

## Versuch Nr. 10: Messung der Leitfähigkeit wässriger Elektrolytlösungen

### 1. Ziel des Versuchs

In diesem Versuch sollen die Leitfähigkeiten von verschiedenen Elektrolyten in verschiedenen Konzentrationen bestimmt werden. Außerdem sollen Äquivalentleitfähigkeit sowie Grenzleitfähigkeit der Elektrolyten berechnet werden. Zum Schluss soll der Ionenradius und die Geschwindigkeit von  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ - Ionen errechnet werden.

### 2. Versuchsaufbau und Durchführung

Es wurden spezifische Leitfähigkeiten für NaCl, HCl, NaAc und  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in verschiedenen Konzentrationen gemessen. Dabei wurde eine Messzelle jeweils in die entsprechende Lösung getaucht. Die Temperatur im Raum lag bei  $25^\circ\text{C}$ .

#### a) Leitfähigkeit von HCl, NaCl, NaAc

Es wurden folgende Werte für die Leitfähigkeiten  $L$  erhalten:

	L (NaCl) [ $\mu\text{S}$ ]	L (HCl) [ $\mu\text{S}$ ]	NaAc [ $\mu\text{S}$ ]
$10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$	$1110 \pm 10$	$3800 \pm 25$	$813 \pm 5$
$5 \cdot 10^{-3} \pm 7,07 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$	$565 \pm 5$	$1960 \pm 10$	$410 \pm 5$
$10^{-3} \pm 1,73 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$	$126 \pm 2$	$395 \pm 5$	$86 \pm 1$
$5 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$	$60,5 \pm 1$	$196 \pm 2$	$43 \pm 1$
$10^{-4} \pm 2,24 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$	$15 \pm 1$	$36 \pm 1$	$9 \pm 1$

Die Leitfähigkeit wurde in verschiedenen Skalierungen abgelesen. Die Fehler wurden für die jeweilige Skalierung geschätzt.

Der Fehler der  $\Lambda_m(\text{NaCl})$

Konzentration in der Verdünnungsreihe wurde nach der Formel

$$\Delta c_1 = \sqrt{\left(\frac{c_2}{V_1}\right)^2 \cdot (\Delta V_2)^2 + \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^2 \cdot (\Delta c_2)^2 + \left(\frac{V_2 \cdot c_2}{-V_1^2}\right) \cdot (\Delta V_1)^2} \text{ berechnet.}$$

Dabei sind:  $c_1$  die gewünschte Konzentration,  $c_2$  Konzentration der Stammlösung,  $V_2$  das zu entnehmende Volumen,  $V_1 = 100 \text{ mL}$ .

Die Fehler für die Messkolben, Voll- und Messpipetten wurden entsprechend der verwendeten Geräte der Literatur entnommen<sup>1</sup>.

b) Leitfähigkeit von CH<sub>3</sub>COOH

Es wurden folgende Werte für die Leitfähigkeit L erhalten:

$c$ [mol/L]	$L$ [ $\mu S$ ]
$10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$157 \pm 2$
$5 \cdot 10^{-3} \pm 7,07 \cdot 10^{-6}$	$111 \pm 2$
$2,5 \cdot 10^{-3} \pm 4,33 \cdot 10^{-6}$	$79 \pm 1$
$1,25 \cdot 10^{-3} \pm 2,50 \cdot 10^{-6}$	$50 \pm 1$
$6,25 \cdot 10^{-4} \pm 1,40 \cdot 10^{-6}$	$42 \pm 1$

Die Fehler ergeben sich auf die gleiche Weise wie in der obigen Verdünnungsreihe.

### 3. Auswertung

Da die Zellkonstante der Messzelle  $1\text{cm}^{-1}$  betrug, entspricht die gemessene Leitfähigkeit  $L$  der spezifischen Leitfähigkeit  $\kappa$ . Aus der spezifischen Leitfähigkeit lässt sich die molare Leitfähigkeit

$$\Lambda_m \text{ berechnen: } \Lambda_m = \frac{1000 \frac{\text{cm}^3}{\text{dm}^3}}{c} \cdot \kappa.$$

	$\Lambda_m(\text{NaCl})$ [ $\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$ ]	$\Lambda_m(\text{HCl})$ [ $\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$ ]	$\Lambda_m(\text{NaAc})$ [ $\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$ ]
$10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$	$111 \pm 1,01$	$380 \pm 2,53$	$81,3 \pm 0,51$
$5 \cdot 10^{-3} \pm 7,07 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$	$113 \pm 1,01$	$392 \pm 2,08$	$82 \pm 1,01$
$10^{-3} \pm 1,73 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$	$126 \pm 2,01$	$395 \pm 5,05$	$86 \pm 1,01$
$5 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$	$121 \pm 2,01$	$392 \pm 4,08$	$86 \pm 2,01$
$10^{-4} \pm 2,24 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$	$150 \pm 10,01$	$360 \pm 10,03$	$90 \pm 10,00$

$c$ [mol/L]	$\Lambda_m(\text{HAc})$ [ $\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$ ]
$10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$15,7 \pm 0,20$
$5 \cdot 10^{-3} \pm 7,07 \cdot 10^{-6}$	$22,2 \pm 0,40$
$2,5 \cdot 10^{-3} \pm 4,33 \cdot 10^{-6}$	$31,6 \pm 0,40$
$1,25 \cdot 10^{-3} \pm 2,50 \cdot 10^{-6}$	$40 \pm 0,80$
$6,25 \cdot 10^{-4} \pm 1,40 \cdot 10^{-6}$	$67,2 \pm 1,61$

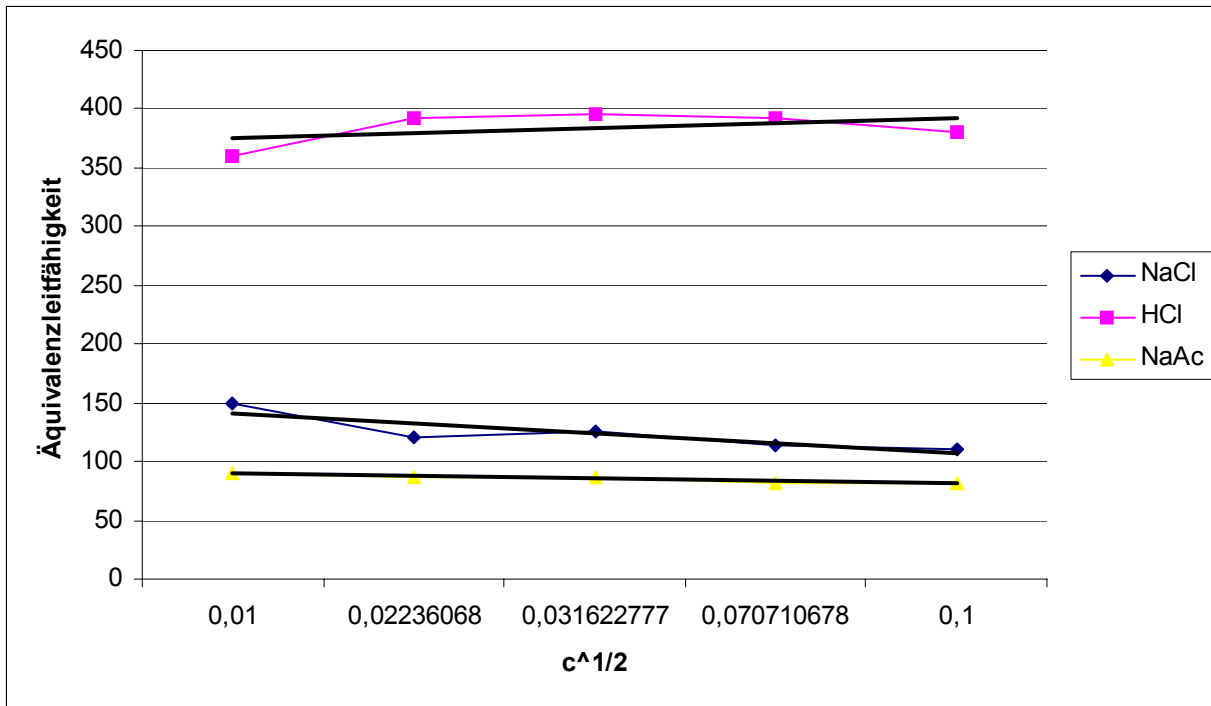
<sup>1</sup> Jander; Jahr: Maßanalyse, 15. Auflage, Berlin; New York 1989, Seite 11; 15ff

Der Fehler der Leitfähigkeit errechnet sich aus der Gleichung

$$\Delta\Lambda_m = \pm \sqrt{\left(\frac{1000}{c}\right)^2 \cdot (\Delta L)^2 + \left(\frac{1000 \cdot L}{-c^2}\right)^2 \cdot (\Delta c)^2}$$

Da alle Elektrolyten einwertig waren folgt aus der Beziehung  $\Lambda_e = \frac{\Lambda_m}{n_e}$ , dass  $\Lambda_e = \Lambda_m$ . Also entsprechen die Werte der Tabelle  $\Lambda_e$ .

Trägt man  $\Lambda_e$  gegen  $\sqrt{c}$  auf, so erhält man:



Die Regressionsanalyse liefert:

Regression Ausgabe:	NaCl	HCl	NaAc
Konstante	139,9080502	379,6022017	89,19786097
Std. Fehler Y	10,85474631	16,29050425	1,446809459
R im Quadrat	0,638867437	0,053114193	0,873575197
Beobachtungen	5	5	5
Toleranz	3	3	3

Daraus ergeben sich folgende Grenzleitfähigkeiten [ $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$ ]:

NaCl	HCl	NaAc
$139,91 \pm 10,85$	$379,60 \pm 16,29$	$89,20 \pm 1,45$

Die Grenzleitfähigkeit der Essigsäure ergibt sich aus der Additivität der Leitfähigkeiten:

$$\begin{aligned} \Lambda_0(HAc) &= \Lambda_0(HCl) + \Lambda_0(NaAc) - \Lambda_0(NaCl) \\ &= 379,60 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} + 89,20 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} - 139,91 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 328,89 \pm 28,95 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Berechnung der Gleichgewichtskonstante:

Aus  $K = \frac{c_{M^+} \cdot c_{A^-}}{c_{MA}}$  lässt sich die Beziehung  $K = \frac{\Lambda_e^2}{(\Lambda_0 - \Lambda_e)\Lambda_0} \cdot c$  herleiten (Ostwaldsches

Verdünnungsgesetz).

$c$ [mol/L]	$\Lambda_m(HAc)$ [ $cm^2\Omega^{-1}mol^{-1}$ ]	K
$10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$15,7 \pm 0,20$	$2,39 \cdot 10^{-5} mol/L$
$5 \cdot 10^{-3} \pm 7,07 \cdot 10^{-6}$	$22,2 \pm 0,40$	$2,44 \cdot 10^{-5} mol/L$
$2,5 \cdot 10^{-3} \pm 4,33 \cdot 10^{-6}$	$31,6 \pm 0,40$	$2,55 \cdot 10^{-5} mol/L$
$1,25 \cdot 10^{-3} \pm 2,50 \cdot 10^{-6}$	$40 \pm 0,80$	$2,10 \cdot 10^{-5} mol/L$
$6,25 \cdot 10^{-4} \pm 1,40 \cdot 10^{-6}$	$67,2 \pm 1,61$	$3,28 \cdot 10^{-5} mol/L$

Als Mittelwert erhält man  $\bar{K} = 2,55 \cdot 10^{-5} mol/L$ .

Bestimmung der Geschwindigkeit von  $Na^+$  und  $Cl^-$ :

Die Ionengeschwindigkeit  $v$  eines Ions ist proportional zur Stärke des angelegten elektrischen Feldes  $E$ . Es gilt:  $v = u \cdot E$

Für  $u$  gilt:  $\Lambda_0 = z \cdot u \cdot F$ .

Hierbei ist  $z$  die Ionenwertigkeit und  $F$  die Faradaykonstante ( $F=96485 A \cdot s \cdot mol^{-1}$ ).

Da beide Ionen in unserem Fall jeweils einwertig sind, gilt also  $v = \frac{\Lambda_0}{F} \cdot E$ .

Die Grenzleitfähigkeit von Natrium in Wasser ist  $\Lambda_0(Na^+)_{298K} = 50,1 cm^2\Omega^{-1}mol^{-1}$ .<sup>2</sup>

Mit unseren Messungen gilt dann (Raumtemperatur lag bei 25°C):

$$\Lambda_0(Cl^-)_{298K} = \Lambda_0(NaCl)_{298K} - \Lambda_0(Na^+)_{298K} =$$

$$139,91 cm^2\Omega^{-1}mol^{-1} - 50,1 cm^2\Omega^{-1}mol^{-1} = 89,81 cm^2\Omega^{-1}mol^{-1}$$

Der Literaturwert beträgt nach Atkins  $\Lambda_0(Cl^-) = 76,35 cm^2\Omega^{-1}mol^{-1}$

Bei einer angelegten Feldstärke von  $1V \cdot cm^{-1}$  folgt dann aus den Literaturwerten:

$$u(Na^+) = 5,19 \cdot 10^{-4} cm^2\Omega^{-1}mol^{-1} \quad u(Cl^-) = 7,91 \cdot 10^{-4} cm^2\Omega^{-1}mol^{-1}$$

Daraus ergibt sich für die Geschwindigkeit  $v$  der Ionen:

$$v(Na^+) = 5,19 \cdot 10^{-4} cms^{-1} \quad v(Cl^-) = 7,91 \cdot 10^{-4} cms^{-1}$$

<sup>2</sup> Atkins: *Physikalische Chemie*; 1. Auflage; Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 1990; Seite 873

Berechnung der Ionenradien:

Die Ionen erreichen nach einer kurzen Einstellphase eine konstante Geschwindigkeit  $v_{\max}$ . Diese hängt von der Viskosität des Mediums  $\eta$ , des Radius, der Ladung  $ze_0$  und der Feldstärke  $\vec{E}$ . Die Viskosität selbst ist temperaturabhängig.

$$v_{\max} = \frac{z \cdot e_0 \cdot \vec{E}}{6\pi \cdot \eta \cdot r_I}$$

Für den Radius bedeutet das:  $r_I = \frac{z \cdot e_0 \cdot \vec{E}}{6\pi \cdot \eta \cdot v_{\max}}$

Die Werte:  $\vec{E} = 1 \text{ V/cm}$

$\eta = 0,891 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für Wasser bei 298 K.<sup>3</sup>

$$\begin{aligned} r_I(\text{Na}^+) &= \frac{1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 1 \text{ V cm}^{-1}}{6 \cdot \pi \cdot 0,891 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 5,19 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}} \\ &= 0,0183799 \cdot 10^{-12} \frac{\text{C V cm}^{-1}}{\text{kg cm s}^{-2} \text{ m}^{-1}} \\ &= 0,0183799 \cdot 10^{-12} \frac{\text{J m}}{\text{kg cm}^2 \text{ s}^{-2}} \\ &= 0,0183799 \cdot 10^{-8} \text{ m} \\ &= 183,799 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 183,799 \text{ pm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_I(\text{Cl}^-) &= \frac{1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 1 \text{ V cm}^{-1}}{6 \cdot \pi \cdot 0,891 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 7,91 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}} \\ &= 120,596 \text{ pm} \end{aligned}$$

Die Rechnung für Cl<sup>-</sup> erfolgt analog.

4. Diskussion der Ergebnisse

a) Grenzleitfähigkeiten

	Literatur <sup>4</sup> (298K)	Versuch
NaCl	$126,45 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$139,91 \pm 10,85 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$
HCl	$425,95 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$379,60 \pm 16,29 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$
NaAc	$91,0 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$89,20 \pm 1,45 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$
HAc	$390,5 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$328,89 \pm 28,95 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$

<sup>3</sup> Atkins: *Physikalische Chemie*; 1. Auflage; Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 1990; Seite 610

<sup>4</sup> Atkins: *Physikalische Chemie*; 1. Auflage; Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 1990; Seite 873

Die Werte lassen sich insofern gut miteinander vergleichen, da die Raumtemperatur am Tag des Versuchs bei 25 °C lag.

Der Wert für NaCl ist mit dem Fehler noch ein wenig zu hoch. Die drei anderen Werte liegen unter den Literaturwerten, wobei der Wert für NaAc den Literaturwert nur knapp verpasst. Die anderen hingegen weichen deutlich ab.

Fehlerquellen könnte ein größerer Fehler in der Verdünnungsreihe sein, eine falsch eingestellte Stammlösung oder eine unzureichend gespülte Meßelektrode.

#### b) Ionenradien

	Literatur <sup>5</sup>	Rechnung
Na <sup>+</sup>	102 pm	183,799 pm
Cl <sup>-</sup>	181 pm	120,596 pm

Erstaunlicher Weise ist das Kation der Rechnung zu Folge größer als das Anion, was nach den Regeln für Ionenradien eigentlich nicht möglich ist. Allerdings sollte man beachten, dass in der zu dieser Berechnung benutzten Formel der Ionenradius antiproportional zur Viskosität ist. Diese ist jedoch temperaturabhängig. Es würde bedeuten, dass man für unterschiedliche Temperaturen auch unterschiedliche Werte für Viskositäten einsetzen müsste. Man bekäme dann auch unterschiedliche Werte für die Radien.

---

<sup>5</sup> Atkins: *Physikalische Chemie*; 1. Auflage; Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 1990; Seite 871