Abstand  $l$  zwischen den Elektroden zunimmt. Da Strom und Leitfähigkeit direkt proportional sind, wird auch letztere in gleicher Weise von diesen Größen beeinflusst:

$$\sigma = \sigma_{\text{spez}} \frac{A}{l} \quad (2)$$

Die Proportionalitätskonstante,  $\sigma_{\text{spez}}$ , in Gleichung (2) wird als **spezifische Leitfähigkeit** bezeichnet und in  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$  (oder  $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ausgedrückt, während das Verhältnis:

$$C = \frac{l}{A} \quad (3)$$

als **Zellkonstante** bezeichnet wird. Diese ist experimentell durch Eichung mit geeigneten Lösungen (gewöhnlich KCl Lösungen) zugänglich und charakteristisch für die Zelle.

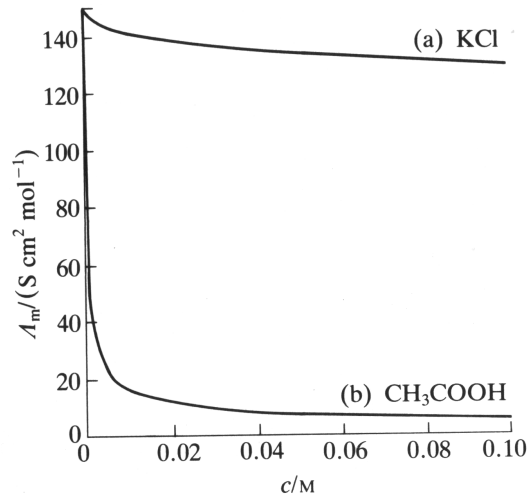
Wird die spezifische Leitfähigkeit durch die molare Konzentration,  $c$ , der Lösung dividiert:

$$\Lambda_{\text{mol}} = \frac{\sigma_{\text{spez}}}{c} \quad [\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (4)$$

bekommt man die so genannte **molare Leitfähigkeit**,  $\Lambda_{\text{mol}}$ . Sie ist definiert als die Leitfähigkeit einer Lösung, die ein Mol Elektrolyt enthält und die sich zwischen zwei planparallelen Platten mit einem definierten Abstand von 1 cm befindet. Wird statt der molaren die normale Konzentration (Äquivalent/l) eingesetzt, bekommt man die **Äquivalentleitfähigkeit**,  $\Lambda_{\text{eq}}$ .

Es wäre zu erwarten, dass die molare Leitfähigkeit unabhängig von der Konzentration ist, was aber experimentell nicht beobachtet wird. Ein Grund dafür ist, dass bei manchen Elektrolyten, wie z.B. Essigsäure, die Anzahl der Ladungsträger nicht proportional zur Konzentration des Elektrolyten ist. Ein anderer Grund sind die Wechselwirkungen zwischen den Ionen, die dazu führen, dass die Leitfähigkeit nicht proportional zur Anzahl der anwesenden Ionen ist.

Nach ihrem Verhalten unterscheidet man zwischen **starken Elektrolyten**, bei denen die molare Leitfähigkeit nur schwach mit steigender Konzentration abnimmt, und **schwachen Elektrolyten** bei denen die molare Leitfähigkeit brüsk bei steigender Konzentration abfällt (siehe **Abbildung 3**).



**Abbildung 3 Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit von schwachen und starken Elektrolyten:**  
a) starker Elektrolyt b) schwacher Elektrolyt

**Starke Elektrolyten. KOHLRAUSCHES Gesetz.**

Diese sind komplett dissoziiert in Lösung, so dass die Konzentration der Ionen proportional zu der Konzentration des Elektrolyten ist. Dazu gehören ionische Verbindungen wie KCl, NaCl, MgCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub> etc. und starke Säuren wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub> u.a.



Der Erlanger Physiker Friedrich KOHLRAUSCH hat bewiesen dass bei **niedrigen Konzentrationen** starke Elektrolyten dem so genannten **Kohlrauschen Gesetz** folgen:

$$\Lambda_{mol} = \Lambda_{mol,\infty} - K\sqrt{c} \tag{5}$$

$\Lambda_{mol,\infty}$  bekommt man, wenn man den molaren Leitfähigkeitsverlauf auf eine Konzentration von Null **extrapoliert**. Die **molare** Leitfähigkeit nach dieser Extrapolation ist aber *nicht* die des reinen Lösungsmittels, sondern die molare Leitfähigkeit einer idealen Lösung, wenn es keine Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern in der Lösung gäbe.

Kohlrausch nannte diese erhaltene Größe **(molare) Grenzleitfähigkeit**  $\Lambda_{mol,\infty}$ :

$$\Lambda_{mol,\infty} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\sigma_{spez}(c)}{c} \tag{6}$$

Nach einigem Probieren und Experimentieren stellte KOHLRAUSCH fest, dass sich die Grenzleitfähigkeit eines Salzes errechnen ließ, wenn man annahm, dass die molaren Grenzleitfähigkeit sich additiv aus zwei Anteilen zusammensetzt, aus einem kationischen Anteil und einem anionischen Anteil.

$$\Lambda_{mol,\infty} = \nu_+ \lambda_{+, \infty} + \nu_- \lambda_{-, \infty} \quad (7)$$

wo  $\lambda_{+, \infty}$  und  $\lambda_{-, \infty}$  die molaren Grenzleitfähigkeiten des Kations bzw., des Anions sind und  $\nu_+$  und  $\nu_-$  das Verhältnis zwischen den Kationen und Anionen im Elektrolyten angeben ( z.B. ist  $\nu_+ = \nu_- = 1$  für HCl, NaCl oder BaSO<sub>4</sub> aber für ZnCl<sub>2</sub> haben wir  $\nu_+ = 1$  und  $\nu_- = 2$ ).

**Dieses Gesetz nennt man heute das KOHLRAUSCH-Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung bei kleinen Verdünnungen.**

Es ist dieses Gesetz, das es erlaubt, die molare Grenzleitfähigkeit für eine Verbindung aus den molaren Grenzleitfähigkeiten anderer Substanzen auszurechnen z.B.

$$\Lambda_{mol,\infty}(\text{NaCl}) = \Lambda_{mol,\infty}(\text{KCl}) + \Lambda_{mol,\infty}(\text{NaBr}) - \Lambda_{mol,\infty}(\text{KBr}) \quad (8)$$

### **Schwache Elektrolyten. OSTWALDSches Verdünnungsgesetz.**

Dazu gehören schwache Brønsted Säuren (z.B. Essigsäure), so wie schwache Brønsted Basen (z.B. Ammoniak), die in Lösung nicht vollkommen dissoziiert sind. Die starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration, die bei schwachen Elektrolyten beobachtet wird, ist auf das Gleichgewicht zurückzuführen, das sich bei der Ionisierung einstellt, wie z.B. bei Essigsäure:



Sei  $C_0$  die Konzentration des schwachen Elektrolyten, wie z.B. einer Essigsäure-Lösung unter der Annahme *keiner* Protolyse (diese kennen wir durch unsere Einwaage). Wenn bei der Protolyse ein HAc-Molekül zerfällt, entsteht genau ein Ac-Ion und ein H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Zerfällt ein Anteil  $\alpha$  der HAc-Moleküle  $C_0$ , so entstehen  $\alpha C_0$  Ac-Ionen und  $\alpha C_0$  H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> Ionen. Hierbei bleiben von der ursprünglichen Konzentration  $C_0$  genau  $C_0 - \alpha C_0$  undissoziierter HAc-Moleküle übrig.

Konzentrationen mol/L	Vor Gleichgewichtseinstellung	Im Gleichgewicht
c(HAc)	$C_0$	$C_0(1-\alpha)$
c(Ac <sup>-</sup> )	0	$\alpha C_0$
c(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	0	$\alpha C_0$

Im Gleichgewicht gilt das Massenwirkungsgesetz (MWG), d.h. die thermodynamische Gleichgewichtskonstante  $K_a$  ergibt sich zu:

$$K_a = \frac{a(\text{Ac}^-)a(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{HAc})} = \text{const}(T) \neq f(p) \quad (10)$$

wo  $a(X)$  die Aktivität der Spezies X in Lösung darstellt.

Im Limit einer unendlich verdünnten Lösung sind die Aktivitäten gleich groß wie die Konzentrationen:

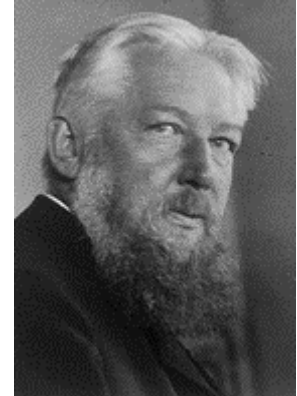
$$a(X) = f c(X) \quad (11)$$

weil angenommen werden kann, dass *der Aktivitätskoeffizient*  $f \approx 1$  ist. Deshalb setzen wir ins MWG statt den Aktivitäten nun die in der Tabelle berechneten Gleichgewichtskonzentrationen ein:

$$K_a \approx K_c = \frac{C_0 \alpha C_0 \alpha}{C_0 (1-\alpha)} = C_0 \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \quad (12)$$

Da im Falle der schwachen Elektrolyten nur ein Teil der Moleküle dissoziiert, wird die Leitfähigkeit  $\Lambda_{\text{mol}}$  kleiner sein als die des komplett dissoziiert Elektrolyten  $\Lambda_{\text{mol}}^*$ . Darum muss man letztere mit  $\alpha$  multiplizieren.

$$\Lambda_{\text{mol}} = \alpha \cdot \Lambda_{\text{mol}}^* \quad (13)$$



Im Falle der Grenzleitfähigkeit geht die Konzentration gegen 0, somit schwindet die Konzentrationsabhängigkeit und gleichzeitig steigt  $\alpha$  auf 1 im Limit unendlicher Verdünnung.

$$\Lambda_{\text{mol},\infty} = 1 \cdot \Lambda_{\text{mol},\infty}^* \quad (14)$$

Nimmt man an, dass bei stark verdünnten Lösungen  $\Lambda_{\text{mol}}^* \approx \Lambda_{\text{mol},\infty}^*$  ist, und dividiert dann Gleichung (13) durch Gleichung (14), so erhält man:

$$\frac{\Lambda_{\text{mol}}}{\Lambda_{\text{mol},\infty}} = \alpha \quad (15)$$

Wird letzteres in den Gleichgewichtsausdruck (12) eingesetzt, so ergibt sich, das **OSTWALDsche Verdünnungsgesetz**:

$$K_c = \frac{\Lambda^2}{(\Lambda_{\infty} - \Lambda)\Lambda_{\infty}} C_0 \quad (16)$$

## 2. Experimenteller Teil

### Ziel

- ☞ Bestimmung der Zellkonstante;
- ☞ Überprüfung der Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit eines starken Elektrolyten (KCl);
- ☞ Überprüfung des Kohlrauschen Gesetzes und Bestimmung der molaren Grenzleitfähigkeit für KCl;
- ☞ Überprüfung der Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit eines schwachen Elektrolyten ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) und Bestimmung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante für  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

### Versuch A

Aus einer Stammlösung (KCl) mit bekannter Konzentration (**genau** 50 ml pro Gruppe!) stellt man folgende Verdünnungsreihe her:

1:1    1:2    1:4    1:8    1:16

Man misst die Leitfähigkeit der Lösungen beginnend mit der am meisten verdünnten. Die Messwerte werden im Datenblatt eingetragen.

### Bestimmung der Zellkonstante

Für die Bestimmung der Zellkonstante steht eine 0,01M KCl Standardlösung zur Verfügung. Man entnimmt davon 25mL und misst die Leitfähigkeit. Der Wert wird im Datenblatt eingetragen.

### Versuch B

Aus einer Stammlösung ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) mit bekannter Konzentration (**genau** 50 mL pro Gruppe!) stellt man folgende Verdünnungsreihe her:

1:1    1:2    1:4    1:8    1:16

Man misst die Leitfähigkeit der Lösungen beginnend mit der am meisten verdünnten. Die Messwerte werden im Datenblatt eingetragen.

### 3. Auswertung

#### Bestimmung der Zellkonstante

Die spezifische Leitfähigkeit der Standardlösung kann man aus der Gleichung:

$$\sigma_{\text{spez}} (S \cdot \text{cm}^{-1}) = 0.0007 + 3 \cdot 10^{-5} \cdot t(^{\circ}\text{C}) \quad (17)$$

ausrechnen (die Temperatur wird einmal für die 0.01M KCl gemessen), um dann die Zellkonstante zu bestimmen. Das Ergebnis im Datenblatt eintragen.

#### Versuch A

Millimeter-Papier (A4) und Lineal werden dazu benötigt!

Man berechne die Konzentrationen der Lösungen sowie die spezifische und die molare Leitfähigkeit und trage die Werte ins Datenblatt ein. Es werden folgende Diagramme erstellt:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{spez}} &= f(c); \\ \Lambda_{\text{mol}} &= f(c); \\ \Lambda_{\text{mol}} &= f(c^{1/2}) \end{aligned}$$

Aus dem letzten Diagramm wird die molare Grenzleitfähigkeit bestimmt.

#### Versuch B

Wie bei Versuch A werden auch hier die Konzentrationen, die spezifische und die molare Leitfähigkeit berechnet. Hinzu kommen noch die Werte des Dissoziationsgrads und die der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante. Es werden folgende Diagramme erstellt:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{spez}} &= f(c); \\ \Lambda_{\text{mol}} &= f(c); \\ -\log K &= f(c^{1/2}) \end{aligned}$$

Aus dem letzten Diagramm wird die thermodynamische Gleichgewichtskonstante bestimmt.

**Datenblatt Leitfähigkeit** Datum: \_\_\_\_\_ Name: \_\_\_\_\_ Matrikelnr.: \_\_\_\_\_

**1) Bestimmung der Zellkonstante C:**

Standardlösung: 0,01M KCl  $t / ^\circ\text{C} = \underline{\hspace{2cm}}$   $\sigma / \mu\text{S} = \underline{\hspace{2cm}}$   $\sigma_{\text{spez}} / \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1} = \underline{\hspace{2cm}}$   
 $C = \underline{\hspace{2cm}}$

**2) Versuch A: Stammlösung: [KCl] = \_\_\_\_\_**

**Tabelle 1 Bestimmung der Grenzleitfähigkeit wässriger KCl**

Verdünnung	[KCl] / $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$[\text{KCl}]^{1/2} /$ $\text{mol}^{1/2}\cdot\text{l}^{-1/2}$	$\sigma /$ $\mu\text{S}$	$\sigma_{\text{spez}} /$ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\Lambda_{\text{mol}} /$ $\text{mS}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
1:1					
1:2					
1:4					
1:8					
1:16					
Reines Wasser					

**Auswertung:**

Erstellen Sie folgende Diagramme:

- ☞  $\sigma_{\text{spez}}$  vs. [KCl]
- ☞  $\Lambda_{\text{mol}}$  vs. [KCl]
- ☞  $\Lambda_{\text{mol}}$  vs  $[\text{KCl}]^{1/2}$

Bestimmen Sie aus dem letzten Diagramm die molare Grenzleitfähigkeit durch lineare Extrapolation:

$\Lambda_{\text{mol},\infty}(\text{KCl}) = \underline{\hspace{2cm}}$

Datenblatt Leitfähigkeit Datum: \_\_\_\_\_ Name: \_\_\_\_\_ Matrikelnr.: \_\_\_\_\_

3) Versuch B: Stammlösung:  $[\text{CH}_3\text{COOH}] =$  \_\_\_\_\_

Tabelle 2 Bestimmung der Gleichgewichtskonstante  $K_c$  der Dissoziation von  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in wässriger Lösung

Verdünnung	$[\text{CH}_3\text{COOH}]$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$[\text{CH}_3\text{COOH}]^{1/2}$ $\text{mol}^{1/2}\cdot\text{l}^{-1/2}$	$\sigma / \mu\text{S}$	$\sigma_{\text{spez}} /$ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\Lambda_{\text{mol}} /$ $\text{mS}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	$\alpha = \Lambda / \Lambda_{\text{mol},\infty}$	$K_c = f(\alpha) /$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$-\log K_c$
1:1								
1:2								
1:4								
1:8								
1:16								
Reines Wasser								

### Auswertung:

Daten:  $\lambda_{\infty}(\text{H}^+, 298\text{K}) = 349.6 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $\lambda_{\infty}(\text{AcO}^-, 298\text{K}) = 40.9 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

Erstellen Sie folgende Diagramme:

- ☞  $\sigma_{\text{spez}}$  vs.  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$
- ☞  $\Lambda_{\text{mol}}$  vs.  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$
- ☞  $-\log K_c$  vs  $[\text{CH}_3\text{COOH}]^{1/2}$

Vergleichen Sie die Ergebnisse mit den unter Versuch A erhaltenen.

Bestimmen Sie die thermodynamische Gleichgewichtskonstante  $K_a$  durch Extrapolation von  $-\log(K_c)$  für  $[\text{CH}_3\text{COOH}]^{1/2} = 0$

$K_a =$  \_\_\_\_\_