Jürgen Nelles

Leitfähigkeit starker Elektrolyte

Theorie

Die Ionenbeweglichkeit u_i ist die auf die elektrische Feldstärke $\vec{E}$ eines angelegten elektrischen Feldes bezogene Wanderungsgeschwindigkeit der Ionenart i:

$$\left|\overline{v}_i - \overline{v}_{\text{Lsgm.}}\right| = u_i \cdot \vec{E} \;. \tag{1}$$

Im Hittorf´schen Bezugssystem ist die mittleren Geschwindigkeit der Lösemittelmoleküle $\overline{v}_{\text{Lsgm.}}$ die Bezugsgeschwindigkeit, $\overline{v}_i$ ist die mittlere Geschwindigkeit der Ionenart i. Das Produkt von Ionenbeweglichkeit u_i und Faradaykonstante F wird als Ionenleitfähigkeit λ_i bezeichnet:

$$\lambda_i = u_i \cdot F \;. \tag{2}$$

Die Summe der Ionenleitfähigkeiten über alle Komponenten i ergibt die Äquivalentleitfähigkeit Λ, die ebenso durch die Leitfähigkeit der Elektrolytlösung κ und der Äquivalentkonzentration c^* ausgedrückt werden kann:

$$\Lambda = \sum \lambda_i = \frac{\kappa}{c^*}; \quad c^* = \left|z_i\right| \cdot \nu_i \cdot c \;. \tag{3}$$

Für eine unendliche Verdünnung streben die Ionenbeweglichkeiten, die Ionenleitfähigkeiten und damit auch die Äquivalentleitfähigkeit einem Grenzwert zu:

$$\lim_{c\to 0} u_i = u_i^0 \,, \lim_{c\to 0} \lambda_i = \lambda_i^0 \,, \lim_{c\to 0} \Lambda = \Lambda^0 \;. \tag{4}$$

Unter der Voraussetzung eines starken Elektrolyten, der vollständig in nur eine Kationen- und Anionenart dissoziiert ist, haben Debye, Hückel und Onsager mittels ihrer Theorie über interionische Wechselwirkungen eine Relation für die Äquivalentleitfähigkeit aufgestellt, die bereits Kohlrausch empirisch gefunden hatte und für geringe Konzentrationen c gilt:

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- = \Lambda^0 - A \cdot \sqrt{\frac{c}{c^{\ominus}}} \;. \tag{5}$$

Der Faktor A hängt von den Eigenschaften des Lösemittels und des Elektrolyten, sowie von Temperatur und Druck ab. Er ergibt sich mit einem Faktor ϑ für den Relaxationseffekt, der von den Wechselwirkungen zwischen den Ladungsträgern hervorgerufen wird, und einem Summanden s für den elektrophoretischen Effekt, der auf der Reibung der Ionen im Medium beruht, zu

$$A = \vartheta \cdot \Lambda^0 + s \;. \tag{6}$$

Versuch und Auswertung

Zur Leitfähigkeitsmessung wurde zuerst die Apparatekonstante C der Versuchsapparatur mit einem Elektrolyten bekannter Leitfähigkeit, hier eine 0,01 molare Kaliumchloridlösung, bestimmt:

$$C = R(\mathrm{KCl}) \cdot \kappa(\mathrm{KCl}) = 15 \cdot \Omega \cdot 0{,}01288\ \mathrm{S \cdot cm^{-1}} = \underline{\underline{0{,}1932\ \mathrm{cm^{-1}}}}\ .$$

Die Eigenleitfähigkeit des Wassers, die jeweils von den ermittelten Elektrolytlösungsleitfähigkeiten subtrahiert wurde, ergab sich zu

$$\kappa(\mathrm{H_2O}) = \frac{C}{R(\mathrm{H_2O})} = \frac{0{,}1932\ \mathrm{cm^{-1}}}{100000\ \Omega} = \underline{\underline{1{,}93 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{S \cdot cm^{-1}}}}\ .$$

Anschließend wurde bei einer Versuchstemperatur von 25 °C jeweils die Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung (Kaliumnitrat) einer Verdünnungsreihe bestimmt und gemäß (5) gegen $(c / c^{\ominus})^{-2}$ aufgetragen. Aus der Steigung einer Ausgleichsgeraden wurde der Faktor $A_{\mathrm{exp.}}$ und aus dem Achsenabschnitt die Äquivalentleitfähigkeit für unendliche Verdünnung Λ^0 ermittelt:

$$A_{\mathrm{exp.}} = 98{,}46\ \mathrm{S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}}\ ,\ \Lambda^0 = 138{,}8\ \mathrm{S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}}\ .$$

Gemäß (5) kann $A_{\mathrm{theor.}}$ berechnet werden:

$$A_{\mathrm{theor.}} = 0{,}23 \cdot 138{,}8\ \mathrm{S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}} + 60{,}65\ \mathrm{S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}} = \underline{\underline{92{,}57\ \mathrm{S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}}}}\ .$$

Wie ersichtlich, stimmen die Werte gut überein, die Abweichung des gemessenen vom berechneten Wert beträgt nur 1,15 %. Mittels $A_{\mathrm{theor.}}$ wurden alle Λ-Werte berechnet und ebenfalls gegen $(c / c^{\ominus})^{-2}$ aufgetragen. Alle relevanten Daten und Diagramme befinden sich im Anhang.

Werte

$\frac{c}{\mathrm{mol \cdot L^{-1}}}$	$\sqrt{\frac{c}{c^{\ominus}}}$	$\frac{R}{\Omega}$	$\frac{\kappa_{\mathrm{gesamt}}}{\mathrm{S \cdot cm^{-1}}}$	$\frac{\kappa_{\mathrm{gesamt}} - \kappa_{\mathrm{H_2O}}}{\mathrm{S \cdot cm^{-1}}}$	$\frac{\Lambda_{\mathrm{gemessen}}}{\mathrm{S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}}}$	$\frac{\Lambda_{\mathrm{berechnet}}}{\mathrm{S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}}}$
0,1000	$31{,}623 \cdot 10^{-2}$	16,2	$1{,}1926 \cdot 10^{-2}$	$1{,}1924 \cdot 10^{-2}$	119,24	109,53
0,0500	$22{,}361 \cdot 10^{-2}$	31,4	$6{,}1529 \cdot 10^{-3}$	$6{,}1510 \cdot 10^{-3}$	123,02	118,10
0,0250	$15{,}811 \cdot 10^{-2}$	61,0	$3{,}1672 \cdot 10^{-3}$	$3{,}1653 \cdot 10^{-3}$	126,61	124,16
0,0125	$11{,}180 \cdot 10^{-2}$	120,0	$1{,}6100 \cdot 10^{-3}$	$1{,}6081 \cdot 10^{-3}$	128,65	128,45
$6{,}25 \cdot 10^{-3}$	$7{,}906 \cdot 10^{-2}$	235,0	$8{,}221 \cdot 10^{-4}$	$8{,}202 \cdot 10^{-4}$	131,23	131,48
$3{,}125 \cdot 10^{-3}$	$5{,}590 \cdot 10^{-2}$	461,6	$4{,}185 \cdot 10^{-4}$	$4{,}166 \cdot 10^{-4}$	133,30	133,63
$1{,}563 \cdot 10^{-3}$	$3{,}953 \cdot 10^{-2}$	910,0	$2{,}123 \cdot 10^{-4}$	$2{,}164 \cdot 10^{-4}$	134,59	135,14
$7{,}81 \cdot 10^{-4}$	$2{,}795 \cdot 10^{-2}$	1790	$1{,}079 \cdot 10^{-4}$	$1{,}060 \cdot 10^{-4}$	135,72	136,21
$3{,}91 \cdot 10^{-4}$	$1{,}977 \cdot 10^{-2}$	3490	$5{,}54 \cdot 10^{-5}$	$5{,}35 \cdot 10^{-4}$	137,18	136,97