

Elektrische Leitfähigkeit

A. Allgemeines

- Unter der **elektrischen Leitfähigkeit** versteht man die Fähigkeit eines Stoffes, den elektrischen Strom zu leiten. Die Ladungsträger hierbei können sein:
 - Elektronen: **Leiter 1. Art / Ordnung**
z.B. Metalle: Ag, Cu, Au, Al, ...
 - Ionen: **Leiter 2. Art / Ordnung**
 - flüssig: (wässrige) Lösungen, Schmelzen
 - fest: Ionenleiter

Elektrische Leitfähigkeit

B. Elektrolyte

- Ionisch aufgebaute Stoffe dissoziieren im Lösungsmittel (i.a. Wasser) in Ionen.

Beispiel:



- **Starke Elektrolyte:** vollständige Dissoziation
- NaCl, KCl, HNO₃, ...
- **Schwache Elektrolyte:** unvollständige Dissoziation
- Essigsäure HAc, ...

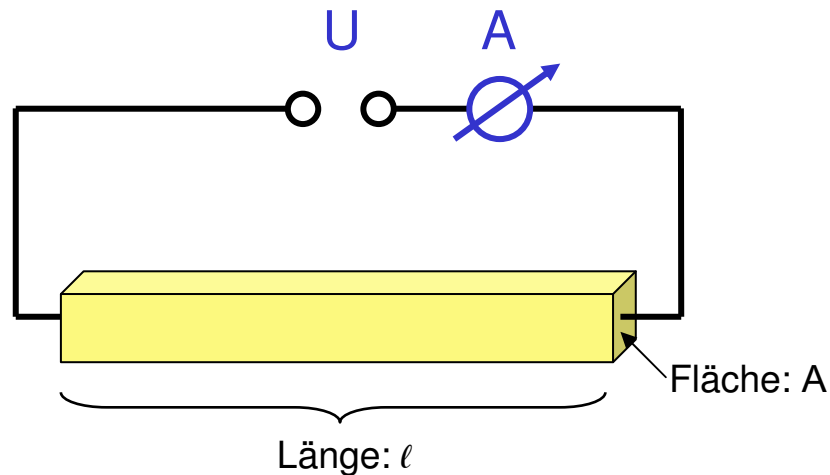
Elektrische Leitfähigkeit

C. Spezifische Leitfähigkeit

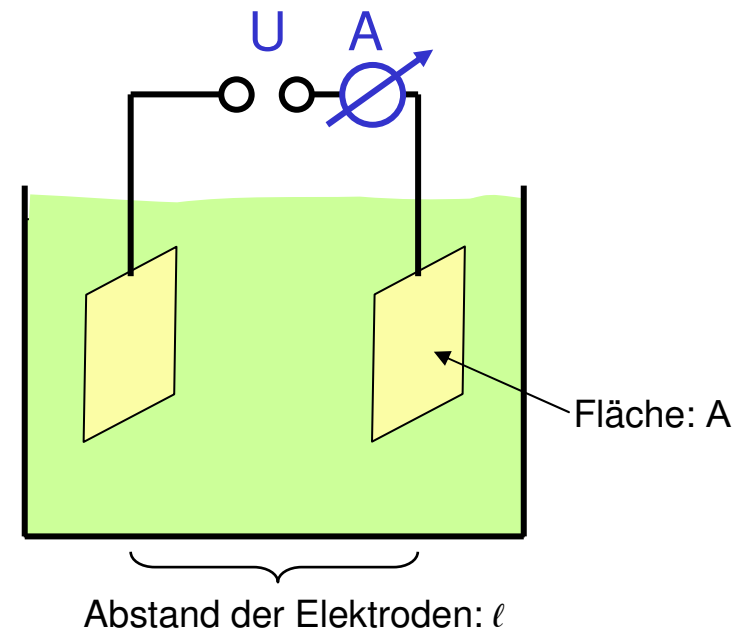
- Definitionen: Leitfähigkeit $L = 1/R$ Einheit: Ω^{-1}
R: Widerstand Einheit: Ω

Experimentelle Bestimmungen:

Festkörper (Metall)



Lösung



Elektrische Leitfähigkeit

Elektrische Widerstand: $R = f(\ell, A) = \rho \cdot (\ell / A)$

ρ : spezifischer Widerstand (Materialkonstante)

Elektrische Leitfähigkeit: $L = 1 / R = f(\ell, A)$ mit $L \sim A \sim 1 / \ell$

Lösungen: Zellkonstante: $k = \ell / A$

Spezifische Leitfähigkeit: $\kappa = L \cdot (\ell / A)$ Einheit: $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $\kappa = 1 / \rho$

➤ Praktische Durchführung der Messung

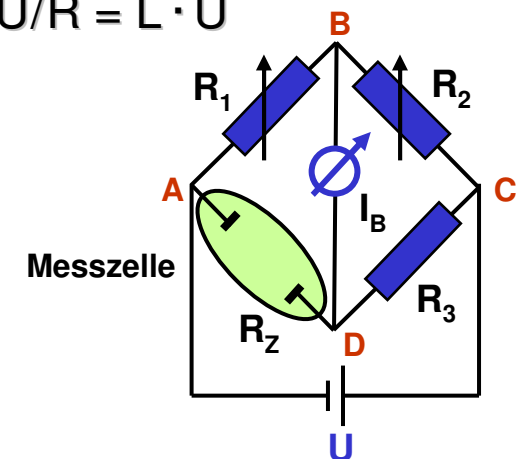
Ohm'sches Gesetz: $U = R \cdot I$ Hier $I = U / R = L \cdot U$

Wheatston'sche Brückenschaltung:

Messprinzip: Mit den Regelwiderständen R_1 und R_2 wird erreicht, dass $I_B = 0$ wird. Dann gilt für den Widerstand der Messzelle:

$$R_Z = R_3 \cdot (R_1 / R_2)$$

$$\text{Somit: } \kappa = 1 / \rho = 1 / R_Z \cdot (\ell / A) = k / R_Z$$



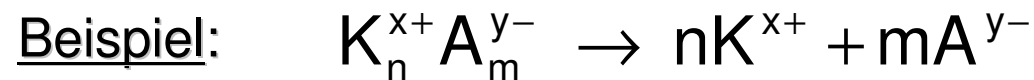
Elektrische Leitfähigkeit

- Messen der spezifischen Leitfähigkeit κ
 - Eichmessung:
 - Lösung mit bekanntem κ
 - Dadurch Bestimmung der Zellkonstanten k
 - Messung der unbekanntes Lösung in **derselben Messzelle**
- Definitionen und Gleichungen
 - Widerstand: $R = U/I$ mit $R = \rho \cdot \ell/A$ [Ω]
 - Spezifischer Widerstand: $\rho = R \cdot A/\ell$ [$\Omega \cdot \text{cm}$]
 - Spezifische Leitfähigkeit $\kappa = 1/\rho$ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]

Elektrische Leitfähigkeit

- Molare Leitfähigkeit: $\Lambda_m = \kappa / c$ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]
- Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = \kappa / C(\text{äq})$

$C(\text{äq})$: Äquivalentkonzentration



Molare Konzentration von $K_n A_m$: c

Kationenkonzentration: $c(\text{Kat}) = n \cdot c$

Anionenkonzentration: $c(\text{An}) = m \cdot c$

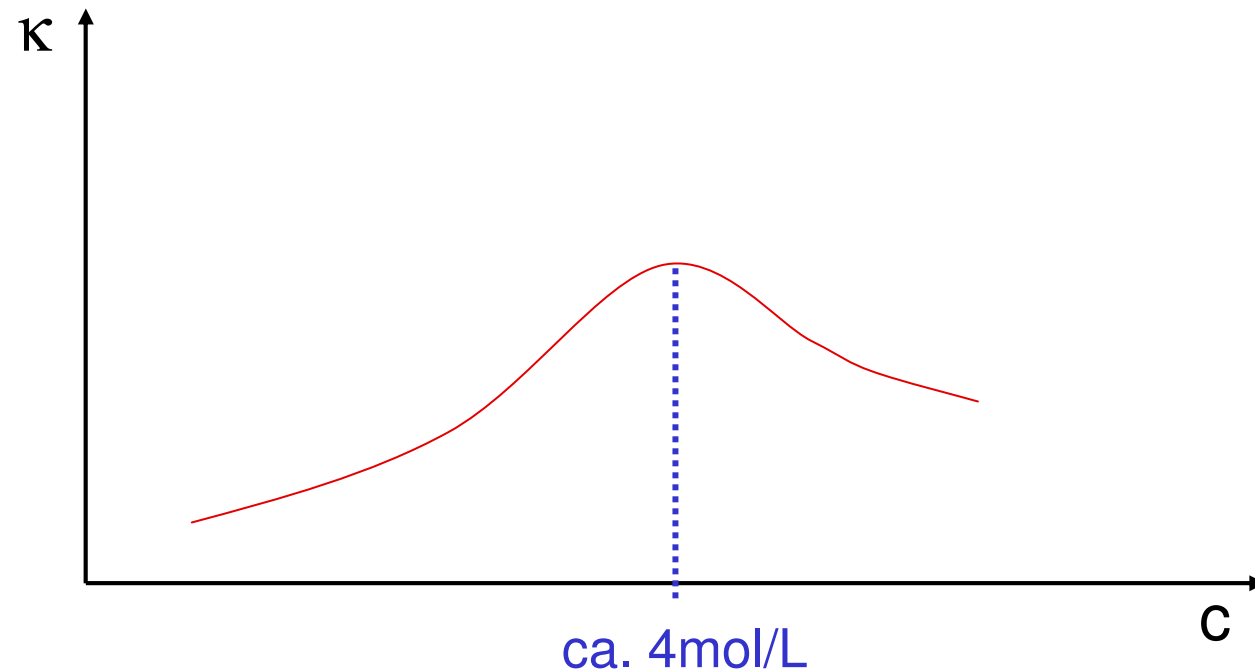
Elektrochemische Wertigkeit: $z_e = |x+| \cdot n = |y-| \cdot m$

Äquivalentkonzentration: $C(\text{äq}) = z_e \cdot c$

Elektrische Leitfähigkeit

C. Zusammenhänge

- Spezifische Leitfähigkeit $\kappa = f(c)$
- Für starke Elektrolyte (vollständige Dissoziation):



Elektrische Leitfähigkeit

- Für schwache Elektrolyte:
- Ostwald'sches Verdünnungsgesetz:

Dissoziationsgrad α :

$$\alpha = 1 / \sqrt{c} \quad \alpha = \frac{\text{dissoziierter Anteil}}{\text{Gesamtmenge}}$$

- Größte Leitfähigkeit bei verdünnten Lösungen.
- Bei sehr starken Verdünnungen muss die Eigenleitfähigkeit des Wassers berücksichtigt werden:

$$\kappa_{\text{(Salz)}} = \kappa_{\text{(Lösung)}} - \kappa_{\text{(Wasser)}}$$

Elektrische Leitfähigkeit

E. Äquivalentleitfähigkeit Λ

- $\Lambda = \kappa / C(\text{äq})$ Einheit von $C(\text{äq})$: [val/L]
(Def. von $C(\text{äq})$ s.o.)

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C(\text{äq})} \left[\frac{\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}{\text{val} \cdot \text{L}^{-1}} \right] = \frac{\kappa \cdot 1000}{C(\text{äq})} \left[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{val}^{-1} \right]$$

- $\Lambda = f(c)$

Beispiel:

$c(\text{äq})$	$\Lambda(\text{KCl})$	$\Lambda(\text{HAc})$
1	98,2	1,32
10^{-1}	111,9	4,6
10^{-3}	127,3	41,0
$\rightarrow 0$	130,1	349,5

Zunahme von Λ bei Verdünnung:

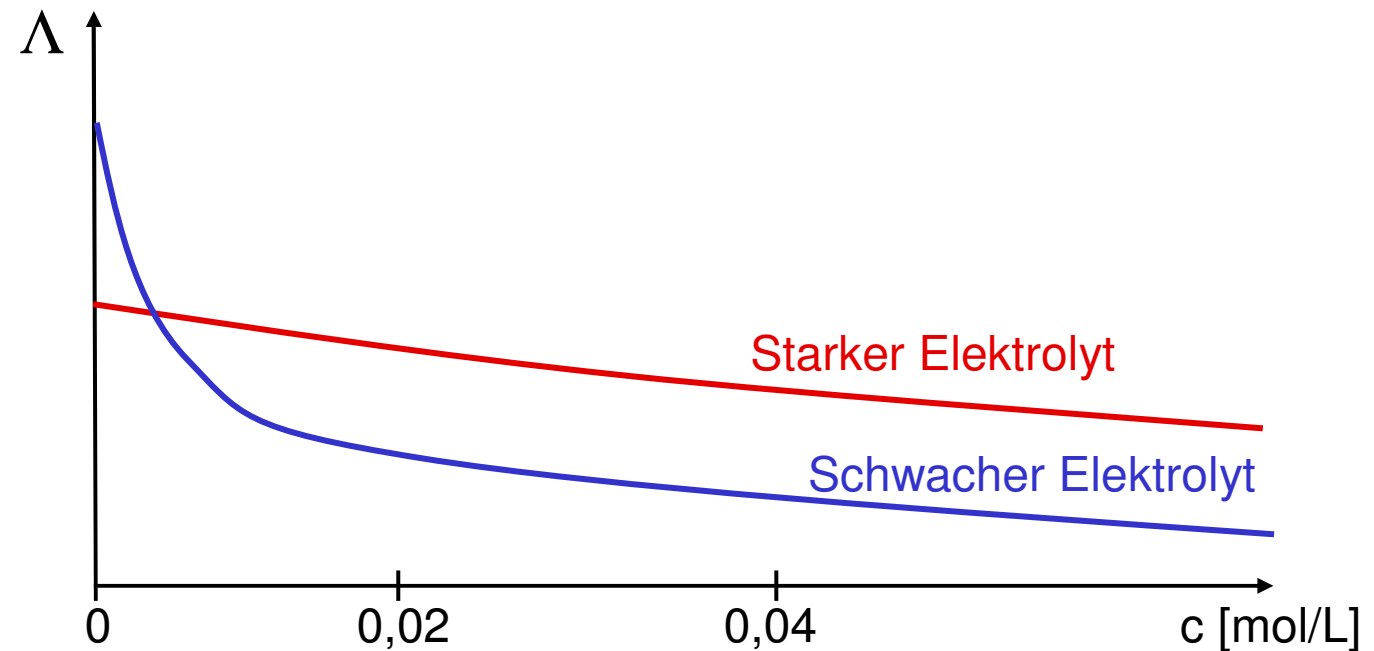
Begründung:

Geringere Behinderung der Ionen (KCl)

Stärkere Dissoziation (HAc)

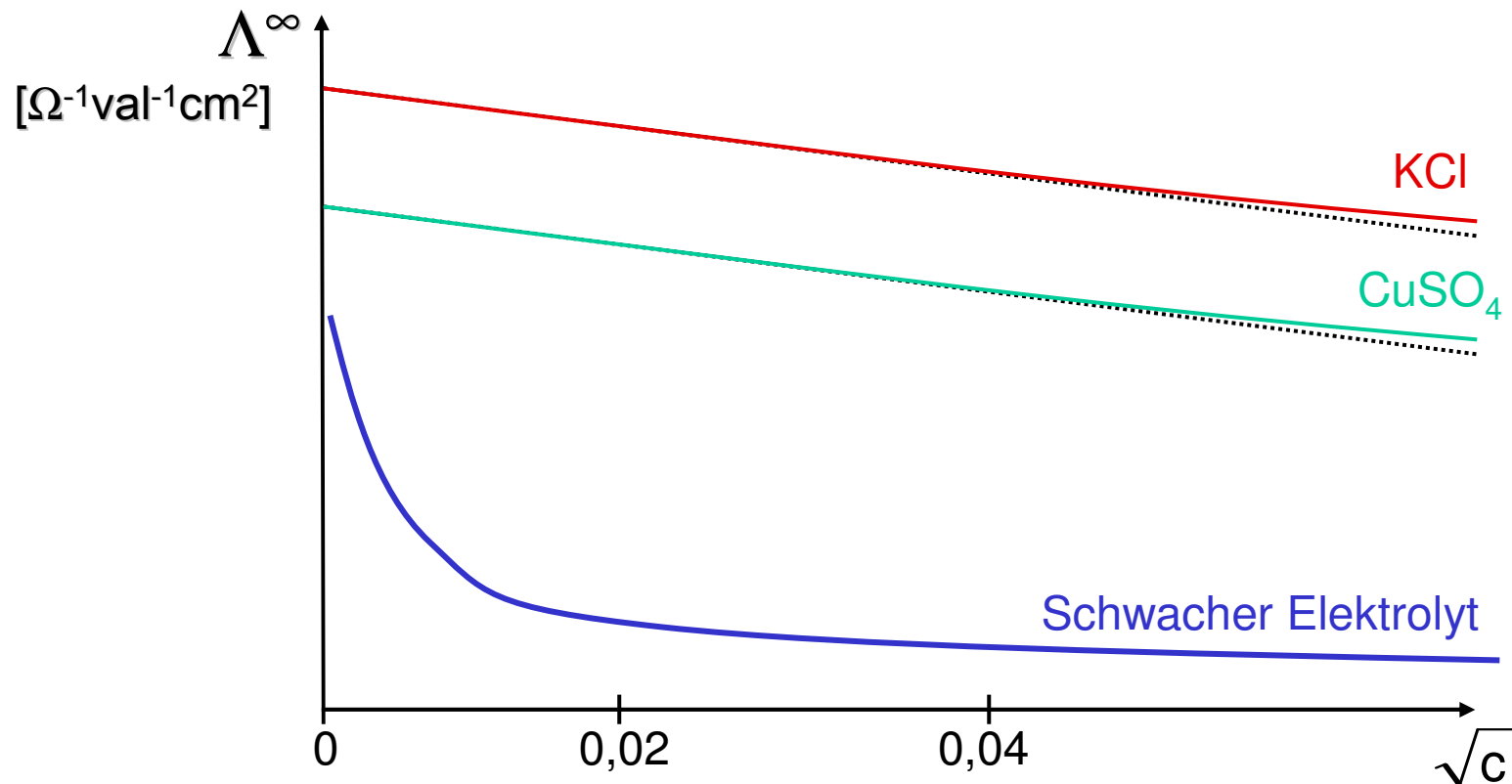
Elektrische Leitfähigkeit

- Äquivalentleitfähigkeit



Elektrische Leitfähigkeit

- Grenzwert für unendliche Verdünnung Λ^∞ :



Kohlrausch'sches Quadratwurzelgesetz:

$$\Lambda = \Lambda^\infty - k \cdot \sqrt{c}$$

Elektrische Leitfähigkeit

- Grenzwert für unendliche Verdünnung Λ^∞ :
 - Bestimmbar durch Extrapolation
nur ungenau bei schwachen Elektrolyten
 - Größenordnung der Werte:

Säuren:	380 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{val}^{-1}$
Basen:	222 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{val}^{-1}$
Salze:	100 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{val}^{-1}$

Elektrische Leitfähigkeit

- Berechnung von Λ^∞

Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung

Beobachtungen:

Λ^∞	K^+	Na^+	Li^+	
Cl^-	130,1	109,0	98,9	
NO_3^-	126,5	105,3	95,2	$\Delta (Cl^-/NO_3^-) \approx 3,7$
		$\Delta (K/Na) \approx 21,1$	$\Delta (Na/Li) \approx 10,1$	

Einzelne Ionen tragen immer in konstantem Maß zu Äquivalentleitfähigkeit bei:

$$\Lambda^\infty = \Lambda_+^\infty + \Lambda_-^\infty$$

Elektrische Leitfähigkeit

- Temperaturabhängigkeit von Λ

$$\Lambda = f(T)$$

°C	$\Lambda_{\text{KCl}}(1\text{n})$	$\Lambda_{\text{KCl}}(0,1\text{n})$	$\Lambda_{\text{KCl}}(0,01\text{n})$
0	65,4	71,5	77,6
10	83,2	93,3	102,0
20	102,1	116,7	127,8
30	121,7	141,2	155,2

Positiver Temperaturkoeffizient, vergleichbar Halbleiter.

Im Gegensatz zu Leitern 1. Art (Metalle).

Elektrische Leitfähigkeit

- Abhängigkeit von Λ von Teilchensorte, Größe, Ladung

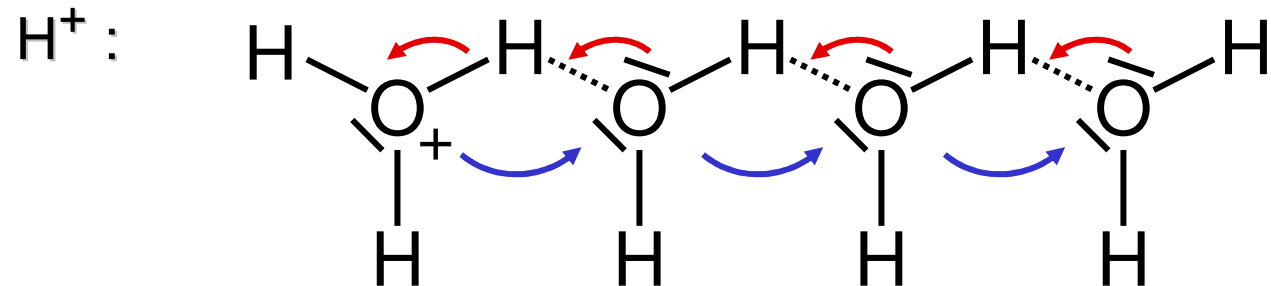
$\Lambda = f(\text{Teilchensorte, Größe, Ladung})$

	H^+	K^+	NH_4^+	Na^+	Ag^+
Λ_+^∞	349,8	73,5	73,4	50,1	61,9

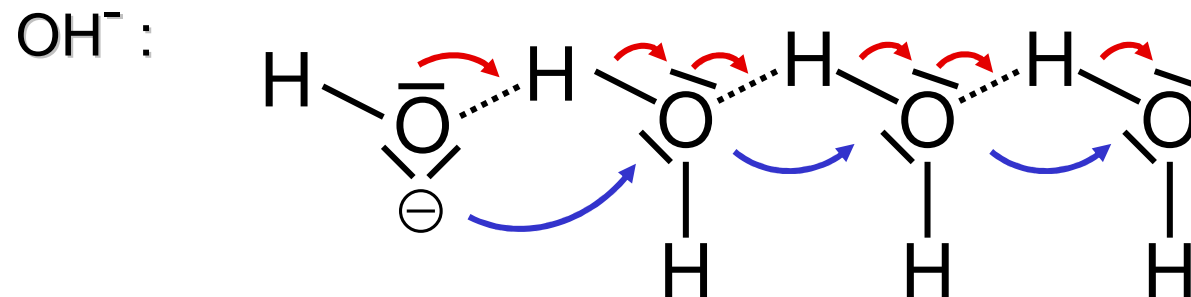
	OH^-	Cl^-	I^-	NO_3^-
Λ_-^∞	198	76,3	76,8	71,4

Elektrische Leitfähigkeit

- Leitfähigkeit von H^+ und OH^-



Es findet eine (sehr schnelle) Ladungsübertragung, jedoch kein (langsamer) Teilchentransport statt.



Auch hier nur Ladungsübertragung; Unterschied: H^+ ist leichter von H_3O^+ abspaltbar als von H_2O .

Elektrische Leitfähigkeit

E. Anwendungen von Leitfähigkeitsmessungen

- Bestimmung von Konzentrationen
- Bestimmung von Löslichkeitsprodukten schwerlöslicher Verbindungen
- Konduktometrische Titrationsen

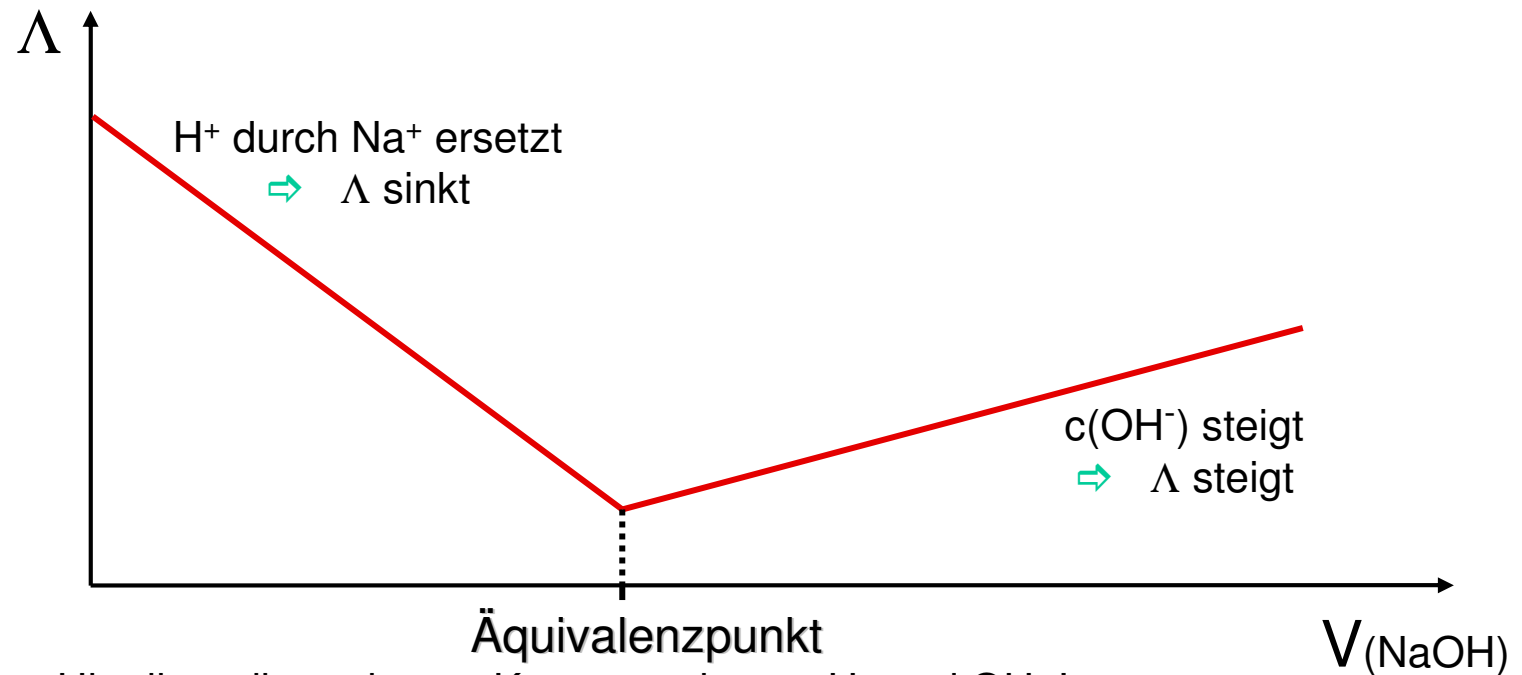
➤ Konduktometrie

- Beruht auf der Tatsache, dass die Leitfähigkeit von der Konzentration und der Teilchensorte abhängig ist.
- Vorteil: Leichtes Erkennen von Äquivalenzpunkten.

Elektrische Leitfähigkeit

➤ Titrationskurven

▪ Titration von Salzsäure mit Natronlauge

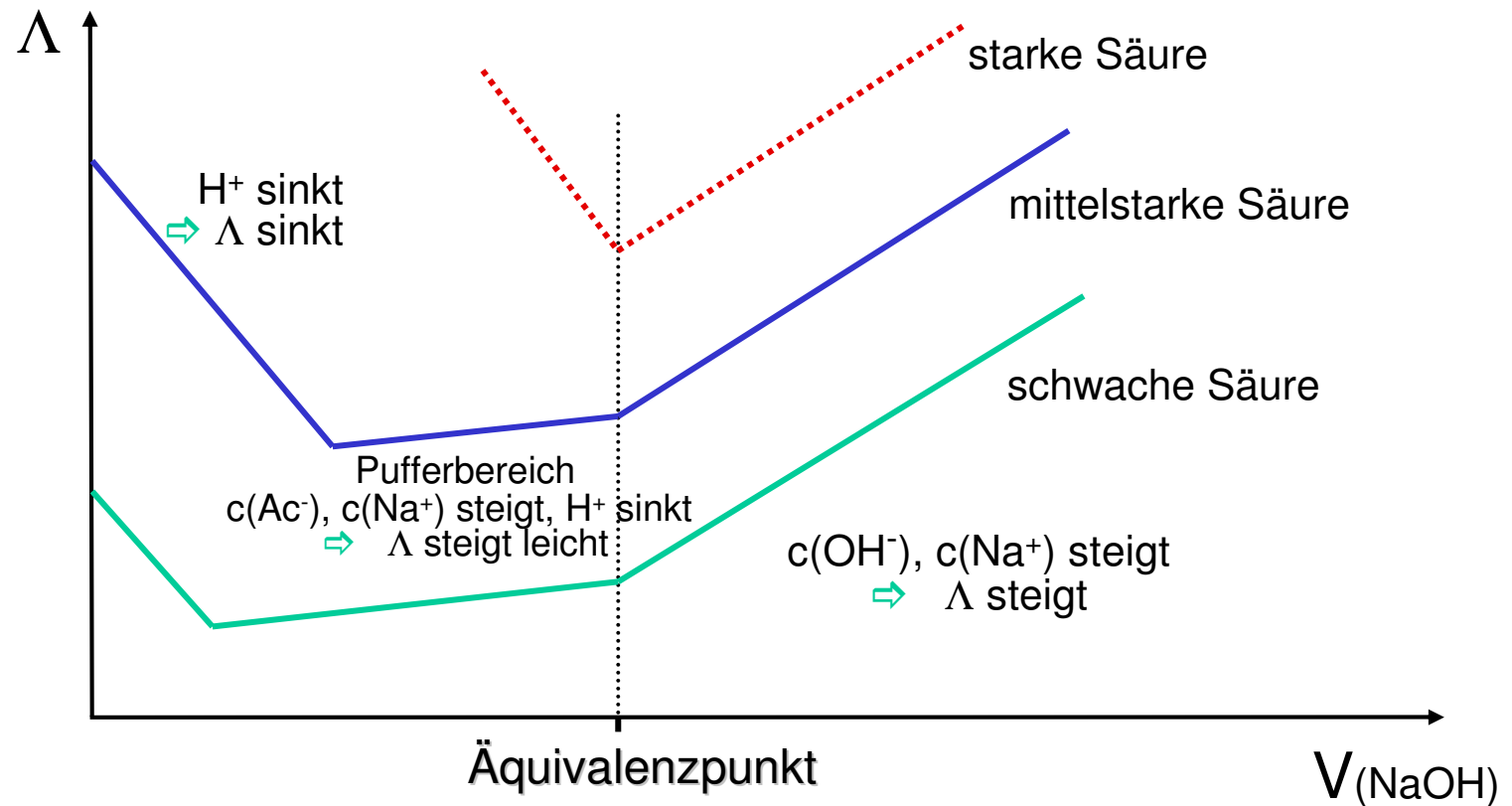


Hier liegt die geringste Konzentration an H^+ und OH^- Ionen vor.
Die Leitfähigkeit ist nur durch die anderen Ionen in der Lösung bestimmt.

Elektrische Leitfähigkeit

➤ Titrationskurven

- Schwache bzw. mittelstarke Säure mit Natronlauge



Elektrische Leitfähigkeit

➤ Titrationskurven

■ Fällungstitation

