

Versuch LF: Leitfähigkeit

Versuchsdatum: 08.09.09

Betreuer: Tobias Kittel

Gruppe 145: Emilia Schwindt
Anastasia Wagner

Einleitung

Leitfähigkeit bedeutet, dass ein chemischer Stoff oder ein Stoffgemisch in der Lage ist, Energie oder Ionen zu transportieren und wird unterschieden in z.B. elektrische, elektrolytische, magnetische Leitfähigkeit unterschieden.

In diesem Versuch wird auf die elektrolytische Leitfähigkeit, der Bewegung der Ionen, eingegangen.

Aufgabenstellung

Zunächst wird die Leitfähigkeit von zwei unbekanntem Elektrolyten gemessen und daraus die Konstanten zweier Gesetze bestimmt. Anschließend wird ein Gemisch zweier Säuren untersucht.

Theoretische Grundlagen

1. Die Äquivalenzkonzentration c

Die Äquivalenzkonzentration ist eine spezielle Stoffmengenkonzentration, die sich aus dem Verhältnis der Stoffmenge und dem Volumen berechnen lässt:

$$c = \frac{n_{\text{val}}}{V} = \frac{n_{\text{mol}} \cdot z}{V} \quad (1)$$

mit c – Äquivalenzkonzentration $\left[\frac{\text{val}}{\text{cm}^3} \right]$

n_{val} – Stoffmenge in val [val]

n_{mol} – Stoffmenge in mol [mol]

z – stöchiometrische Wertigkeit [-]

2. Ostwald'sches Verdünnungsgesetz

Bei schwachen Elektrolyten existiert kaum eine Wechselwirkung zwischen den Ionen, da die Ionenkonzentration sehr gering ist. Bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes für das Gleichgewicht zwischen Ionen und den undissoziierten Molekülen gelangt man zum Ostwald'schen Verdünnungsgesetz:

$$K = \frac{\Lambda_c^2 \cdot c}{\Lambda_0 \cdot (\Lambda_0 - \Lambda_c)} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\Lambda_c} = \frac{c \cdot \Lambda_c}{K \cdot \Lambda_0^2} + \frac{1}{\Lambda_0} \quad (2)$$

mit K – Gleichgewichtskonstante der Dissoziation des Elektrolyten

Λ_c – Äquivalenzleitfähigkeit bei der Konzentration

Λ_0 – Äquivalenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung (Konzentration = 0)

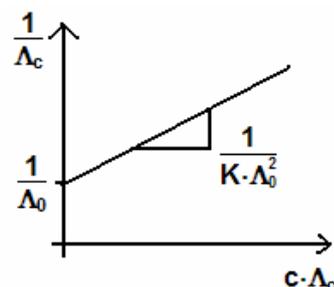


Abb. 1: Die Auftragung $1/\Lambda_c$ über $c \cdot \Lambda_c$ ergibt bei schwachen Elektrolyten eine Gerade

3. Quadratwurzelgesetz nach Kohlrausch

Bei starken Elektrolyten zerfallen die Ionen fast vollständig, allerdings ist ihre Beweglichkeit durch Wechselwirkungen untereinander durch elektrostatische Kräfte behindert. Das von Kohlrausch empirisch gefundene Gesetz gibt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration des Elektrolyten wieder:

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - a \cdot \sqrt{c} \quad \text{mit } a - \text{Konstante} \left[\frac{\text{S} \cdot \text{cm}^{3,5}}{\text{val}^{1,5}} \right] \quad (3)$$

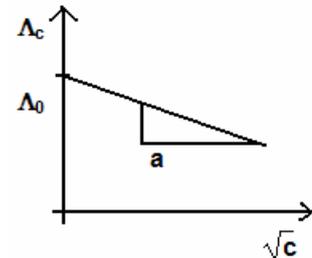


Abb. 2: Die Auftragung Λ_c über \sqrt{c} ergibt bei starken Elektrolyten eine Gerade

4. Äquivalenzleitfähigkeit

Um die Äquivalentleitfähigkeit zu erhalten wird die Leitfähigkeit auf die Konzentration der Elektrolyten bezogen:

$$\Lambda_c = \frac{\kappa}{c} \quad (4)$$

mit κ – spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyts [S/cm]

5. Konduktometrie

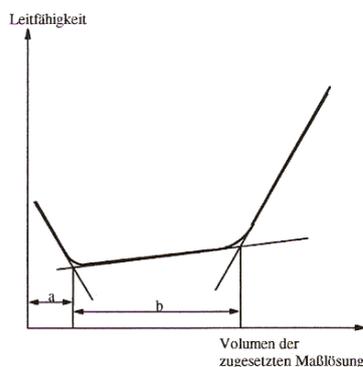


Abb. 3: Konduktometrische Titrationskurve

Durch Messung der Leitfähigkeit bei Titration eines Säuregemisches mit Lauge können die in der Mischung vorhandenen Mengen der verschiedenen Säuren bestimmt werden. Zuerst wird die starke Säure neutralisiert. Hier nimmt die Leitfähigkeit ab, da die Konzentration der H_3O^+ -Ionen abnimmt (Abschnitt a, Abb. 3). Danach wird die schwache Säure neutralisiert und die Leitfähigkeit steigt bis zum Äquivalenzpunkt an (Abschnitt b). Anschließend steigt die Leitfähigkeit aufgrund von zunehmender OH^- -Konzentration stark an.

Versuchsdurchführung

Im ersten Versuchsteil wird die 0,1 N Elektrolytlösung in die Bürette gegeben und zu 50 ml bidestillierten H_2O in den Schritten 0,5 ml, 0,5 ml, 1 ml, 3 ml, 5 ml und 10 ml zugetropft und jedes Mal die Leitfähigkeit gemessen. Die Leitfähigkeit des reinen bidest. H_2O wird von den gemessenen Leitfähigkeiten der Lösung mit zugetropfter Elektrolytlösung abgezogen. Anschließend wird der Elektrolyt noch zu 250 ml H_2O auf gleiche Weise zugegeben und die Leitfähigkeit gemessen. Selbige Messungen werden auch mit dem zweiten Elektrolyten durchgeführt.

Im zweiten Versuchsteil wird zu einem unbekanntem Säuregemisch in 1 ml Schritten 0,1 N Natronlauge zugegeben und die Leitfähigkeit gemessen. Vor allen Leitfähigkeitsmessungen wird die Elektrode mit destilliertem Wasser gereinigt.

Messergebnisse

Tabelle 1: gemessene Werte der Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Elektrolyten 1

H ₂ O	Elektrolyt1 [ml]	gemessene LF[μ S/cm]	reale LF [μ S/cm]*
250ml	0,5	12	11,5
	0,5	19,1	18,6
	1	28,1	27,6
	3	48	47,5
	5	71,8	71,3
	10	101,8	101,3
50ml	0,5	29,8	29,3
	0,5	32,2	31,7
	1	37,7	37,2
	3	64,1	63,6
	5	114,8	114,3
	10	201	200,5

(*) Die gemessene Leitfähigkeit des reinen bidest. H₂O ist 0,5 μ S/cm und wird von dem Gemessenen Wert der Leitfähigkeit abgezogen → reale Leitfähigkeit

Tabelle 1: gemessene Werte der Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Elektrolyten 2

H ₂ O	Elektrolyt2 [ml]	gemessene LF[μ S/cm]	reale LF [μ S/cm]*
250ml	0,5	7,3	6,8
	0,5	17,2	16,7
	1	30,5	30
	3	74,5	74
	5	143,7	143,2
	10	271	270,5
50ml	0,5	22,4	21,9
	0,5	41,6	41,1
	1	78,8	78,3
	3	153,1	152,6
	5	450	449,5
	10	824	823,5

Tabelle 3: Säure-Base-Titration

NaOH [ml]	LF [μ S/cm]
0	1504
1	1226
2	963
3	720
4	502
5	416
6	504
7	555
8	601
9	638
10	722
11	886
12	1015
13	1150

Auswertung der Messergebnisse

Wie an den höheren Leitfähigkeitswerten der Elektrolytlösung 2 zu erkennen ist, muss es sich hierbei bei Lösung 2 um den starken Elektrolyten handeln und daher ist das Kohlrausche Quadratwurzelgesetz und die entsprechende Auftragung von Λ_c über \sqrt{c} anzuwenden.

Für die erste Elektrolytlösung ist das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz anzuwenden und die Auftragung von $\frac{1}{\Lambda_c}$ über $\Lambda_c \cdot c$ zu wählen.

Hier noch der graphische Vergleich beider Elektrolytlösungen:

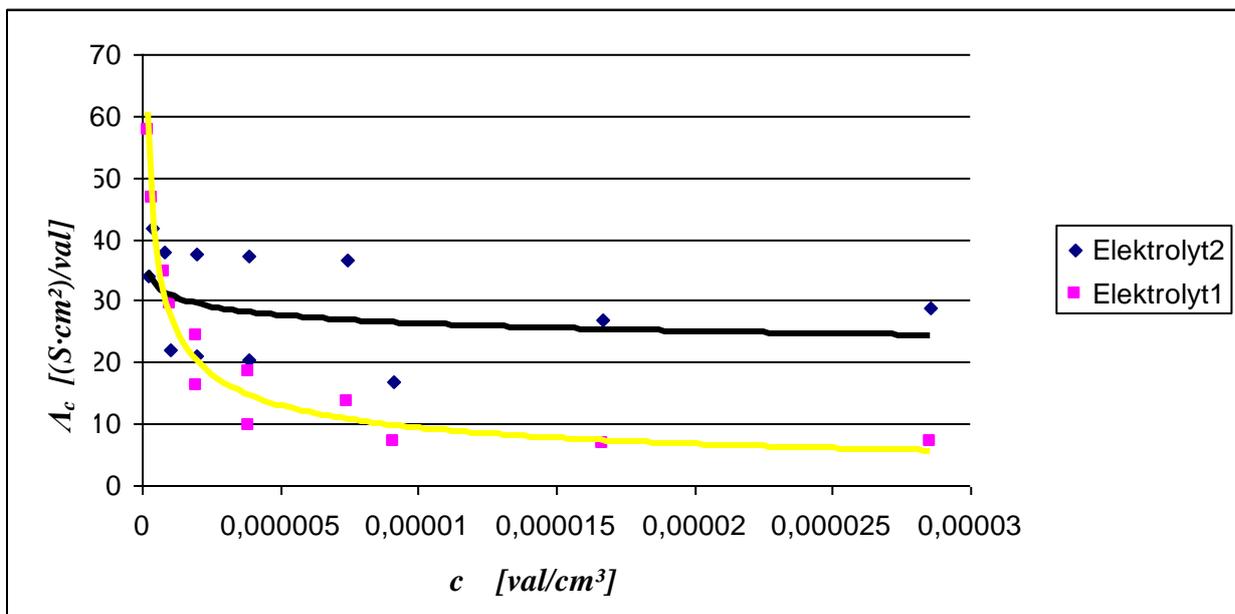


Abb. 4: Auftragung von Λ_c über c für den Vergleich beider Elektrolytlösungen

Berechnung der benötigten Werte für die Ostwald'sche Auftragung für den Elektrolyten 1:

- Konzentration c des in Wasser gelösten Elektrolyten:

$$c = \frac{n_{el}}{V_{el} + V_{H_2O}} = \frac{c_{el} \cdot V_{el}}{V_{el} + V_{H_2O}}$$

$$c_{el} - \text{Äquivalentkonzentration der Elektrolytlösung: } c_{el} = 0,1 \frac{\text{val}}{\text{l}} = 10^{-4} \frac{\text{val}}{\text{cm}^3}$$

V_{el} – Volumen der zugegebenen Elektrolytlösung

V_{H_2O} – Volumen des bidest. Wasser

$$c_1 = \frac{10^{-4} \frac{\text{val}}{\text{cm}^3} \cdot 0,5 \text{cm}^3}{(50 + 0,5) \text{cm}^3} = 9,90 \cdot 10^{-7} \frac{\text{val}}{\text{cm}^3}$$

- Äquivalentleitfähigkeit Λ_c (mit Gleichung (4)):

$$\Lambda_{c_1} = \frac{11,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{S}}{\text{cm}}}{9,9 \cdot 10^{-7} \frac{\text{val}}{\text{cm}^3}} = 11,616 \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{val}}$$

Hier werden die benötigten Werte für die Ostwald'sche Auftragung des Elektrolyten 1 zusammengefasst:

Tabelle 4: Zusammenstellung benötigter Werte für die Auswertung der Elektrolytlösung 1

c_{el} [val/cm ³]	V_{el} [cm ³]	V_{H_2O} [cm ³]	c [val/cm ³]	κ [S/cm]	A_c [S·cm ³ /val]	$1/A_c$ [val/S·cm ³]	cA_c [S/cm]
0,0001	0,5	50	9,90099E-07	0,0000293	29,593	0,03379178	0,0000293
0,0001	1	50	1,96078E-06	0,0000317	16,167	0,06185439	0,0000317
0,0001	2	50	3,84615E-06	0,0000372	9,672	0,10339123	0,0000372
0,0001	5	50	9,09091E-06	0,0000636	6,996	0,14293882	0,0000636
0,0001	10	50	1,66667E-05	0,0001143	6,858	0,14581511	0,0001143
0,0001	20	50	2,85714E-05	0,0002005	7,0175	0,14250089	0,0002005
0,0001	0,5	250	1,99601E-07	0,0000115	57,615	0,01735659	0,0000115
0,0001	1	250	3,98406E-07	0,0000186	46,686	0,0214197	0,0000186
0,0001	2	250	7,93651E-07	0,0000276	34,776	0,02875546	0,0000276
0,0001	5	250	1,96078E-06	0,0000475	24,225	0,04127967	0,0000475
0,0001	10	250	3,84615E-06	0,0000714	18,564	0,0538677	0,0000714
0,0001	20	250	7,40741E-06	0,0001013	13,6755	0,07312347	0,0001013

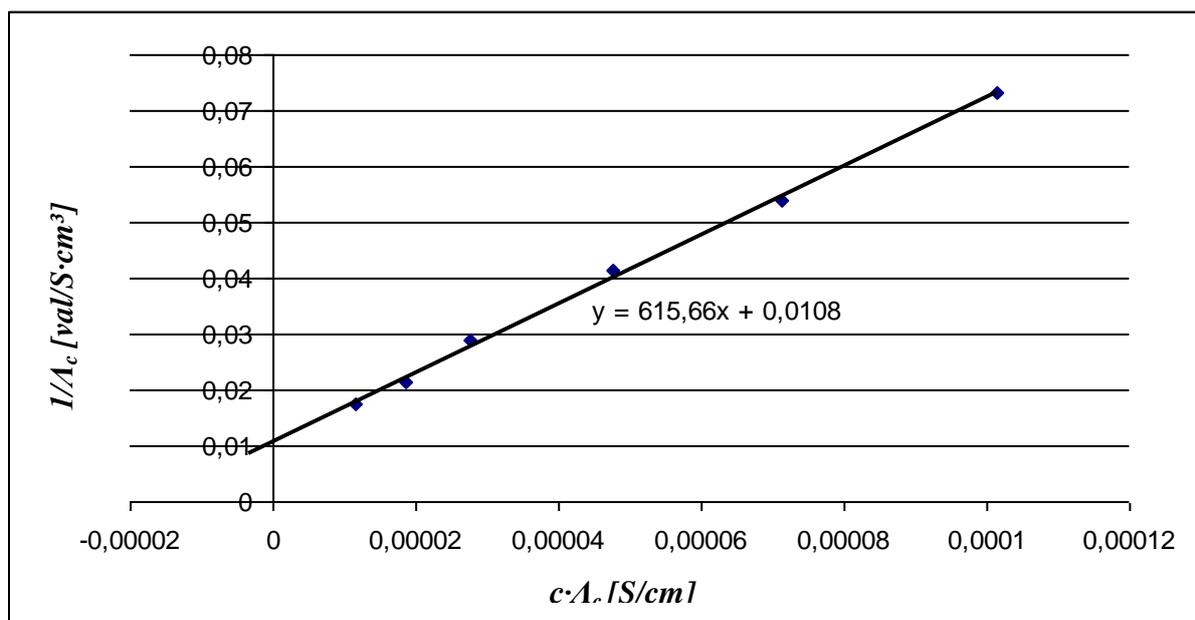


Abb. 5: Ostwald'sche Auftragung für Elektrolytlösung 1 mit $V_{H_2O} = 250\text{ml}$

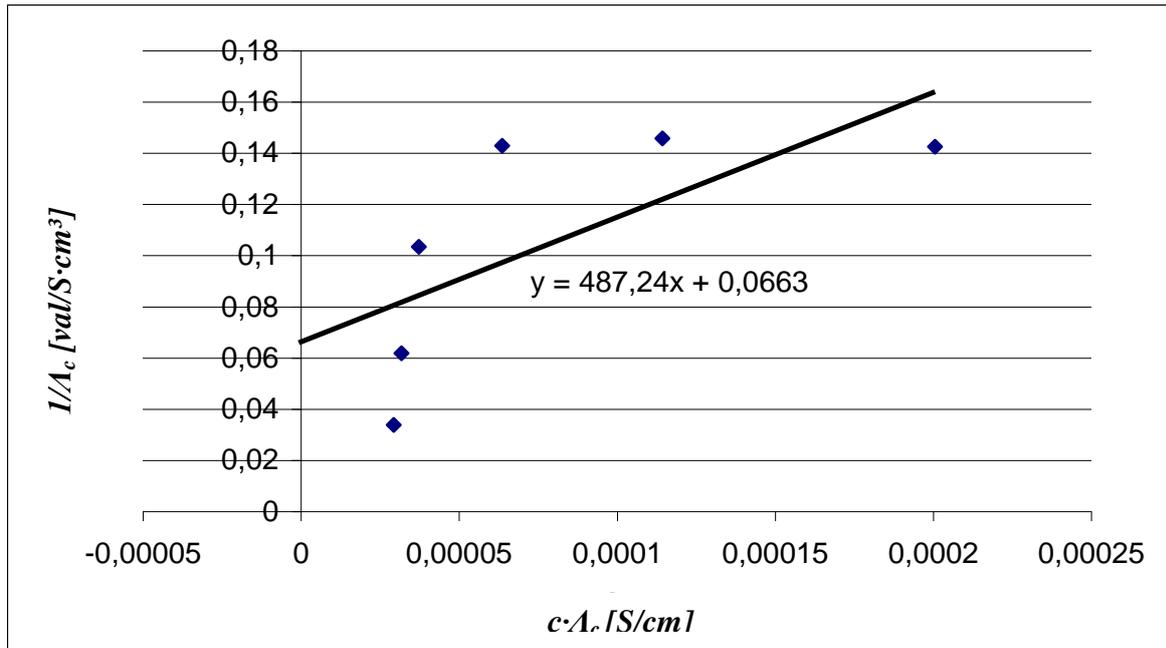


Abb. 6: Ostwald'sche Auftragung für Elektrolytlösung 1 mit $V_{H_2O} = 50\text{ml}$

Mittels dem Umgeformten Ostwald'schen Verdünnungsgesetz (Gleichung (2)) kann aus seiner Steigung m bzw. seines Achsenabschnitts y_0 der Ausgleichsgerade die Konstante K und die Äquivalentleitfähigkeit Λ_0 bei unendlicher Verdünnung berechnet werden:

$$\frac{1}{\Lambda_c} = \frac{c \cdot \Lambda_c}{K \cdot \Lambda_0^2} + \frac{1}{\Lambda_0}$$

$$y_0 = 0,0108 \frac{\text{val}}{\text{S} \cdot \text{cm}^2} \quad (\text{aus Abb. 4})$$

$$y_0 = \frac{1}{\Lambda_0} \quad \Rightarrow \quad \Lambda_0 = \frac{1}{y_0} \approx 92,59 \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{val}}$$

$$m = \frac{1}{K \cdot \Lambda_0^2} \quad K = \frac{1}{m \Lambda_0^2} = \frac{y_0^2}{m} = \frac{(0,0108)^2 \text{val}^2 \text{S}^2 \text{cm}^4}{615,66 \text{val} \text{S}^2 \text{cm}^4} \approx 1,89 \cdot 10^{-7} \frac{\text{val}}{\text{cm}^3}$$

Die zweite Elektrolytlösung ist ein starker Elektrolyt, daher wird das Kohlrausche Quadratwurzelgesetz angewandt:

Zunächst eine Zusammenfassung der für die Auftragung benötigten Werte:

c_{el} [val/cm ³]	V_{el} [cm ³]	V_{H_2O} [cm ³]	c [val/cm ³]	κ [S/cm]	A_c [Scm ² /val]	\sqrt{c} [val ^{1,5} /cm ^{1,5}]
0,0001	0,5	50	9,901E-07	0,0000219	22,119	0,00099504
0,0001	1	50	1,9608E-06	0,0000411	20,961	0,00140028
0,0001	2	50	3,8462E-06	0,0000783	20,358	0,00196116
0,0001	5	50	9,0909E-06	0,0001526	16,786	0,00301511
0,0001	10	50	1,6667E-05	0,0004495	26,97	0,00408248
0,0001	20	50	2,8571E-05	0,0008235	28,8225	0,00534522
0,0001	0,5	250	1,996E-07	0,0000068	34,068	0,00044677
0,0001	1	250	3,9841E-07	0,0000167	41,917	0,00063119
0,0001	2	250	7,9365E-07	0,00003	37,8	0,00089087
0,0001	5	250	1,9608E-06	0,000074	37,74	0,00140028
0,0001	10	250	3,8462E-06	0,0001432	37,232	0,00196116
0,0001	20	250	7,4074E-06	0,0002705	36,5175	0,00272166

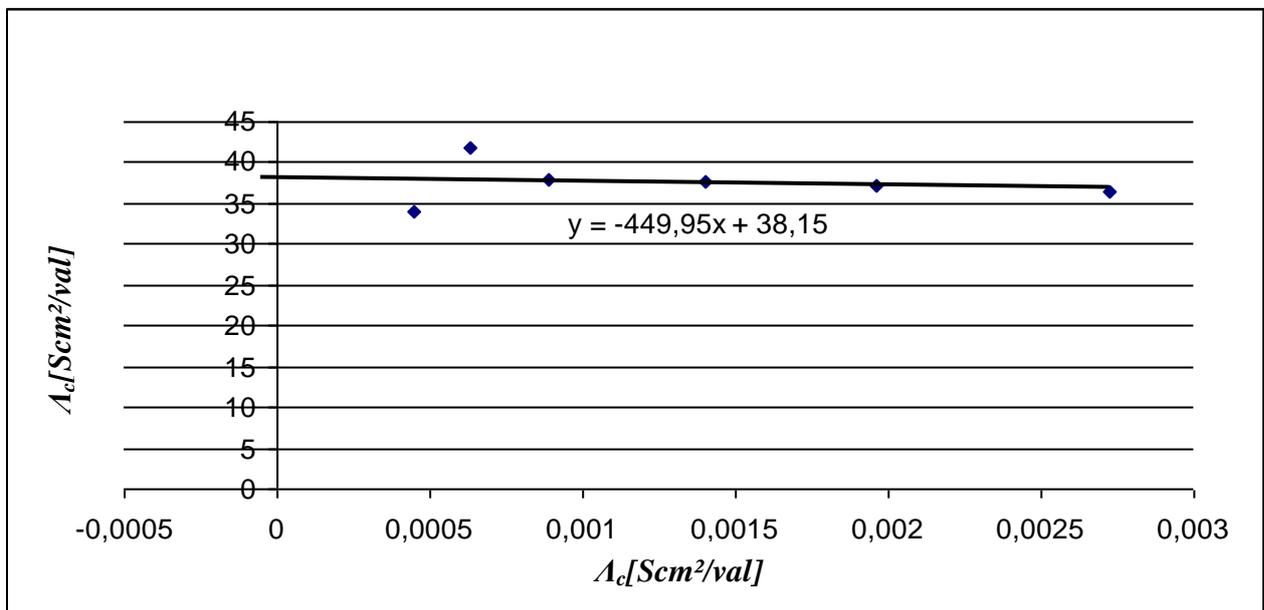


Abb. 7: Kohlrausche Auftragung für Elektrolytlösung 2 mit $V_{H_2O} = 250ml$

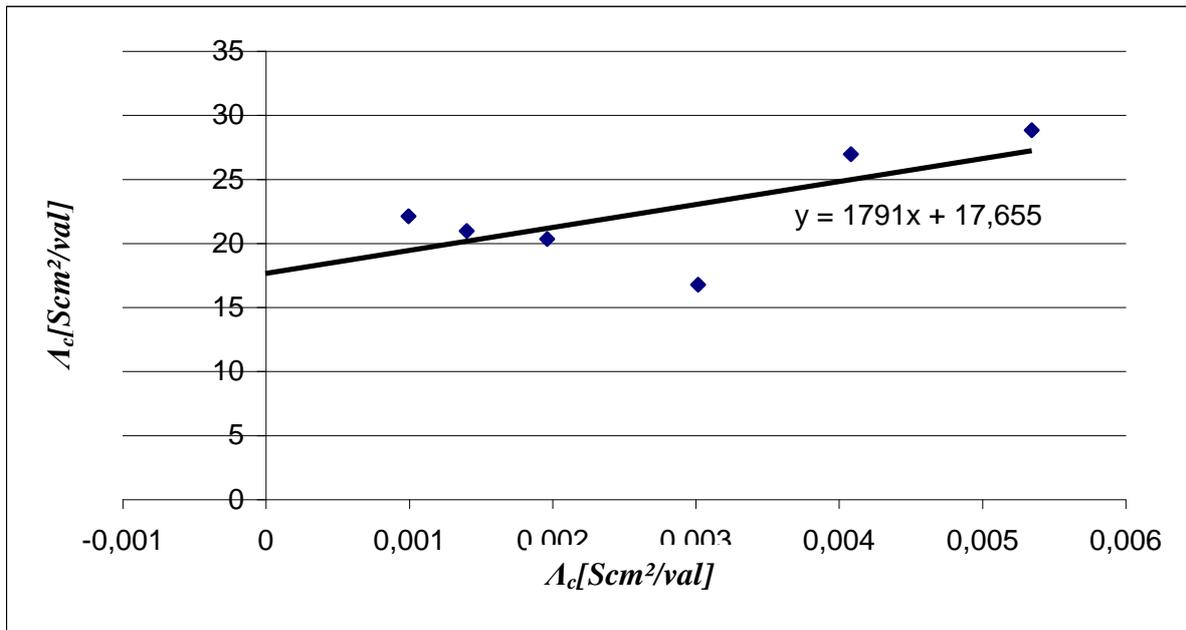


Abb. 8: Kohlrausche Auftragung für Elektrolytlösung 2 mit $V_{H_2O} = 50ml$

Nach dem Quadrawurzelgesetz von Kohlrausch (siehe Gleichung (3)) kann aus der Steigung m bzw. dem y-Achsenabschnitt y_0 die Konstante a und die Äquivalentleitfähigkeit Λ_0 bei unendlicher Verdünnung ermittelt werden:

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - a \cdot \sqrt{c}$$

$$m = -449,95 \frac{S \cdot cm^{3,5}}{val^{1,5}} \text{ (aus Abb. 7)}$$

$$m = -a \Rightarrow a \approx 450 \frac{S \cdot cm^{3,5}}{val^{1,5}}$$

$$y_0 = 38,15$$

$$\Lambda_0 \approx 38 \frac{S \cdot cm^{3,5}}{val^{1,5}}$$

Säure-Base-Titration:

Im folgenden Schaubild wird die Leitfähigkeit über das Volumen der NaOH aufgetragen:

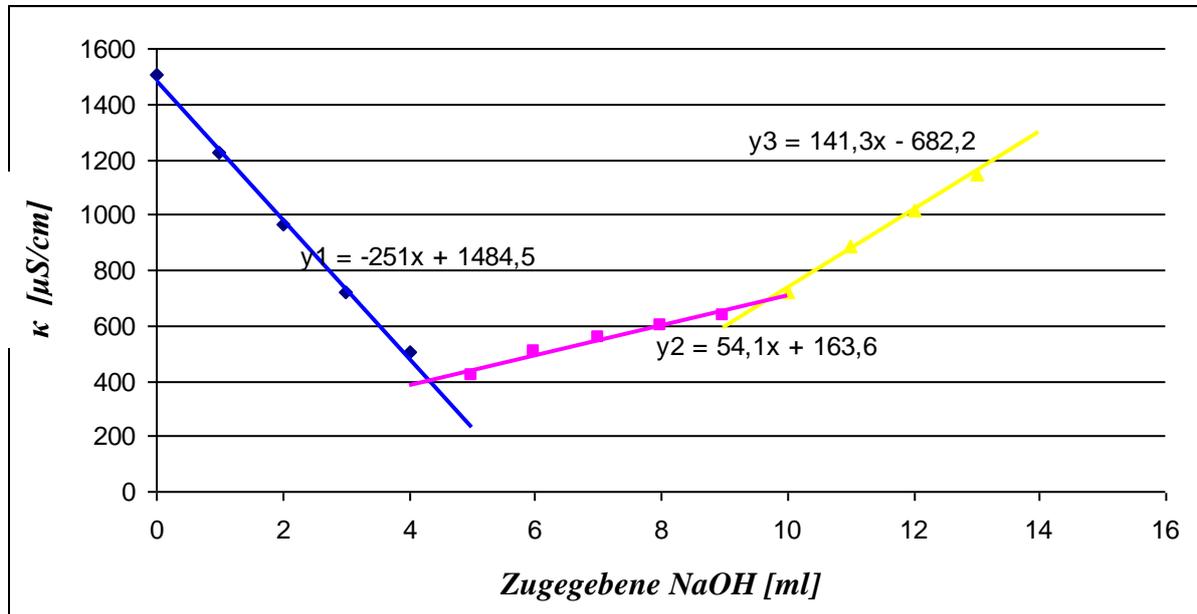


Abb. 9: Auftragung von κ über das zugegebene Volumen der NaOH

Zur Bestimmung der Mengen an vorhandenen Säuren im Gemisch, werden die Schnittpunkte der Ausgleichsgeraden abgelesen, um die zugegebene Menge der NaOH zu ermitteln:

1. Äquivalenzpunkt: 4,3ml
2. Äquivalenzpunkt: 9,8ml

Da die Konzentrationen der Säuren nicht bekannt sind, wird der molare Anteil bestimmt mit

$$n = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

mit c – Konzentration der NaOH $\left[\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right]$ und V – zugegebenes Volumen der NaOH [l]

Anteil der starken Säure:

$$n_{\text{stark}} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 4,3 \cdot 10^{-3} \text{l} = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{mol}$$

Anteil der schwachen Säure:

$$n_{\text{schwach}} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot (9,8 - 4,3) \cdot 10^{-3} \text{l} = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{mol}$$

Das Gemisch besteht aus 4,3mmol starker Säure und 5,5mmol schwacher Säure.

Diskussion der Ergebnisse

1. Leitfähigkeiten unbekannter Elektrolyte:

Die Werte mit der Wassermenge 50ml sind so stark schwankend, dass es nicht möglich war, durch die aufgetragenen Punkte eine Ausgleichsgerade zu legen, daher wurden sie für die Ermittlung der Konstanten und der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung geklammert. Zur Vollständigkeit werden sie dennoch aufgeführt. Diese starke Abweichung der Werte könnte daher kommen, dass die Messelektrode nicht tief genug in die Lösung getaucht wurde und daher den Leitfähigkeitswert sehr verfälscht hat.

Eine weitere Fehlerquelle ist, dass die Messelektrode vor jeder Messung abgespült wurde. So geht immer ein kleiner Teil des zu untersuchenden Gemischs verloren.

Hinzu kommt noch das ungenaue Ablesen beim Zutropfen aus der Bürette oder der Ablesefehler an der Vollpipette.

Bei der Bestimmung der Grenzleitfähigkeiten ist zu berücksichtigen, dass zu deren Berechnung der Achsenabschnitt und die Steigung der Ausgleichsgerade benötigt werden, welche je nach Genauigkeit der Messungen stark schwanken können.

Die Grenzleitfähigkeit des schwachen Elektrolyten nach dem Ostwald'schen Gesetz ergibt sich aus einem reziproken Wert. Ist der Wert klein, so wird die Grenzleitfähigkeit extrem groß. Zudem ändert sich bei dem schwachen Elektrolyten die molare Leitfähigkeit im Bereich geringer Konzentrationen sehr stark, so dass eine Angleichung gemessener Werte auf unendliche Verdünnung sehr unsicher ist.

Bei starken Elektrolyten spielt auch die elektrische Beweglichkeit der Ionen eine starke Rolle. Außerdem werden einige Faktoren, wie z.B. die Aktivität oder die Temperaturabhängigkeit nicht berücksichtigt.

2. Säure-Base-Titration

Hier werden ebenfalls Ablesefehler an Bürette und Pipette ersichtlich.

Zusammenfassung

Der erste Elektrolyt war ein schwacher Elektrolyt wurde nach dem Ostwald'schen Gesetz behandelt. So konnten folgende Werte bestimmt werden:

$$\Lambda_0 = 92,59 \frac{S \cdot cm^2}{val}; K = 1,89 \cdot 10^{-7} \frac{val}{cm^3}$$

Der zweite Elektrolyt war ein starker Elektrolyt und wurde nach dem Kohlrauschen Quadratwurzelgesetz behandelt. Hier wurden folgende Werte bestimmt:

$$\Lambda_0 = 38 \frac{S \cdot cm^{3,5}}{val^{1,5}}; a = 450 \frac{S \cdot cm^{3,5}}{val^{1,5}}$$

Die Säure-Base-Titration hat gezeigt, dass die starke Säure einen Anteil von $4,3 \cdot 10^{-3} mol$ hatte und die schwache einen Anteil von $5,5 \cdot 10^{-4} mol$.