

Versuch 7: Leitfähigkeitsmessung und Wheatstonesche Brückenschaltung

Physikalische Grundbegriffe

- **Leitfähigkeit, Widerstand**
- **Elektrolyse, Elektrolyt**
- **Faradaysche Gesetze**
- **Coulombsches Gesetz**

Messtechnische Grundlagen

- **Wheatstonesche Brücke**

Weiterführende Literatur

- W.Seibt, Physik f. Mediziner, 3.Aufl. p. 292-297
- W.Hellenthal, Physik für Mediziner und Biologen, 6.Aufl. p. 157, 169-171
- V.Harms, Physik für Mediziner und Pharmazeuten, 14 Aufl. p. 156-159, 125-126

Erläuterung der wichtigsten Physikalischen Begriffe

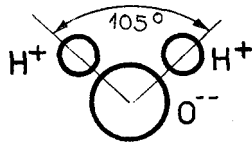
- **Leitfähigkeit von Elektrolyten**

Eine Vielzahl von chemischen Verbindungen besteht aus einem Ionengitter. Bringt man solche Stoffe in Wasser (oder andere geeignete Lösungsmittel), so erfolgt eine Aufspaltung der Verbindung in frei bewegliche Ionen. Dieser Vorgang heißt **elektrolytische Dissoziation**. Die zwischen den Ionen im Kristall wirksamen Kräfte sind elektrostatischer Natur, für die das **Coulombsche Gesetz** gilt:

$$\mathbf{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2}{a^2}$$

e_1 und e_2 sind die Ionenladungen verschiedenen Vorzeichens, a ist der Abstand der beiden Ionenmittelpunkte, ϵ_r ist die Dielektrizitätszahl (Definition s.Vers.8, Gl.8.8) des Mediums zwischen den Ionen. Für Wasser z.B. ist $\epsilon_r = 81$, für Vakuum ist $\epsilon_r = 1$ für Luft ist $\epsilon_r = 1,0006$.

Bringt man einen Kristall in Wasser, so werden die Dipolmoleküle des Wassers auf Grund ihrer Polarität von den Ionen des Kristalls in das Kristallgitter hineingezogen. Durch das geringe Volumen des Wassermoleküls wird dieser Vorgang noch begünstigt. Die Anziehungskräfte zwischen den Ionen werden nun durch das Dielektrikum Wasser gegenüber Vakuum um den Faktor $\epsilon_r = 81$ vermindert. Es genügen nun "Wärmestöße" von Wassermolekülen (thermische Molekularbewegung!), um das Gitter zu zerstören, d.h. der Kristall löst sich auf, die Ionen sind jetzt frei beweglich.

H₂O-Molekül

Die Ladungsschwerpunkte der H⁺ - und O⁻-Ionen fallen auf Grund der gewinkelten Anordnung nicht zusammen.

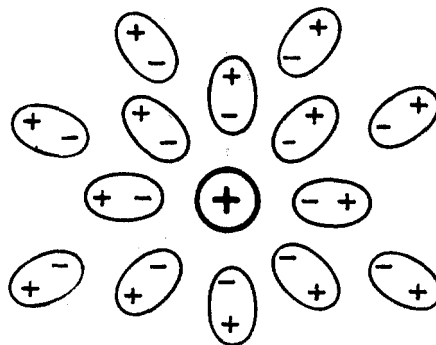


Symbol für Dipolmolekül

Flüssigkeiten, die durch Dissoziation entstandene Ionen enthalten, heißen **Elektrolyte**. In einem Elektrolyten kommt es zum Stromfluss, wenn man zwei Elektroden in diesen eintaucht und eine Spannung an die Elektroden legt. In dem so entstandenen elektrischen Feld wandern dann die im Elektrolyten vorhandenen Ionen beiderlei Vorzeichens jeweils zu den gegenpoligen Elektroden.

Es sei noch einmal betont, dass das Entstehen der Ionen bei der elektrolytischen Dissoziation nicht an das Vorhandensein eines elektrischen Feldes gebunden ist, sondern allein durch physikalisch-chemische Vorgänge beim Lösen bewirkt wird.

Da die Wassermoleküle Dipole sind, lagern sie sich an die Ionen an. Diesen Vorgang nennt man Hydratation. Mit dem Ion wandert dann gleichzeitig die an das Ion gebundene Hydrathülle durch den Elektrolyten.

Hydrathülle
eines Kations

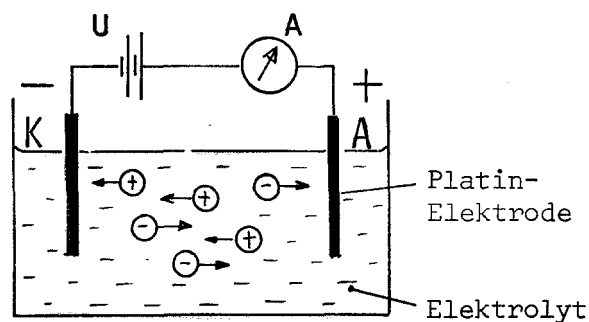
Es kommt zu Reibung zwischen der Hydrathülle und dem Lösungsmittel (Viskosität, Stokessches Reibungsgesetz, s. S. Versuch 1 / 26). Diese Reibungskräfte sind den durch das elektrische Feld hervorgerufenen "Antriebskräften" entgegengerichtet und steigen mit zunehmender Geschwindigkeit an. Sobald Reibungskräfte und elektrische Kräfte (die elektrische Kraft ist konstant!) betragsmäßig einander gleich sind, erfolgt keine weitere Zunahme der Geschwindigkeit mehr: Die Ionen bewegen sich gleichförmig unbeschleunigt.

Es sei erwähnt, dass auch ungeladene feinverteilte Schwebeteilchen (Kolloide) in einer Flüssigkeit unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes wandern. Dieser Vorgang heißt **Elektrophorese** (oder Kataphorese). Die Ursache hierfür ist das Auftreten einer **elektrischen Doppelschicht** (Berührungsspannung) an der Grenzfläche zwischen fester und flüssiger Phase.

• Elektrolyse

Im Gegensatz zu den Metallen ist bei den Elektrolyten der Stromdurchgang mit einer chemischen Zersetzung des Elektrolyten an den Elektroden verbunden. Diese Zersetzung heißt Elektrolyse. Wir betrachten kurz die Elektrolyse von angesäuertem Wasser. In ein Gefäß mit angesäuertem Wasser (z.B. mit H_2SO_4) werden zwei Elektroden aus Platin getaucht, die über ein Amperemeter mit einer Gleichspannungsquelle U verbunden sind. Die positive Elektrode heißt **Anode (A)**, die negative heißt **Katode (K)**. Die Schwefelsäure (H_2SO_4) dissoziiert in Wasser in positive- H^+ -Ionen und negative SO_4^- -Ionen.

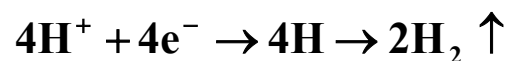
Die H^+ -Ionen wandern zur Katode, die SO_4^- -Ionen zur Anode. Die positiven Ionen im Elektrolyten werden **Kationen**, die negativen **Anionen** genannt.



Bei der Elektrolyse von angesäuertem Wasser entsteht an der Katode Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff. Es spielen sich folgende Vorgänge ab:

Kathode:

Die H^+ -Ionen bewegen sich unter der Wirkung des elektrischen Feldes zur Katode, nehmen dort je ein Elektron auf, so dass atomarer Wasserstoff entsteht. Der atomare Wasserstoff verbindet sich zu H_2 -Molekülen und entweicht als gasförmiger Wasserstoff

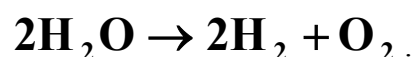


Genau betrachtet wandert nicht ein H^+ -Ion, sondern ein H_3O^+ -Ion (Hydroniumion). Das H^+ -Ion lagert sich nämlich an ein H_2O -Molekül an.

Die Reaktionen der entladenen Teilchen an den Elektroden hängen von vielen Faktoren ab: Natur der abgeschiedenen Stoffe, Stromdichte, Art der Elektroden, Lösungsmittel, Elektrolyt, Konzentration, Temperatur usw.

Anode:

Die SO_4^- -Ionen wandern zur Anode und geben dort Elektronen ab. Im Verlaufe der weiteren Reaktionen entsteht Sauerstoff. Mengenmäßig entstehen bei der Elektrolyse von angesäuertem Wasser an der Katode 2 Volumenteile H_2 , und an der Anode 1 Volumenteil O_2 , was also letztlich einer bloßen Zersetzung des Wassers entspricht:



Verwendet man z.B. Kupferelektroden in einer Kupfersulfatlösung, so scheidet sich an der Katode Kupfer ab und die Katode wird schwerer. An der Anode reagieren die entladenen SO_4 -Radikale mit der Kupfer-Elektrode, wodurch ständig Kupfer der Anode in Lösung geht, so dass die Anode leichter wird. Die Zusammenhänge zwischen abgeschiedener Menge und transportierter elektrischer Ladung hat Faraday genauer untersucht. Die Ergebnisse lassen sich in den beiden Faradayschen Gesetzen zusammenfassen:

- **1.Faradaysches Gesetz:**

Die an der Elektrode abgeschiedene Masse ist proportional zu der durch den Elektrolyten hindurchgegangenen Ladungsmenge:

$$m = k \cdot Q = k \cdot I \cdot t$$

Der Proportionalitätsfaktor k heißt elektrochemisches Äquivalent. k gibt an, wie viel Gramm eines Stoffes von der Ladungsmenge 1 C abgeschieden werden.

Bei der elektrolytischen Leitung wird also im Gegensatz zur metallischen Leitung Ladung und Masse transportiert.

- **2.Faradaysches Gesetz:**

Bei gleicher Ladungsmenge verhalten sich die abgeschiedenen Massen verschiedener Elektrolyte wie die äquivalenten molaren Massen der Stoffe.

Unter der äquivalenten molaren Masse eines Stoffes versteht man den Bruchteil $1/z$ der Molmasse M , wenn z die Wertigkeit der betreffenden Ionenart ist. Ein Beispiel: Die äquivalente molare Masse von Wasserstoff ist 1,008 g/val, die von Sauerstoff 8 g/val.

Zur elektrolytischen Abscheidung von 1 mol 1-wertiger oder $1/2$ mol 2-wertiger Ionen (also jeweils von 1 Äquivalent) wird - unabhängig von der Art der Ionen - jeweils die Ladungsmenge $F = N_A \cdot e$ Coulomb benötigt (N_A = Avogadrozahl = Zahl der Ionen im Mol; e = Elementarladung). F heißt **Faraday-Konstante**. Ihr Wert beträgt:

$$F = N_A \cdot e = 96500 \text{ As/mol}$$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

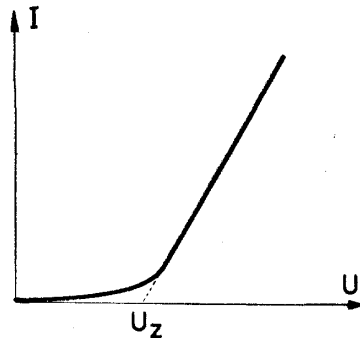
$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ As}$$

- **Polarisationsspannung**

Im allgemeinen kann die Elektrolyse nicht bei beliebig kleinen Spannungen ausgeführt werden. Fließt ein Strom durch einen Elektrolyten, so kommt es nicht nur zur Ionenwanderung, sondern auch zu Veränderungen an den Grenzflächen (Phasengrenzen) zwischen Elektroden und Elektrolyt (z.B. Belegung der Pt-Elektroden mit Wasserstoff und Sauerstoff bei der Elektrolyse von angesäuertem Wasser). Dadurch wird eine galvanische Spannung bedingt, die der Elektrolysespannung entgegenwirkt. Diese Erscheinung heißt all-

gemein **galvanische Polarisation**, die auftretende Gegenspannung wird als **Polarisationsspannung** bezeichnet.

Vom Auftreten der Polarisationsspannung kann man sich überzeugen, wenn man die Elektrolyse unterbricht und an die Elektroden ein Spannungsmessgerät anschließt. Das Voltmeter zeigt dann eine der Elektrolysespannung entgegengerichtete Spannung an. Sie ist kleiner als die Elektrolysespannung und nimmt zeitlich ab, wenn das Voltmeter Strom zieht. Liegt die von außen angelegte Elektrolysespannung unter der Polarisationsspannung, so kommt es zu keiner Zersetzung. Man nennt die von außen angelegte Spannung, bei der gerade die Zersetzung des Elektrolyten beginnt, die Zersetzungsspannung U_z . Die Zersetzungsspannungen liegen in der Größenordnung von etwa einem Volt. Steigert man also die Elektrolysespannung U von Null an, so kommt es erst für $U = U_z$ zu einem merklichen Stromfluss.



Die obenstehende Abbildung zeigt die Strom-Spannungs-Funktion. Da die Elektrolyte weitgehend dem Ohmschen Gesetz gehorchen, steigt der Strom nun weiter **linear** mit der Spannung an. Die Verlängerung des geradlinigen Teils des Kurvenverlaufs bis zum Schnittpunkt mit der U-Achse liefert die Zersetzungsspannung U_z .

Die Ionenbeweglichkeit

Durch die an den Elektroden anliegende Spannung U besteht im Innern des Elektrolyten ein elektrisches Feld E . Ist der Elektrodenabstand l , so ist - von den Randzonen abgesehen, wo das Feld inhomogen ist - die Feldstärke im Elektrolyten gleich $E = U / l$.

Diese Beziehung kann man sich folgendermaßen klarmachen: Nach den Ausführungen zu den Grundlagen für Versuch 6 auf den Seiten 6/4 und 6/5 ist die Arbeit W , die aufzuwenden ist, um die Ladung e im konstanten elektrischen Feld E um die Strecke l gegen die Feldrichtung zu verschieben gleich $W = e \cdot E \cdot l$. Andererseits ist $W = e \cdot U$. Durch Gleichsetzen erhält man den obigen Ausdruck für die Feldstärke zwischen zwei Platten (Elektroden) mit dem Abstand l , wenn die Spannung U anliegt. Durch die Feldstärke wird auf die im Elektrolyten befindlichen Ionen eine Kraft ausgeübt, was schließlich - wie weiter oben ausgeführt - zu einer konstanten Geschwindigkeit v der Ionen im Elektrolyten führt. Die Geschwindigkeit ist umso größer, je größer die Feldstärke ist. Für nicht zu hohe Feldstärken ist die Ionengeschwindigkeit proportional zur Feldstärke:

$$\boxed{v = u \cdot E} \quad (7.1)$$

Der Proportionalitätsfaktor u heißt **Ionenbeweglichkeit**.
SI-Einheit für u : $1 \text{ m}^2 / \text{Vs}$.

In der folgenden Tabelle sind die Ionenbeweglichkeiten einiger Kationen und Anionen in wässriger Lösung bei 18 °C aufgeführt. Besonders große Werte der Ionenbeweglichkeit haben H^+ -Ionen und OH^- -Ionen.

Kation			Anion		
H^+	$32,7 \cdot 10^{-8}$	m^2/Vs	OH^-	$18,0 \cdot 10^{-8}$	m^2/Vs
Na^+	$4,5 \cdot 10^{-8}$	“	Cl^-	$6,8 \cdot 10^{-8}$	“
K^+	$6,7 \cdot 10^{-8}$	“	Br^-	$7,0 \cdot 10^{-8}$	“
Ag^+	$5,6 \cdot 10^{-8}$	“	SO^-	$7,1 \cdot 10^{-8}$	“

Tab.7.1 Ionenbeweglichkeiten bei 18 °C

Die Ionenbeweglichkeit eines bestimmten Ions hängt von der Art des Lösungsmittels, der Konzentration und besonders von der Temperatur ab. Die starke Abhängigkeit von der Temperatur erklärt sich aus der ebenfalls starken Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur (s. Grundlagen zu Versuch 1). Mit steigender Temperatur nimmt die Viskosität ab und somit nehmen auch die Stokesschen Reibungskräfte ab, so dass bei gegebener Feldstärke bzw. Spannung die Geschwindigkeit der Ionen und damit natürlich auch die Ionenbeweglichkeit ansteigt.

• Spezifische Leitfähigkeit

Der Widerstand einer leitenden Flüssigkeit hängt - wie auch der Widerstand eines festen Stoffes - von der Geometrie ab. Für einen Leiter der Länge l mit der Querschnittsfläche A ist der Widerstand gegeben durch:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{l}{A} \quad (6.9 \text{ und } 6.10)$$

σ ist die **spezifische Leitfähigkeit**.

SI-Einheit von σ : $1 \, \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ **oder:** $1 \, \text{Sm}^{-1}$.

1 S (Siemens) = $1 \, \Omega^{-1}$.

Die Messung von σ erstreckt sich also auf die Bestimmung des Widerstandes und die Ermittlung der geometrischen Größen l und A für Abstand und Fläche der Elektroden. Die Messung erfolgt in sog. Leitfähigkeitsgefäßen oder mit Leitfähigkeitsmesszellen. Da der Feldlinienverlauf zwischen den Elektroden nicht über die ganze Elektrodenfläche homogen ist (Streifeld am Rande), kann der Quotient $1/A$ nicht aus der Geometrie der Elektrodenanordnung der Messzelle errechnet werden. Man ersetzt daher den Quotienten $1/A$ durch einen "Formfaktor" k (= Zellenkonstante) und bestimmt k empirisch mittels Eichlösungen. Es ist also:

$$R = \frac{1}{\sigma} \cdot k \quad (7.2)$$

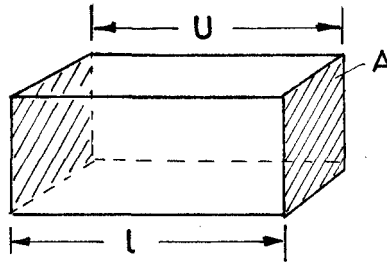
Bei bekannter Zellenkonstante k kann σ dann durch eine Widerstandsmessung ermittelt

werden.

Diese Widerstandsbestimmung darf aber nicht mit Gleichspannung durchgeführt werden, da es dabei zur Ausbildung einer Polarisationspannung käme, die der angelegten Spannung entgegen wirkt. Es würde dadurch ein höherer Widerstand als der tatsächliche gemessen.

• **Zur spezifischen Leitfähigkeit verdünnter Lösungen**

Gegeben sei eine verdünnte Elektrolytlösung in einem Gefäß der Länge l mit der Querschnittsfläche A . Legt man eine Spannung U an, so herrscht im Innern des Elektrolyten die Feldstärke $E = U/l$ (vgl. S. 7/6).



In der Volumeneinheit seien n z -wertige Ionen vorhanden, die sich im Feld E mit der Geschwindigkeit v bewegen. Die im Volumenelement dV , vorhandene Ladung dQ ist dann: $dQ = z \cdot e \cdot n \cdot dV = z \cdot e \cdot n \cdot A \cdot ds$ (s = Wegstrecke). Die pro Zeiteinheit durch den Leiter strömende Ladung - also der Strom I - ist dann:

$$I = \frac{dQ}{dt} = z \cdot e \cdot n \cdot A \cdot \frac{ds}{dt} = z \cdot e \cdot n \cdot A \cdot v \quad \text{mit } v = \frac{ds}{dt}.$$

Wegen $v = u \cdot E = u \cdot \frac{U}{l}$ gilt: $I = z \cdot e \cdot n \cdot u \cdot \frac{A}{l} \cdot U.$

Ein Vergleich mit der Widerstandsdefinition $R = \frac{U}{I} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{l}{A}$ ergibt:

$$\sigma = z \cdot e \cdot n \cdot u \quad \text{oder} \quad \sigma = F \cdot c \cdot u \cdot z$$

mit $F = N_A \cdot e$ (F = Faraday-Konstante, N_A = Avogadrozahl) und $c = n / N_A$ = Konzentration (in mol/Volumeneinheit).

In einem Elektrolyten sind wegen der Elektroneutralität immer Ionen beiderlei Vorzeichens vorhanden, wobei $z_+ c_+ = z_- c_-$ ist. Beide Ionenarten tragen gleichermaßen zur Leitfähigkeit bei, so dass für die Leitfähigkeit einer verdünnten Lösung gilt:

$$\sigma = F \cdot z_+ c_+ (u_+ + u_-) = F \cdot z_- c_- (u_+ + u_-)$$

bzw.:

$$\sigma = F \cdot z \cdot c \cdot (u_+ + u_-) \quad (7.3)$$

oder:

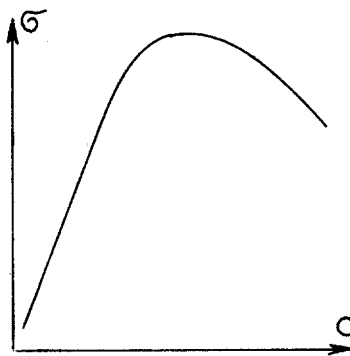
$$\sigma = N_A \cdot e \cdot z \cdot c \cdot (u_+ + u_-).$$

 u_+ = Beweglichkeit des Kations; u_- = Beweglichkeit des Anions; c = Konzentration in mol/m³; z = Wertigkeit.

Nach Gl.7.3 hängt die spezifische Leitfähigkeit im wesentlichen von der Konzentration und von der Beweglichkeit der Ionen ab. Da die Beweglichkeit von der Art der Ionen, vom Lösungsmittel und der Temperatur abhängt, lässt sich zusammenfassend feststellen, dass die spezifische Leitfähigkeit von Elektrolyten von folgenden Faktoren abhängt:

- a) Art des Lösungsmittels
- b) Art des gelösten Stoffes
- c) Temperatur
- d) Konzentration

Für eine gegebene Elektrolytlösung hängt σ also von der Temperatur und der Konzentration ab. Mit zunehmender Temperatur steigt die Leitfähigkeit an, da die Viskosität der Lösung abnimmt. Bei Konzentrationsänderungen sind die Verhältnisse etwas verwickelter. Die untenstehende Abbildung zeigt qualitativ den Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit σ als Funktion der Konzentration c .



Ausgehend von kleinen Konzentrationswerten beobachtet man zunächst einen Anstieg der Leitfähigkeit, da mit steigender Konzentration zunächst auch die Zahl der freien Ionen ansteigt. Für verdünnte Lösungen ist die Leitfähigkeit proportional zur Konzentration: $\sigma \sim c$ (vergl. Gl.7.3). Da nun bei höheren Konzentrationen der **Dissoziationsgrad** (das ist der Quotient aus der Anzahl der dissoziierten Moleküle und der Gesamtzahl der Moleküle vor der Dissoziation) abnimmt, steigt die Zahl der freien Ionen unterproportional weiter. Mit dem Anstieg der Ionenkonzentration steigt aber auch die gegenseitige Behinderung der Ionen (interionische Wechselwirkung aufgrund ihrer elektrischen Ladung), die eine Herabsetzung der Ionenbeweglichkeit und damit eine weitere Verringerung der Leitfähigkeit zur Folge hat. Beide Effekte bewirken, dass die Leitfähigkeit ein Maximum durchläuft, d.h. von einer bestimmten Konzentration ab trotz weiterer Konzentrationserhöhung nun abnimmt.

• Das Ionenprodukt des Wassers

Destilliertes Wasser besitzt eine äußerst geringe, aber noch deutlich feststellbare elektrische Leitfähigkeit. Auch chemisch reines Wasser, sog. Leitfähigkeitswasser, leitet

den elektrischen Strom. Dies kommt daher, daß ein Teil der Wassermoleküle dissoziiert, also in Ionen aufgespalten ist:



(genau genommen liegt statt des H^+ -Ions ein H_3O^+ - Ion vor).

Umgekehrt können H^+ -Ionen und OH^- -Ionen wieder zu H_2O -Molekülen zusammentreten:



Diese Reaktion wird als Neutralisation bezeichnet. Im Gleichgewicht (dynamisches Gleichgewicht!) dissoziieren genau so viele Moleküle pro Zeiteinheit, wie durch Neutralisation wieder entstehen. Die Gleichgewichtsreaktion lautet dann:



Für diese Dissoziationsreaktion lautet das **Massenwirkungsgesetz** (MWG):

$$\frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} = k_{\text{H}_2\text{O}}$$

c_{H^+} = Konzentration der H^+ -Ionen; c_{OH^-} = Konzentration der OH^- -Ionen; $c_{\text{H}_2\text{O}}$ = Konzentration des Wassers (jeweils in mol/l).

Die Dissoziationskonstante $k_{\text{H}_2\text{O}}$ hat für Wasser den außerordentlich kleinen Wert von

$$c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot k_{\text{H}_2\text{O}} = k_{\text{w}} = 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$$

$1,8 \cdot 10^{-16} \text{ mol/l}$, d.h. $c_{\text{H}_2\text{O}}$ ist im Vergleich zu c_{H^+} und c_{OH^-} sehr groß, das Gleichgewicht liegt also praktisch auf der Seite des undissoziierten Wassers. Man kann somit für $c_{\text{H}_2\text{O}}$ den Wert der Gesamtkonzentration an Wasser, nämlich den Wert 55,5 mol/l setzen. Es ist dann:

$k_{\text{w}} = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}$ heißt Ionenprodukt des Wassers.
--

Da bei reinem Wasser genau so viele H^+ - wie OH^- -Ionen vorhanden sind, gilt:

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \text{ (bei } 25^\circ\text{C)}$$

k_{w} ist von der Temperatur abhängig!

• Die Wheatstonesche Brücke

Die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit wird nach Gl. 7.2 über eine Widerstandsmessung durchgeführt. Genaue Widerstandsmessungen werden mit der **Wheatstoneschen Brücke** erzielt.

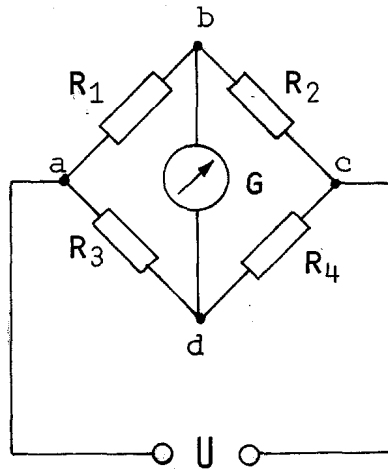


Abb. 7.1.:
Wheatstonesche Brücke

Vier Widerstände $R_1 \dots R_4$ sind so zusammengeschaltet, wie es die Abb. 7.1. zeigt. An die Punkte a und c wird eine Spannungsquelle angeschlossen, zwischen b und d liegt ein Strom- oder Spannungsmessgerät G. Sind die vier Widerstände beliebig gewählt, so zeigt G im allgemeinen einen Ausschlag, d.h. die Punkte b und d haben verschiedenes Potential. Wählt man aber die Widerstände so, dass die Beziehung

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4} \quad (7.4.)$$

erfüllt ist, so haben die Punkte b und d gleiches Potential, und das Instrument G zeigt keinen Ausschlag: Man sagt: „**Die Brücke ist abgeglichen**“. G wird hier „Nullinstrument“ genannt.

Ist z.B. R_3 ein zu messender unbekannter Widerstand, so läßt sich dieser nach Gl. 7.4. berechnen, wenn er sich zusammen mit drei bekannten Widerständen R_1 , R_2 , und R_4 in einer abgeglichenen Brücke befindet.

Der Abgleich der Brücke erfolgt durch Verändern eines Widerstandes, z.B. durch R_4 . Sind R_1 und R_2) Festwiderstände, so wird R_4 solange verändert, bis G keinen Ausschlag zeigt. Gl. 7.4. ist dann erfüllt. Als veränderbare Widerstände werden häufig sog. Widerstandsdekaden benutzt: Es sind dies mehrere in Serie geschaltete Widerstände, die alle in 10 Stufen veränderlich sind und sich untereinander jeweils um den Faktor 10 unterscheiden.

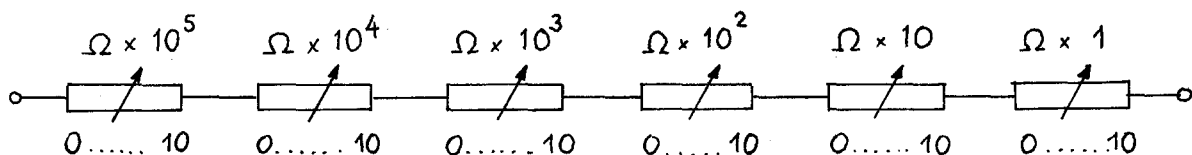


Abb.7.2.: zeigt eine 6-stellige Dekade. Das Zeichen  bedeutet veränderlicher Widerstand.

Die Bedingung für den Brückenabgleich (Gl.7.4) kann man auf verschiedene Weise herleiten. Die wohl einfachste erfolgt unter Anwendung des **Spannungsteilers**.

Die Brücke gilt als abgeglichen, wenn das Instrument G keinen Ausschlag zeigt. Das bedeutet, dass die Punkte b und d gleiches Potential haben müssen. Somit müssen auch die Potentialdifferenzen $\varphi_b - \varphi_a = U_1$ und $\varphi_d - \varphi_a = U_3$ einander gleich sein. Außerdem ist $U_1 + U_2 = U_3 + U_4 = U$. Für den oberen Zweig (abc) gilt dann:

$$\frac{U}{U_1} = \frac{R_1 + R_2}{R_1} = 1 + \frac{R_2}{R_1} .$$

Für den unteren Zweig (adc) gilt:

$$\frac{U}{U_3} = \frac{R_3 + R_4}{R_3} = 1 + \frac{R_4}{R_3} .$$

Da $U_1 = U_3$ ist, müssen die rechten Seiten der beiden Gleichungen einander gleich sein:

$$1 + \frac{R_2}{R_1} = 1 + \frac{R_4}{R_3} \quad \text{bzw.} \quad \frac{R_2}{R_1} = \frac{R_4}{R_3} .$$

Was man unbedingt wissen sollte:

- Welcher chemische Vorgang findet statt, wenn sie Kochsalz in Wasser lösen?
- Was versteht man unter Hydratation?
- Welcher chemische Vorgang findet bei der Elektrolyse an den Elektroden statt?
- Was unterscheidet den Stromfluss bei einem Elektrolyten von dem Stromfluss bei Metallen?
- Was besagen die beiden Faradayschen Gesetze?
- Von welchen Faktoren ist die Ionenbeweglichkeit abhängig?
- Wie sind spezifischer Widerstand und spezifische Leitfähigkeit definiert?
- Was beschreibt die Zellenkonstante k einer Messzelle?
- Wie lässt sich die spezifische Leitfähigkeit von verdünnten Lösungen berechnen, welche Parameter der Elektrolytflüssigkeit sind von Bedeutung?
- Von welchen Faktoren ist die spezifische Leitfähigkeit von Elektrolyten abhängig?
- Leitet destilliertes Wasser bzw. chemisch reines Wasser den elektrischen Strom?
- In welcher Beziehung stehen das Ionenprodukt des Wassers und der pH-Wert einer Lösung?
- Was versteht man unter dem 'Abgleichen' einer Wheatstoneschen Brückenschaltung?
- Was bedeutet gleiches Potential?
- Was kann man mit einer Wheatstoneschen Brückenschaltung bestimmen?
- Wie unterscheiden sich die Widerstandsbestimmungen in Versuch 6 und Versuch 7? Was sind die Vorteile der Brückenschaltung?
- Wovon hängt die Geschwindigkeit ab, mit der sich Ionen bewegen?

Übungsaufgaben:

Ü 7.1

Leiten Sie Gl.7.4 mit Hilfe der Kirchhoffschen Sätze (siehe Versuch 6) ab. Hinweis: Stellen Sie die Maschengleichungen für die Maschen abda und bcd b in der obigen Schaltung auf.

Ü 7.2

Was versteht man unter Dissoziation?

Warum werden die Coulomb-Kräfte zwischen den Ionen eines Kristalls stark herabgesetzt, wenn dieser sich in Wasser befindet?

Ü 7.3

Wie lange müßte durch angesäuertes Wasser ein Strom von 5A fließen, damit 1 mol H_2 (= 2,016 g) abgeschieden wird?

Welches Volumen würde das Gas unter Normalbedingungen (STPD) einnehmen?

Ü 7.4

Mit welcher Geschwindigkeit bewegen sich die Na^+ -Ionen in einer verdünnten wässrigen Kochsalzlösung (18 °C), wenn zwei Elektroden im Abstand von 3 cm in diese eintauchen und eine Spannung von 20 V angelegt wird (homogenes Feld zwischen den Elektroden angenommen)?

Ü 7.5

Wovon ist die Ionenbeweglichkeit abhängig?

Ü 7.6

Wie ist die spezifische Leitfähigkeit definiert? Welche SI-Einheit hat sie?

Ü 7.7

Welche spezifische Leitfähigkeit hat eine 0,01 molare Schwefelsäure bei 18 °C? (Molarität: Eine n-molare Lösung enthält n Mole pro 1 Liter Lösung).

Ü 7.8

Wie verändert sich die Leitfähigkeit einer Lösung mit zunehmender Konzentration des gelösten Stoffes?

Ü 7.9

Warum nimmt die Leitfähigkeit eines Elektrolyten mit steigender Temperatur zu?

Ü 7.10

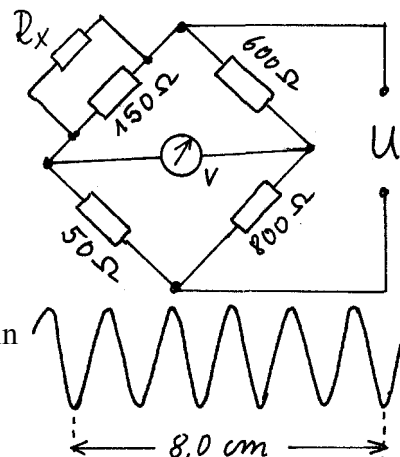
Was versteht man unter dem Ionenprodukt des Wassers?

Wieviele H^+ -Ionen sind in 1 Liter reinen Wassers bei 25 °C?

Ü 7.11

Wieviel Ohm müßte R_x in der nebenstehenden Brückenschaltung haben, damit das Voltmeter keinen Ausschlag zeigt, wenn an der Brücke die Spannung U liegt?

Ü 7.12 Auf dem Oszillografenschirm erscheint das Bild einer Sinusspannung. Welche Frequenz hat diese, wenn ein Time-Base-Wert von 50 $\mu s/cm$ eingestellt ist?

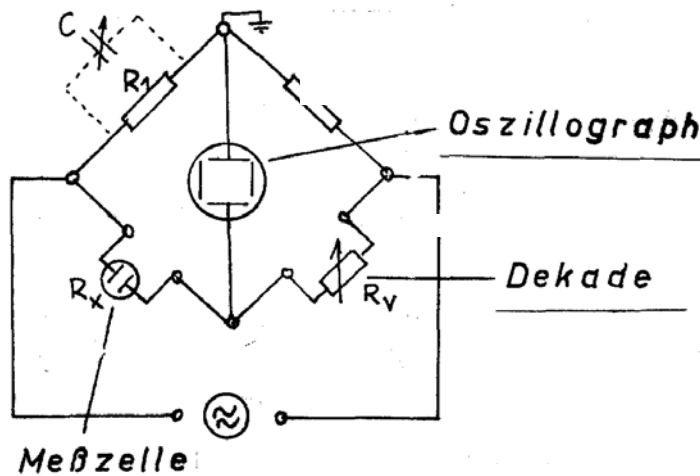


• Leitfähigkeitsmessung und Meßzelle



Als Leitfähigkeitsgefäß wird eine geeichte **Glaseintauchmeßzelle** mit Platin-Elektroden verwendet. Die Messzelle besteht aus einem Glasrohr, in dem sich am offenen unteren Ende zwei Pt-Elektroden gegenüberstehen. Sie wird in die zu messende Flüssigkeit eingetaucht.

Abb.7.3. zeigt die elektrische Schaltung. Als Nullinstrument dient ein Oszillograph. Als Wechselspannungsquelle wird ein Frequenzgenerator verwendet. Die Brücke ist abgeglichen, wenn die Amplitude der Wechselspannung auf dem Schirm ein



Minimum wird. Für genaue Messungen müßte noch parallel zu R_1 ein veränderlicher Kondensator geschaltet werden, um auftretende Phasenverschiebungen zwischen Strom und Spannung, die durch die Kapazität der Meßzelle auftreten, kompensieren zu können. Für den unbekannten Widerstand R_X der Meßzelle gilt nach Gl.7.4:

$$R_X = \frac{R_1}{R_2} \cdot R_V \quad (7.5.)$$

Abb. 7.3. Wheatstonesche Brückenschaltung

R_V = Vergleichswiderstand (Widerstandswert, der an der Dekade abgelesen wird), R_1 und

R_2 sind am Arbeitsplatz angegeben. Die spezifische Leitfähigkeit berechnet sich nach Gl. (7.2.) zu

$$\sigma = \frac{k}{R_X} \quad (7.6.)$$

Die Zellenkonstante k ist auf der Meßzelle angegeben.

Versuchsdurchführung 7:

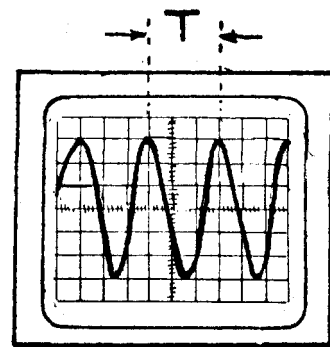
Leitfähigkeitsmessung mit der Brückenschaltung

Aufgabe:

- Aufbau der Schaltung gemäß Abb.7.3.
- Messung der Frequenz der Spannungsquelle mit dem Oszillografen.
- Messung der spezifischen Leitfähigkeit eines gegebenen Elektrolyten bei zwei verschiedenen Temperaturen ϑ_2 (Raumtemperatur) und ϑ_1 (kleiner als Raumtemperatur).
- Berechnung der Leitfähigkeit σ_{18° bei 18°C durch lineare Interpolation.
- Berechnung der Molarität des gegebenen Elektrolyten aus der gemessenen Leitfähigkeit σ_{18° nach Gl.7.3.
- Messung der spezifischen Leitfähigkeit von destilliertem Wasser.
- Berechnung der Leitfähigkeit von reinem Wasser aus dem Ionenprodukt für das Wasser.

Versuchsdurchführung und Messprotokoll:

Zu 2.: Aufbau und Funktionsweise des Oszillografen sind bei Versuch 8 erläutert. Lesen Sie diesen Abschnitt vorher. Die Spannungsquelle liefert Sinusspannung bestimmter Frequenz, die auf dem Oszillografenschirm erscheint. Man ermittle nun aus dem Bild der Sinusschwingung den Abstand zweier benachbarter Maxima (über mehrere Abstände mitteln!) und multipliziere mit der am Zeitablenkgenerator (Time Base) eingestellten Zeit/cm. Man erhält so die Schwingungsdauer T ; daraus berechne man die Frequenz (siehe Versuch 8).

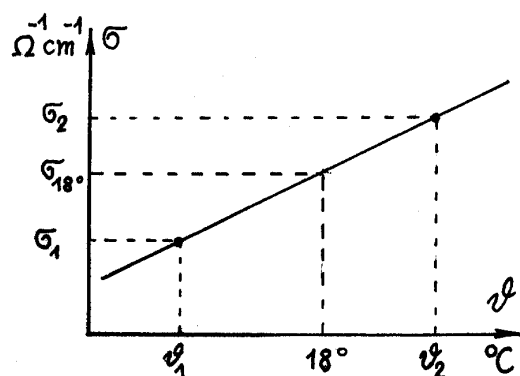


Zu 3.: Der Elektrolyt befindet sich in einem Reagenzglas. Beim Umsetzen von einem Temperaturbad in das andere beachte man, daß der Temperatúrausgleich eine bestimmte Zeit benötigt. Rühren beschleunigt den Temperatúrausgleich! Beim Abgleichen der Brücke schalte man zweckmäßigerweise die Zeitablenkung aus.

Zu 4.: Zur Berechnung der Leitfähigkeit bei 18°C durch lineare Interpolation läßt sich aus dem nebenstehenden Diagramm folgende Formel herleiten:

$$\sigma_{18^\circ\text{C}} = \sigma_1 + \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \cdot (18^\circ\text{C} - \vartheta_1)$$

Zu 7.: Für die Berechnung der Leitfähigkeit des reinen Wassers benötigt man u.a. das Ionenprodukt k_W des Wassers. Sein Wert beträgt bei 18°C : $k_W = 10^{-14,24} \text{ mol}^2/\text{l}^2$



- **Wertetabelle** (alle Messwerte und Ergebnisse in diese Tabelle eintragen!)

	ϑ (°C)	$R_V (\Omega)$	$R_x (\Omega)$	k (cm ⁻¹)	σ (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)
*)					
*)					
*)	18	_____	_____	_____	
dest. Wasser (Messung)					
reines H ₂ O (berechnet)	18	_____	_____	_____	

*) Bezeichnung des gegebenen Elektrolyten eintragen.

Anhang

- **Konzentrationsmaße:**

Die Konzentration eines Stoffes in einer Mischung wird in verschiedener Weise angegeben:

- a) In g pro 100 g Mischung = Masseprozent oder Gewichts-%,
- b) in cm pro 100 cm³ Mischung = Volumenprozent,
- c) in g pro 100 cm³ Mischung.

In vielen Fällen rechnet man einfacher mit molaren Konzentrationsangaben:

- d) Molarität = Zahl der gelösten Mole pro Liter fertiger Lösung
- e) Molalität = Zahl der gelösten Mole pro Kilogramm Lösungsmittel
- f) Molenbruch: Sind in n mol eines Lösungsmittels n₁ mol eines Stoffes 1 gelöst, so bezeichnet man den Ausdruck

$$\gamma_1 = \frac{n_1}{n + n_1}$$

als den Molenbruch des Stoffes 1. Sind mehrere Stoffe gelöst, so ist der Molenbruch der i-ten Komponente:

$$\gamma_i = \frac{n_i}{n + n_1 + \dots + n_i + \dots + n_k} \quad .$$