

# LF - Leitfähigkeit / Überführung

Verfasser: Matthias Ernst, Tobias Schabel  
Gruppe: A – 11  
Betreuer: G. Heusel  
Datum: 18.11.2005

## Aufgabenstellung

- 1) Es sind die Leitfähigkeiten von zwei unbekanntem Elektrolyten in Abhängigkeit von der Konzentration zu messen und daraus die Äquivalentleitfähigkeit zu bestimmen. Es soll festgestellt werden welcher der beiden Elektrolyte der stärkere ist. Außerdem sind die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung sowie die Konstanten des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes bzw. Des Quadratwurzelgesetzes von Kohlrausch zu bestimmen.
- 2) Es ist eine Leitfähigkeitstiteration eines Gemisches einer starken und einer schwachen Säure durchzuführen. Die ausgegebene Menge von starker und schwacher Säure ist zu bestimmen.
- 3) Es sollen die Überführungszahlen von  $H^+$  und  $SO_4^{2-}$  in  $0,05\text{ N H}_2\text{SO}_4$  bestimmt werden.

## Versuchaufbau und Versuchsdurchführung

Abb. 1 Leitfähigkeit (1 und 2)

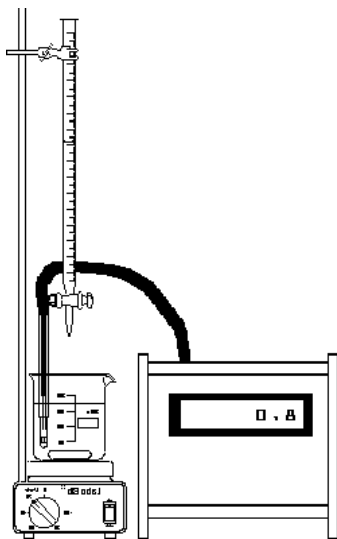
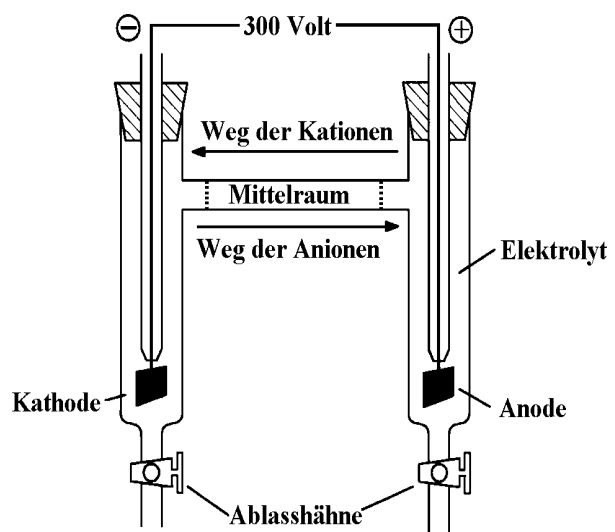
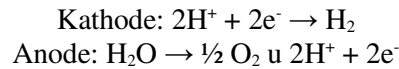


Abb. 2 Überführung (3)



- 1) Für jeden der beiden unbekanntem Elektrolyten werden 2 Konzentrationsreihen angesetzt. Zu 50 ml bzw. 250ml bidestilliertem Wasser wird mit einer Burette die 0,1n Elektrolytlösung in Mengen von 0,5ml, 0,5ml, 1ml, 3ml, 5ml, 10ml zugegeben. Nach jeder Zugabe wird umgerührt und die Leitfähigkeit gemessen. Für beide Elektrolyte wird die Konzentration gegen die Äquivalenzleitfähigkeit  $\Lambda_c$  in einem Diagramm aufgetragen. In zwei weiteren Diagrammen werden die Äquivalenzleitfähigkeit  $\Lambda_c$  gegen  $\sqrt{c}$  und  $1/\Lambda_c$  gegen  $c \cdot \Lambda_c$  aufgetragen. Daraus wird bestimmt welches der schwache und welches der starke Elektrolyt ist. Außerdem ist diesen Diagrammen noch die Konstante a des Kohlrauschen Quadratwurzelgesetzes, die Gleichgewichtskonstante k und die Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda_0$  bei unendlicher Verdünnung zu entnehmen.
- 2) Das ausgegebene Gemisch wird mit 0,1n NaOH titriert. Nach jeder Zugabe wird um gerührt und die Leitfähigkeit gemessen. Die Leitfähigkeit wird dann in einem Diagramm über die zugegebene Menge an Natronlauge aufgetragen. Die Äquivalenzpunkte werden durch Extrapolation bestimmt. Insgesamt werden 25 ml des Gemisches titriert.

- 3) Die Messzelle, in der die Elektrolyse ausgeführt wird, ist in Abbildung 2 dargestellt. Anoden- und Kathodenraum sind durch die Fritten vom Mittelraum abgetrennt, damit keine Durchmischung der Lösungen stattfinden kann. In den Kathoden- und den Anodenraum tauchen Platinelektroden ein, an denen Oxidations- bzw. Reduktionsvorgänge stattfinden.



Die Zelle wird mit 0,05N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefüllt und ein Strom von 30 mA angelegt. Nach 2 Stunden wird der Strom abgeschaltet, Inhalt von Anoden- und Kathodenraum entleert und in einen Messzylinder gegeben. Proben beider Lösungen werden mit NaOH titriert. Aus den erhaltenen Werten wird die Konzentrationsänderung im Kathoden- und Anodenraum berechnet. Daraus werden die Überföhrungszahlen H<sup>+</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen bestimmt. Man kontrolliert die erhaltene Ergebnisse über die Beziehung n<sub>+</sub> + n<sub>-</sub> = 1.

## Formeln

$$\Lambda_c = \frac{\kappa}{c}$$

Schwache Elektrolyte

Es gilt das MWG für das Gleichgewicht zwischen Ionen und undissoziierten Molekülen.

Ostwald'sches Verdünnungsgesetz

$$K' = \frac{\Lambda_c^2 \cdot c}{\Lambda_0 \cdot (\Lambda_0 - \Lambda_c)}$$

$\kappa$  = spezifische Leitfähigkeit

$K'$  = die Gleichgewichtskonst. der Dissoziation des Elektrolyten

$c$  = die Äquivalentkonzentration des Elektrolyten in val/l

$\Lambda_0$  = Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung

$\Lambda_c$  = Äquivalentleitfähigkeit bei der Konzentration

Daraus folgt:

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

Bei schwachen Elektrolyten erhält man durch auftragen von  $1/\Lambda_c$  gegen  $c \cdot \Lambda_c$  eine Gerade.

Starke Elektrolyten

Bei starken Elektrolyten von einem nahezu vollständigen Zerfall in die Ionen rechnen. Aber gegenseitige elektrostatische Wechselwirkungen behindern die hohe Beweglichkeit (die Leitfähigkeit ist von der Konz. abhängig).

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

$a$  = Steigung der Geraden im Diagramm

Übertragene Ladung

$$Q = I \cdot t$$

$Q$  = geflossene Ladung

$I$  = Stromstärke

$t$  = Zeit der Elektrolyse

molare Mengenänderung  $\Delta N_A$  bzw.  $\Delta N_K$  von  $H_2SO_4$  im Anoden- bzw. Kathodenraum

$$\Delta N_A = \frac{n_{-i} Q}{F} \quad \text{bzw.} \quad \Delta N_K = \frac{-n_{-i} Q}{F}$$

F = Faradaykonstante 96485 C/mol

$\Delta N_{A/K}$  = Mengenänderung im Anoden- Kathodenraum

+n/-n : Überführungszahlen im Anoden Kathodenraum

### Auswertung:

Beispielrechnung zur Konzentration:

Konzentration der reinen Elektrolytlösung: 0,1 val/l , 0,5 ml enthalten 0,00005 val Äquivalentteilchen

Damit gilt für die erste Elektrolytzugabe:

$$c = \frac{0,00005 \text{ val}}{0,2505 \text{ l}} = 0,0001996 \frac{\text{val}}{\text{l}} \approx 2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{val}}{\text{l}}$$

Messergebnisse Elektrolyt 1

250ml bidest. Wasser

$V_{\text{Lösung}} [ml]$	$c_{\text{Lösung}} [\text{val/l}]$	$\kappa_a [\mu S/cm]$	$\kappa_a - \kappa_{\text{Wasser}} [\mu S/cm]$	$\Lambda_c [S \cdot cm^2/val]$	$\sqrt{c} \text{ mol/l}$	$c^* \Lambda_c [S \cdot cm^2/l]$	$1/\Lambda_c [val / S \cdot cm^2]$
250	0	1.2	0				
250.5	$2 \cdot 10^{-4}$	18.8	17.6	88.0	0.0141	0.0176	0.0114
251	$3.98 \cdot 10^{-4}$	29.1	27.9	70.1	0.0199	0.0279	0.0143
252	$7.94 \cdot 10^{-4}$	44.0	42.8	53.9	0.0282	0.0428	0.0186
255	$1.96 \cdot 10^{-3}$	74.3	73.1	37.3	0.0443	0.0731	0.0268
260	$3.85 \cdot 10^{-3}$	107.4	106.2	27.6	0.0620	0.1063	0.0362
270	$7.41 \cdot 10^{-3}$	153.2	152.0	20.5	0.0861	0.1519	0.0488

50ml bidest. Wasser

$V_{\text{Lösung}} [ml]$	$c_{\text{Lösung}} [\text{val/l}]$	$\kappa_a [\mu S/cm]$	$\kappa_a - \kappa_{\text{Wasser}} [\mu S/cm]$	$\Lambda_c [S \cdot cm^2/val]$	$\sqrt{c} \text{ mol/l}$	$c^* \Lambda_c [S \cdot cm^2/l]$	$1/\Lambda_c [val / S \cdot cm^2]$
50.0	0	1,8	0				
50.5	$9.9 \cdot 10^{-4}$	47.0	45.2	45.7	0.0315	0.0452	0.0218
51.0	$1.96 \cdot 10^{-3}$	71.7	69.9	35.7	0.0443	0.0700	0.0280
52.0	$3.85 \cdot 10^{-3}$	104.8	103.0	26.8	0.0620	0.1032	0.0373
55.0	$9.09 \cdot 10^{-3}$	168.8	167.0	18.4	0.0953	0.1673	0.0543
60.0	$1.67 \cdot 10^{-2}$	231.5	229.7	13.8	0.1291	0.2305	0.0724
70.0	$2.86 \cdot 10^{-2}$	308.0	306.2	10.7	0.1690	0.3060	0.0934

Wert aus dem Diagramm abgelesen

$$1/\Lambda_0 \text{ 250 ml} = 1/0,0066 \quad \Lambda_0 = 151,5 \text{ S cm}^2/\text{val}$$

$$1/\Lambda_0 \text{ 50 ml} = 1/0,0089 \quad \Lambda_0 = 112,4 \text{ S cm}^2/\text{val}$$

$$\kappa \text{ 250ml} = 0,2783 \text{ mol/l} = 1 / (\kappa \Lambda_0^2) \quad \kappa = 1 / (0,2783 * 151,5^2) = 0,157 \quad 1/\text{cm S}^2$$

$$\kappa \text{ 50ml} = 0,2753 \text{ mol/l} = 1 / (\kappa \Lambda_0^2) \quad \kappa = 1 / (0,2753 * 112,4^2) = 0,288 \quad 1/\text{cm S}^2$$

Messergebnisse Elektrolyt 2

250ml bidest. Wasser

$V_{\text{Lösung}} [ml]$	$c_{\text{Lösung}} [val/l]$	$\kappa_a [\mu S/cm]$	$\kappa_a - \kappa_{\text{Wasser}} [\mu S/cm]$	$\Lambda_c [S \cdot cm^2/val]$	$\sqrt{c} \text{ mol/l}$	$c^* \Lambda_c [S \cdot cm^2/l]$	$1/\Lambda_c [val / S \cdot cm^2]$
250	0	1.3	0				
250.5	$2 \cdot 10^{-4}$	16.4	15.1	75.5	0.0141	0.0151	0.0132
251	$3.98 \cdot 10^{-4}$	31.8	30.5	76.6	0.0199	0.0305	0.0130
252	$7.94 \cdot 10^{-4}$	61.5	60.2	75.8	0.0282	0.0602	0.0132
255	$1.96 \cdot 10^{-3}$	148.3	147.0	75	0.0443	0.147	0.0133
260	$3.85 \cdot 10^{-3}$	286.0	284.7	73.9	0.0620	0.2845	0.0135
270	$7.41 \cdot 10^{-3}$	541.0	539.7	72.8	0.0861	0.5394	0.0137

50ml bidest. Wasser

$V_{\text{Lösung}} [ml]$	$c_{\text{Lösung}} [val/l]$	$\kappa_a [\mu S/cm]$	$\kappa_a - \kappa_{\text{Wasser}} [\mu S/cm]$	$\Lambda_c [S \cdot cm^2/val]$	$\sqrt{c} \text{ mol/l}$	$c^* \Lambda_c [S \cdot cm^2/l]$	$1/\Lambda_c [val / S \cdot cm^2]$
50.0	0	1.2	0				
50.5	$9.9 \cdot 10^{-4}$	73.9	72.7	73.4	0.0315	0.0727	0.0136
51.0	$1.96 \cdot 10^{-3}$	151.0	149.8	76.4	0.0443	0.1497	0.0131
52.0	$3.85 \cdot 10^{-3}$	288.0	286.8	74.5	0.0620	0.2868	0.0134
55.0	$9.09 \cdot 10^{-3}$	666.0	664.8	73.1	0.0953	0.6645	0.0137
60.0	$1.67 \cdot 10^{-2}$	1187	1185.8	71.0	0.1291	1.1857	0.0141
69.5	$2.81 \cdot 10^{-2}$	1943	1941.8	69.1	0.1690	1.9417	0.0145

$$\Lambda_0 \text{ 250 ml} = 77,813 \text{ S cm}^2/\text{val}$$

$$\Lambda_0 \text{ 50 ml} = 77,944 \text{ S cm}^2/\text{val}$$

$$a = -43,132 \text{ S cm}^2/\text{val}$$

2) Konduktometrie

Zugabe [ml]	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>1</b>	<b>1,5</b>	<b>2</b>	<b>2,5</b>	<b>3</b>
Leitf. MS/cm	<b>4,03</b>	<b>3,40</b>	<b>2,82</b>	<b>2,32</b>	<b>1,75</b>	<b>1,323</b>	<b>1,168</b>
Zugabe [ml]	<b>3,5</b>	<b>4</b>	<b>4,5</b>	<b>5</b>	<b>5,5</b>	<b>6</b>	<b>6,5</b>
Leitf. MS/cm	<b>1,243</b>	<b>1,339</b>	<b>1,443</b>	<b>1,61</b>	<b>1,903</b>	<b>2,22</b>	<b>2,48</b>
Zugabe [ml]	<b>7</b>	<b>7,5</b>	<b>8</b>	<b>8,5</b>	<b>9</b>	<b>9,5</b>	
Leitf. MS/cm	<b>2,77</b>	<b>3,05</b>	<b>3,29</b>	<b>3,65</b>	<b>3,80</b>	<b>4,03</b>	

Aus dem Schaubild sind die Äquivalenzpunkte zu entnehmen:

$$\text{ÄP1: } V = 2.60 \text{ ml}$$

$$\text{ÄP2: } V = 2,16 \text{ ml}$$

Berechnung der Stoffmengen:

$$n_{HCl} = c \cdot V = 0,1 \frac{\text{mol}}{l} \cdot 2,6 \cdot 10^{-3} l \cdot 4 = 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{HAc} = c \cdot V = 0,1 \frac{\text{mol}}{l} \cdot 2,16 \cdot 10^{-3} l \cdot 4 = 8,64 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

### 3) Berechnung der Überföhrungszahl

Vor der Elektrolyse wurde die 0,05n Schwefelsäure gegen Natronlauge titriert um ihren Faktor zu ermitteln es wurden 10ml NaOH benötigt um 10ml der Lösung zu neutralisieren. Der Faktor ist genau 1.

Kathodenraum:

Es befinden sich 61ml Schwefelsäure im Kathodenraum.

$$n = c \cdot V = 0,05 \text{ mol/l} \cdot 61 \text{ ml} = 3,05 \text{ mmol}$$

Anodenraum

Es befinden sich 64ml Schwefelsäure im Anodenraum

$$n = c \cdot V = 0,05 \text{ mol/l} \cdot 64 \text{ ml} = 3,2 \text{ mmol}$$

Konzentrationen nach der Elektrolyse

Kathodenraum: Es wurden 28,5 ml NaOH benötigt um die Lösung zu neutralisieren

$$n = c \cdot V = 0,05 \text{ mol/l} \cdot 28,5 \text{ ml} = 1,425 \text{ mmol}$$

Es befinden sich 1,425 mmol H<sup>+</sup> -Ionen in 25ml Lösung

In 61ml Lösung befinden sich 3,477 mmol H<sup>+</sup> Ionen

Anodenraum: Es wurden 20,9 ml NaOH benötigt um die Lösung zu neutralisieren

$$n = c \cdot V = 0,05 \text{ mol/l} \cdot 20,9 \text{ ml} = 1,045 \text{ mmol}$$

Es befinden sich 1,045 mmol H<sup>+</sup> -Ionen in 25ml Lösung

In 64ml Lösung befinden sich 2,675 mmol H<sup>+</sup> Ionen

Daraus kann man dann die Änderung der Teilchenzahl berechnen:

$$\Delta N = n(\text{nachher}) - n(\text{vorher})$$

$$\Delta N_K = 3,05 \text{ mmol} - 3,477 \text{ mmol} = -0,427 \text{ mmol}$$

$$\Delta N_A = 3,2 \text{ mmol} - 2,675 \text{ mmol} = 0,525 \text{ mmol}$$

Berechnung der Überföhrungszahl

$$Q = I \cdot t = 30\text{mA} \cdot 7290\text{s} = 218,7 \text{ C (As)}$$

$$\Delta N_A = \frac{n_- \cdot Q}{F} \quad n_- = \frac{\Delta N_A \cdot F}{Q} = \frac{0,525 \text{ mmol} \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}}{218,7 \text{ C}} = 0,232$$

Aus  $n_- + n_+ = 1$  ergibt sich aus voriger Rechnung somit  $n_+ = 1 - n_- = 0,768$

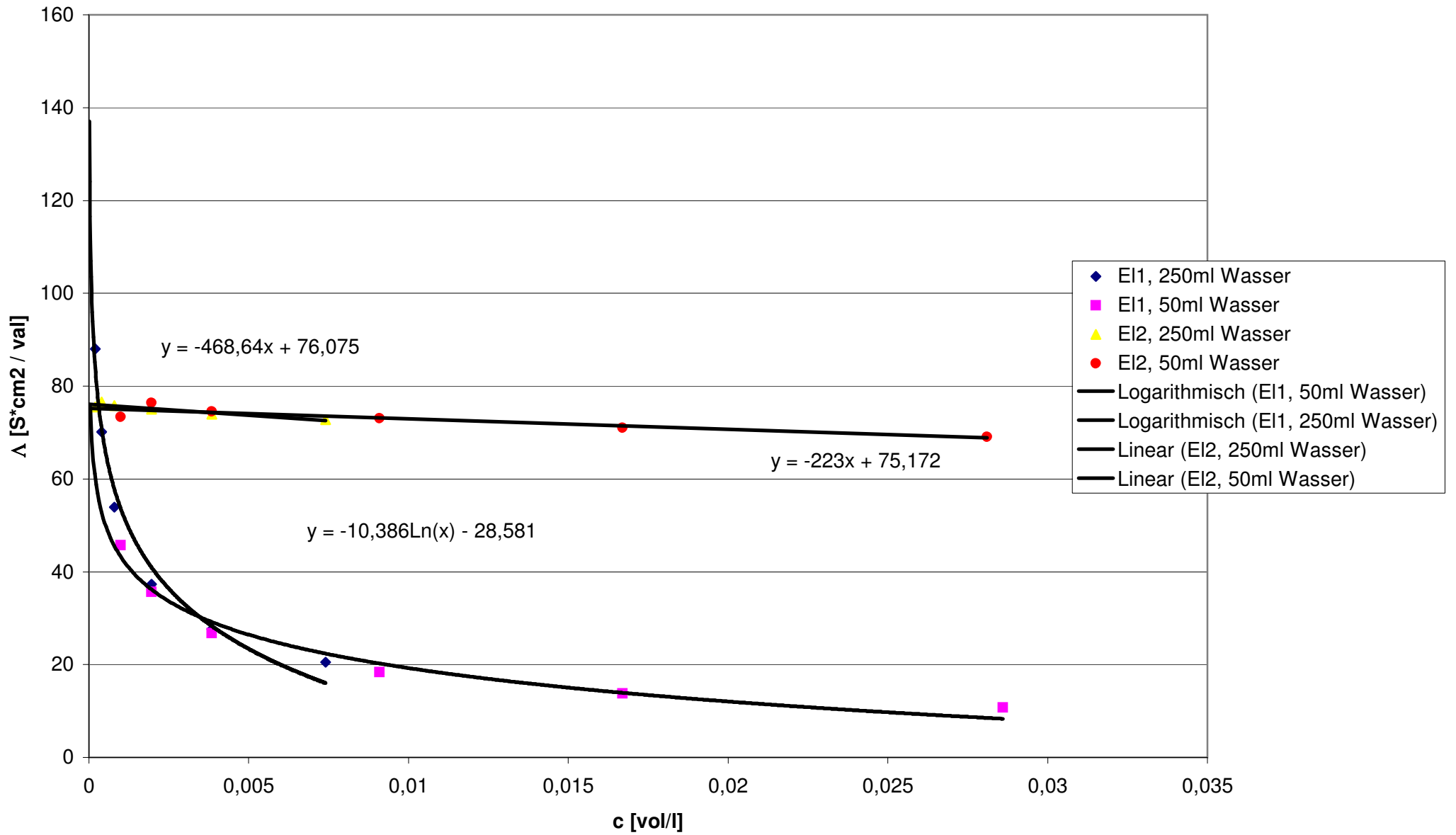
### Fehlerbetrachtung

Im Aufgabenteil 1 können Fehler durch ungenaue Füllung der Bechergläser auf 50 ml bzw. 250 ml, durch ungenaues Ablesen der Bürette und durch eine Ungenauigkeit des Leitfähigkeitsmessgeräts entstehen. Beim Auswerten der Diagramme treten Fehler auf, da durch die Punkte immer eine Ausgleichsgerade gelegt werden musste.

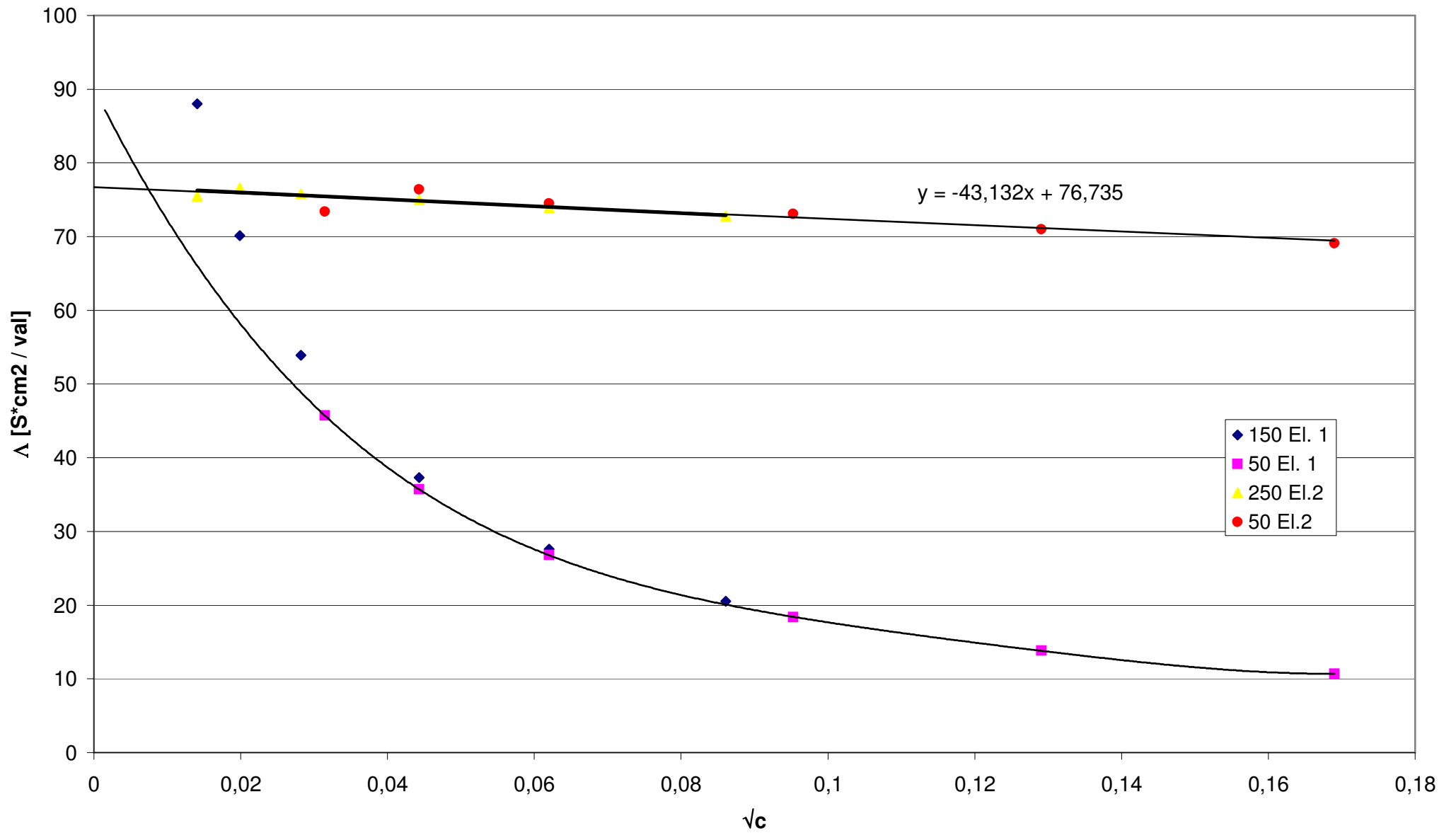
Bei der Konduktometrie können Fehler durch ungenaues Ablesen des Messgeräts, der Bürette und durch die graphische Auswertung aufgetreten sein..

Im 3ten Aufgabenteil können Fehler durch Schwankungen der mittleren Stromstärke während der Elektrolyse, falsches ablesen der Bürette und durch ungenaue Bestimmung des Neutralitätspunktes auftreten.

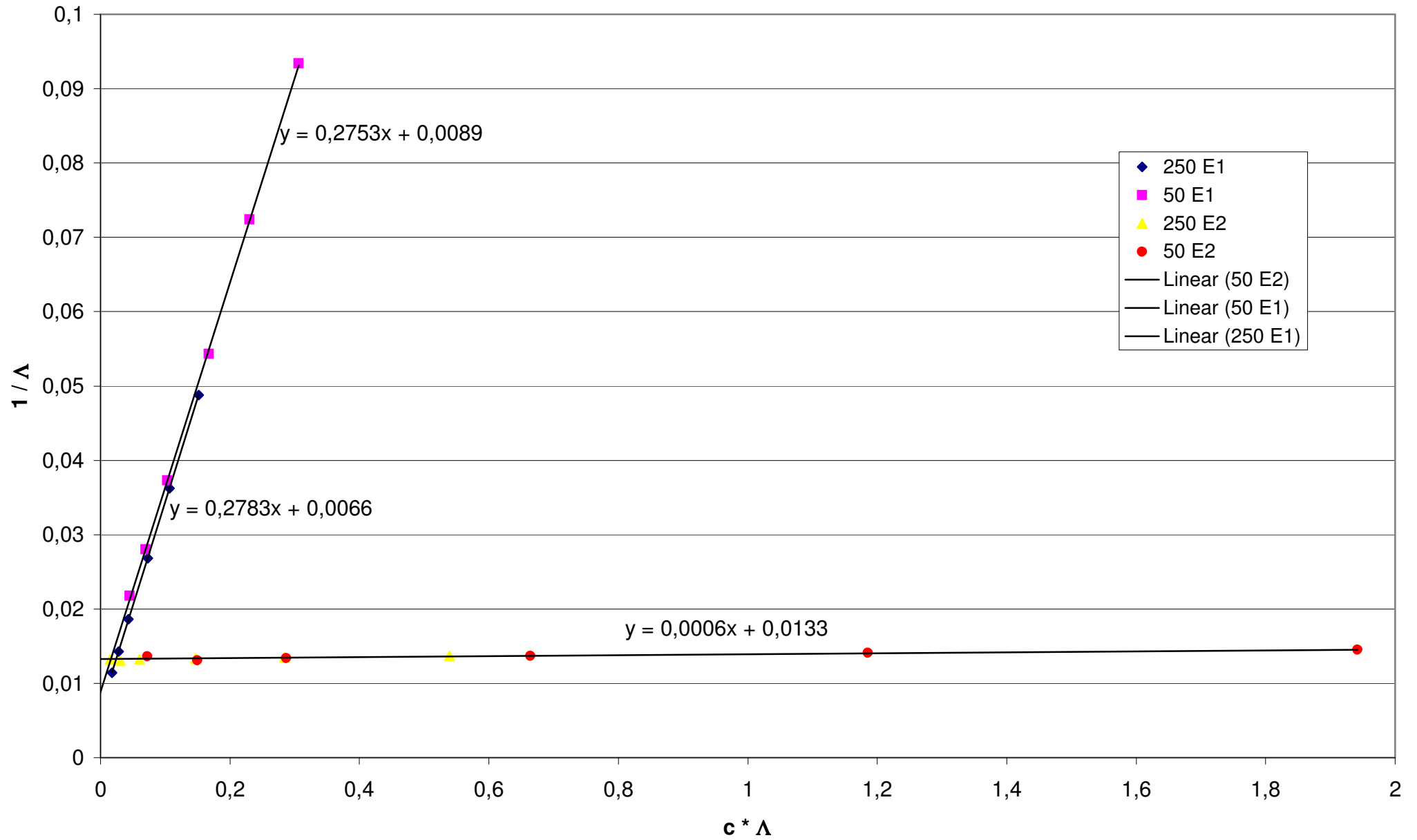
# Leitfähigkeit



# Auftragung nach Kohlrausch



# Auftragung nach Ostwald





# Leitfähigkeitstiteration

