

# Elektrische Messungen & Konduktometrie

Treffpunkt:

Heinrichstraße 28, 4. OG, Besprechungsraum 0010-04-0086

Betreuer:

Grant J. Simpson

*Raum 0010-05-0070 (5. OG)*

*Tel: 380 – 5511,*

*e-mail: [grant.simpson@uni-graz.at](mailto:grant.simpson@uni-graz.at)*

Karl-Franzens-Universität Graz

WS 2020/21

## Ziele des Versuchs:

Messung der grundlegenden elektrischen Größen (Spannung, Stromstärke und Widerstand), Verständnis grundlegender elektrischer Schaltungen, deren Berechnung und Charakterisierung unter Berücksichtigung der Innenwiderstände der verwendeten Messgeräte. Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeiten von Ionen in Lösung mithilfe eines Spannungsteilers. Bestimmung der Grenzleitfähigkeit zweier Lösungen und Feststellung ob es sich um starke Elektrolyte handelt.

## Grundlagen:

### Ohm'sches Gesetz

Das Ohm'sche Gesetz verknüpft in einfachen Schaltkreisen die wichtigsten elektrischen Größen miteinander:

$$(1) \quad U = R \cdot I$$

Dabei ist U [Volt, V] die elektrische Spannung, R [Ohm,  $\Omega$ ] der elektrische Widerstand und I die Stromstärke [Ampere, A]. Der elektrische Widerstand bewirkt dabei ähnlich wie die mechanische Reibung eine Umwandlung der Energie in Wärme.

Die Leistung ergibt sich aus dem Produkt von Stromstärke und Spannung:

$$(2) \quad P = IU = I^2R = U^2/R$$

### Kirchhoff'sche Regeln

Die grundlegenden Zusammenhänge in einem elektrischen Schaltkreis ergeben sich durch die beiden Kirchhoff'schen Regeln. Dabei besagt die Knotenregel dass in jedem Knotenpunkt eines Schaltkreises die Summe aller zufließenden und abfließenden Ströme gleich Null sein muss (was der Erhaltung der elektrischen Ladung entspricht):

$$(3) \quad \sum_{k=1}^n I_k = 0$$

Aus der Maschenregel ergibt sich, dass die Summe aller Teilspannungen eines Umlaufs in einem elektrischen Netzwerk gleich Null ist.

$$(4) \quad \sum_{k=1}^n U_k = 0$$

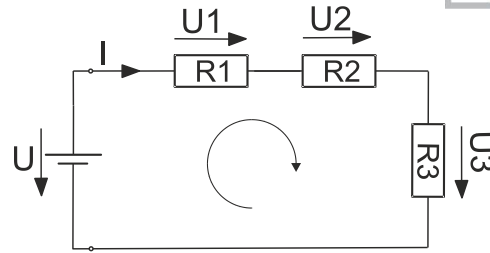


Abb. 1

Wichtig ist dabei, ob die Spannung angelegt wird oder abfällt, was in Abb.1 als Pfeile mit verschiedenen Richtungen dargestellt ist (an der Spannungsquelle und den Widerständen  $R_1$  bis  $R_3$ ). Die Richtung des Umlaufs kann dabei beliebig gewählt werden. In Gleichung (4) werden Spannungen mit Pfeilen in Richtung des Umlaufs positiv und die mit entgegengesetzter Richtung negativ eingesetzt.

In dem Beispiel in Abb.1 ergeben sich aus den beiden Kirchhoff'schen Regeln folgende Zusammenhänge (wobei  $I_1$  die Stromstärke durch den Widerstand  $R_1$  ist, ebenso für  $R_2$  und  $R_3$ ):

$$(5) \quad I = I_1 \quad \text{und} \quad I_1 = I_2 \quad \text{und} \quad I_2 = I_3$$

$$(6) \quad -U + U_1 + U_2 + U_3 = 0 \quad \text{bzw.} \quad U = U_1 + U_2 + U_3$$

### Schaltungen von Widerständen

Befinden sich mehrere elektrische Widerstände in einem Schaltkreis, kann man prinzipiell zwischen zwei Anordnungen unterscheiden: Reihenschaltung und Parallelschaltung. In einer *Reihenschaltung* (wie in Abb.1) fließt durch alle Widerstände der gleiche Strom  $I$  (was sich aus Gleichung (5) ergibt). Nach dem Ohm'schen Gesetz ist damit

$$(7) \quad U_1 = IR_1 \quad U_2 = IR_2 \quad U_3 = IR_3$$

Aus Gleichung (6) ergibt sich dann

$$(8) \quad U = IR_1 + IR_2 + IR_3 \quad U = I(R_1 + R_2 + R_3)$$

Der Gesamtwiderstand ergibt sich damit als die Summe der Einzelwiderstände:

$$(9) \quad R_g = R_1 + R_2 + R_3$$

In einer *Parallelschaltung* hingegen werden die Widerstände parallel geschaltet.

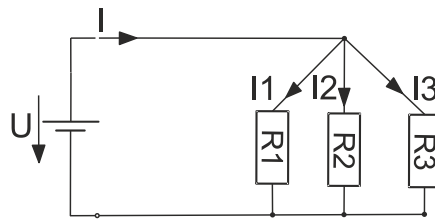


Abb.2

Sind die Widerstände parallel geschaltet (Abb.2), so fällt nach der Maschenregel an allen Widerständen die gleiche Spannung ( $U$ ) ab. Nach der Knotenregel ergibt sich nun für die Stromstärken

$$(10) \quad I - I_1 - I_2 - I_3 = 0 \quad I = I_1 + I_2 + I_3$$

und

$$(11) \quad I_1 = \frac{U}{R_1} \quad I_2 = \frac{U}{R_2} \quad I_3 = \frac{U}{R_3}$$

Nun setzt man Gleichung (11) in Gleichung (10) ein und erhält

$$(12) \quad I = \frac{U}{R_1} + \frac{U}{R_2} + \frac{U}{R_3} \quad I = U \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} \right)$$

bzw. für den Gesamtwiderstand  $R_g$

$$(13) \quad R_g = \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3}}$$

Somit ist bei der Parallelschaltung der Gesamtwiderstand *immer kleiner als der kleinste Widerstand in der Schaltung*.

Nun definiert man als Leitwert  $G = I/U = 1/R$  und erhält aus Gleichung (12)

$$(14) \quad I = U(G_1 + G_2 + G_3) \quad G = \frac{I}{U} = G_1 + G_2 + G_3$$

## Widerstandsmessungen

Für die gleichzeitige Strom-Spannungsmessung an einem Widerstand stehen grundsätzlich zwei verschiedenen Schaltungen zur Verfügung: Die „spannungsrichtige Messung“ und die „stromrichtige Messung“. Dabei ist zu beachten, dass beide Messinstrumente (Voltmeter und Amperemeter) Innenwiderstände besitzen, die zu einem systematischen Fehler führen.

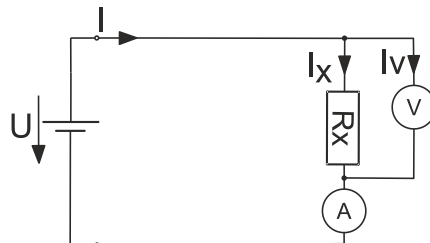


Abb. 4

### Spannungsrichtige Messung

In der Schaltung in Abb. 4 zeigt das Voltmeter die Spannung an, die am Widerstand abfällt. Das Amperemeter zeigt dagegen die Summe des Stromes durch den Widerstand und das Voltmeter. Der Strom  $I_x$  durch den Widerstand ergibt sich erst durch die Korrektur:

$$(15) \quad I_x = I_A - I_V = I_A - U_V/R_V$$

$I_A$  und  $U_V$  sind die abgelesenen Werte,  $R_V$  der Innenwiderstand des Voltmeters. Unterlässt man die Korrektur, so begeht man den relativen systematischen Fehler:

$$(16) \quad \frac{\Delta I_x}{I_x} = \frac{I_A - I_x}{I_x} = \frac{I_V}{I_x} = \frac{U_V/R_V}{U_V/R_x} = \frac{R_x}{R_V}$$

der umso kleiner ist, je größer das Verhältnis des Innenwiderstandes des Voltmeters zum zu messenden Widerstand ist. Für eine fehlerarme Spannungsmessung benötigt man also *ein Voltmeter mit einem sehr großen Innenwiderstand*. Bei einem idealen Voltmeter wäre der Widerstand unendlich. Ist der Widerstand  $R_x$  bekannt, so kann durch Umformung der Gleichung (15) der Innenwiderstand des Voltmeters berechnet werden.

$$(17) \quad I_x = \frac{U_V}{R_x} = I_A - \frac{U_V}{R_V} \quad R_V = \frac{1}{\frac{I_A}{U_V} - \frac{1}{R_x}}$$

Mit einem bekannten Innenwiderstand  $R_V$  kann bei bekannten Messwerten ein unbekannter Widerstand  $R_x$  korrekt bestimmt werden:

$$(18) \quad R_x = \frac{U_V}{I_A - \frac{U_V}{R_A}}$$

### Stromrichtige Messung

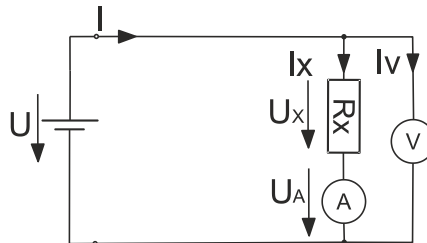


Abb. 5

Hier zeigt das Amperemeter nur den Strom an, der durch den Widerstand fließt (Abb. 5). Das Voltmeter zeigt dagegen die Summe der Spannungen an, die am Widerstand und am Amperemeter abfallen. Die tatsächliche Spannung am Widerstand ergibt sich erst durch die folgende Korrektur:

$$(19) \quad U_x = U_V - U_A = U_V - R_A \cdot I_A$$

$U_V$  und  $I_A$  sind die abgelesenen Werte. Unterlässt man die Korrektur, so begeht man bei der Spannungsmessung folgenden relativen systematischen Fehler:

$$(20) \quad \frac{\Delta U}{U_x} = \frac{U_V - U_x}{U_x} = \frac{U_A}{U_x} = \frac{R_A \cdot I_A}{R_x \cdot I_A} = \frac{R_A}{R_x}$$

der umso kleiner ist, je kleiner das Verhältnis von Innenwiderstand  $R_A$  des Amperemeters zum auszumessenden Widerstand  $R_x$  ist. Ein *Amperemeter sollte also einen kleinen Innenwiderstand* besitzen. Bei einem idealen Amperemeter wäre der Innenwiderstand gleich Null.

Die Berechnung des Innenwiderstandes des Amperemeters erfolgt bei bekanntem Widerstand  $R_x$  durch Messung des Stromes  $I_A$  und der Spannung  $U_V$  nach Umformung der Gleichung (19):

$$(21) \quad R_x \cdot I_A = U_V - R_A \cdot I_A \quad R_x = \frac{U_V}{I_A} - R_A \quad R_A = \frac{U_V}{I_A} - R_x$$

Mit dem bekannten Widerstand  $R_A$  kann dann ein unbekannter Widerstand  $R_x$  korrekt berechnet werden:

$$(22) \quad R_x = \frac{U_V}{I_A} - R_A$$

### Leitfähigkeit - Beweglichkeit von Ionen

Legt man an zwei in eine Ionenlösung getauchte Elektroden eine Potenzialdifferenz an, so wandern die Ionen von einer Elektrode zur anderen und durch die Lösung fließt elektrischer Strom. Die Leitfähigkeit einer Lösung wird durch Messung des elektrischen Widerstandes bestimmt. Um zu verhindern, dass die Lösung polarisiert wird, oder Folgereaktionen die Messung stören, wird nicht *Gleichstrom* sondern *Wechselstrom* eingesetzt.

### Leitfähigkeit, spezifische Leitfähigkeit und Grenzleitfähigkeit

Der Ohm'sche Widerstand eines Leiters lässt sich aus seinen geometrischen Abmessungen und einer materialspezifischen Konstante, dem spezifischen Widerstand  $\rho$  [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ], berechnen. Für einen in Längsrichtung durchflossenen geraden Leiter mit der Querschnittsfläche  $A$  und der Länge  $l$  gilt

$$(23) \quad R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad \rho = R \cdot \frac{A}{l}$$

Der spezifische Widerstand ist im Allgemeinen von der Temperatur abhängig. Der Kehrwert von  $\rho$  wird als spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  [ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ] bezeichnet:

$$(24) \quad G = \kappa \cdot \frac{A}{l} \quad \kappa = G \cdot \frac{l}{A}$$

Bei der Messung der Leitfähigkeit von Lösungen wird eine Leitfähigkeitselektrode verwendet. Der Geometriefaktor  $l/A$  wird zur Zellkonstante  $c_z$  der Elektrode. Die Zellkonstante wird mithilfe einer Lösung mit bekannter spezifischer Leitfähigkeit bestimmt.

$$(25) \quad \kappa = G \cdot c_z \quad c_z = \frac{\kappa}{G}$$

wobei  $\kappa$  die bekannte spezifische Leitfähigkeit der Lösung und  $G$  der gemessene Leitwert der Lösung ist.

### Äquivalent- und Grenzleitfähigkeit

Wenn zur festgestellten spezifischen Leitfähigkeit  $\kappa$  die jeweilige Elektrolytkonzentration  $c$  bekannt ist, erhält man die molare Leitfähigkeit  $\Lambda_m$  und, bei Berücksichtigung der Ladungszahl  $z$  der Ionen, die Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda_e$ :

$$(26) \quad \Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad \Lambda_e = \frac{\Lambda_m}{z}$$

Zwischen der Beweglichkeit  $u$  und der Grenzleitfähigkeit  $\Lambda_{\infty}$  einzelner Ionen-Spezies in wässriger Lösung gilt der Zusammenhang

$$(27) \quad \Lambda_{\infty} = (z_+ u_+ v_+ + z_- u_- v_-) \cdot F$$

$$(28) \quad \Lambda_{\infty} = \Lambda_e(c \rightarrow 0)$$

Dabei sind  $c$  die Elektrolytkonzentration,  $\Lambda_e$  die Äquivalentleitfähigkeit,  $F$  die Faraday-Konstante (96490 C/mol),  $z_+$  bzw.  $z_-$  der Typ der positiven/negativen Ladungsträger (Ionen),  $v_+$  bzw.  $v_-$  die Konzentration der positiven/negativen Ladungsträger (Ionen),  $u_+$  bzw.  $u_-$  die Beweglichkeit der positiven/negativen Ladungsträger (Ionen).

Geeignete Extrapolationsverfahren auf Elektrolytkonzentration mit einer gegen Null gehenden Konzentration  $c \rightarrow 0$  für starke Elektrolyte (Kohlrausch), liefern die Grenzleitfähigkeit  $\Lambda_{\infty}$ , die von Konzentrationseinflüssen 'bereinigte' Leitfähigkeit.

### Starke Elektrolyte

Starke Elektrolyte sind in Lösung vollständig dissoziiert. Ein empirischer Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Konzentration gibt das Quadratwurzelgesetz von Kohlrausch:

$$(29) \quad \Lambda_e = \Lambda_{\infty} - \text{Konst} \sqrt{c}$$

Dabei ist  $\Lambda_e$  die Äquivalentleitfähigkeit,  $\Lambda_{\infty}$  die Grenzleitfähigkeit,  $c$  die Elektrolytkonzentration und Konst entspricht einer spezifischen Stoffkonstante.

Nach Kohlrausch setzt sich die Grenzleitfähigkeit  $\Lambda_{\infty}$  bei allen Elektrolyten aus den Beiträgen der einzelnen Ionen zusammen was durch das Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung ausgedrückt wird:

$$(30) \quad \Lambda_{\infty} = v_+ \Lambda_{\infty+} + v_- \Lambda_{\infty-}$$

### Weiterführende Literatur:

- „Physikalische Chemie“: Atkins
- „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“: Wedler/Freund
- „Physikalische Chemie“: Moore
- „Experimentalphysik 2“: Demtröder
- „Physik“: Gerthsen



## Aufgaben:

Es gibt insgesamt 4 Aufgaben bei diesem Versuch. Aufgaben 1 und 2 werden als „online Versuch“ durchgeführt. Dafür wird ein Blatt mit allen erforderlichen Daten für die unten beschriebenen Messungen bereitgestellt. Mit diesen Daten sollen diese beiden Aufgaben von zu Hause aus erledigt werden. Aufgaben 3 und 4 sollen hingegen in Präsenz, also persönlich im Labor, durchgeführt werden.

1. Messen Sie den Spannungsabfall und die Stromstärke an einem Widerstand  $R$  bei 5 verschiedenen angelegten Spannungen (in einem Bereich von 1.3 V bis 5 V) und bestimmen Sie graphisch (auf Millimeterpapier - wird zur Verfügung gestellt) den Wert des elektrischen Widerstandes und den Fehler dieses Messwertes. Vergleichen Sie den graphisch bestimmten Wert des Widerstandes mit dem nominellen Wert.
2. Bestimmen Sie in einem geeigneten Schaltkreis indirekt, also durch Messung der Stromstärke und der Spannung (I-U Messung), einen elektrischen Widerstand. Vergleichen Sie die Messwerte für 10 verschiedene Widerstände (wobei der kleinste Widerstand  $20\ \Omega$  und der größte  $50\ M\Omega$  betragen soll) graphisch mit den nominellen Werten.

Wo gibt es eine Abweichung vom erwarteten Verlauf? Diskutieren Sie die Ursache(n) im Detail. Bestimmen Sie außerdem den Innenwiderstand des Voltmeters (spannungsrichtige Messungen) oder des Amperemeters (stromrichtige Messungen).

3. Ermitteln Sie (bei  $25^\circ\text{C}$ ) die Zellkonstante der verwendeten Elektroden mit Hilfe einer Standard-Lösung für Leitfähigkeitsmessungen mit einer spezifischen Leitfähigkeit von  $84\ \mu\text{S}/\text{cm}$  für die Glaselektrode. Für die zweite Elektrode verwenden Sie eine Standard-Lösung mit  $1413\ \mu\text{S}/\text{cm}$ .
4. Bestimmen Sie (bei  $25^\circ\text{C}$ ) die Leitfähigkeit des verwendeten dest. Wassers. Stellen Sie mit Hilfe einer Waage von den gegebenen Stammlösungen fünf unterschiedliche Konzentrationen her (Verdünnung und Zwischenverdünnung sind empfohlen. Die Konzentrationswerte werden von Betreuer gegeben). Messen Sie die Leitfähigkeiten und bestimmen Sie die Grenzleitfähigkeit dieser Lösungen? Sind die Lösungen starke Elektrolyte?

## Geräte:

Für die elektrischen Messungen (Aufgaben 1-2)

- 1 Spannungsquelle (Bild 1)
- 2 Multimeter (Bild 2)
- 1 Steckboard (Bild 3)

Für die Leitfähigkeits-Messungen (Aufgaben 3-4) zusätzlich

- 1 Funktionsgenerator (Bild 4)
- 1 Messbox (Bild 5)
- 2 Leitfähigkeit –Elektroden (Bild 6), wobei der schwarze Sensor für NaCl Lösungen und der gläserne Sensor für alle anderen Lösungen zu verwenden sind
- 1 Waage (Bild 7)



Bild 1



Bild 2



Bild 3



Bild 4



Bild 5



Bild 6



Bild 7

## Versuchsdurchführung und Auswertung:

Mantel und Sicherheitsbrille sind von allen Teilnehmern mitzubringen.

**Lassen Sie vor dem Anschließen an die  
Spannungsquelle die Schaltung immer vom  
Betreuer kontrollieren!!**

### zu Aufgabe 1:

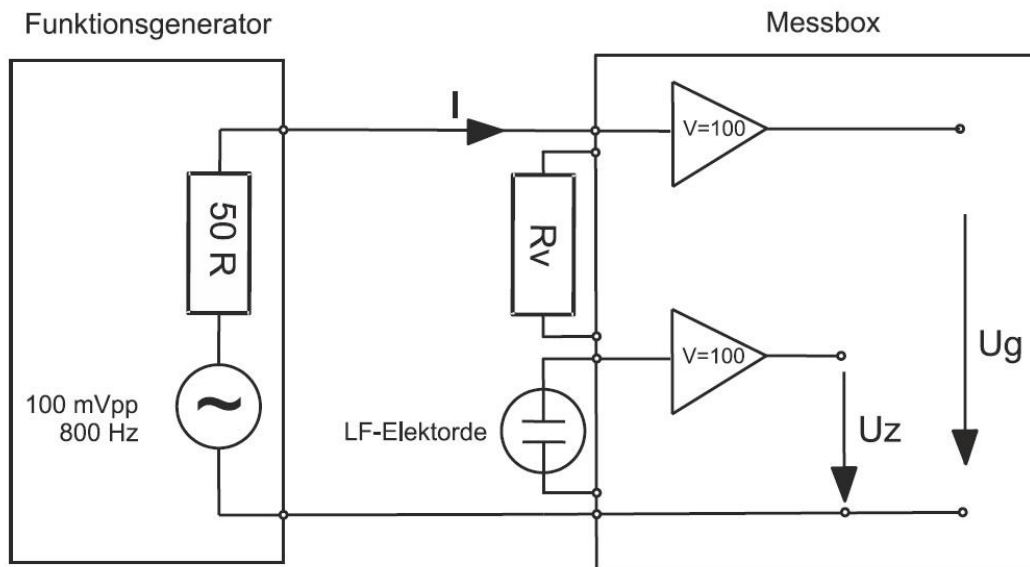
Die verschiedenen Spannungswerte sind in möglichst gleichem Abstand voneinander zu wählen. In der Graphik der Stromstärke als Funktion der angelegten Spannung sind die Fehlerbalken der einzelnen Werte (nehmen Sie dabei relative Fehler der Messgeräte von  $\Delta U_{rel} \approx \pm 10\%$ ,  $\Delta I_{rel} \approx \pm 10\%$  an) einzuzeichnen. Der Widerstand ist dann graphisch aus den aufgetragenen Messwerten zu bestimmen, wobei die Fehlerbalken einzubeziehen sind.

### zu Aufgabe 2:

Die nominellen Widerstandswerte sind, entsprechend der Farbkodierung, aus einer Tabelle abzulesen. Anschließend ist  $R_{gemessen}$  gegen  $R_{nominell}$  graphisch in doppelt-logarithmischem Millimeterpapier (wird zur Verfügung gestellt) aufzutragen und ebenso der erwartete Verlauf einzuzeichnen. Die Widerstände sind so zu wählen, dass sie den Bereich von  $20 \Omega$  bis  $50 M\Omega$  möglichst gleichmäßig abdecken.

### zu Aufgaben 3-4:

Die Messung der Leitfähigkeit wird mithilfe eines Spannungsteilers durchgeführt, wobei  $U_g$  und  $U_z$  gemessen werden. Berücksichtigen Sie in der Messung, dass es sich dabei um Wechselspannungen handelt.



$R_V$  ist bekannt (1 k $\Omega$ ). Somit kann  $R_Z$  (Widerstand der Lösung) wie folgt berechnet werden

$$U_V = U_g - U_Z \quad I = \frac{U_V/100}{R_V} \quad R_Z = \frac{U_Z/100}{I}$$

$$R_Z = \frac{U_Z}{U_V} \cdot R_V$$

Daraus erhält man den Leitwert  $G_Z$  und mit der Zellkonstante  $c_Z$  die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  der Lösung.

$$(36) \quad G_Z = \frac{1}{R_Z} \quad \kappa = G_Z \cdot c_Z$$

### Protokoll:

Das Protokoll soll aus folgenden Teilen bestehen:

1. Kurze Zusammenfassung (Abstract)
2. Einleitung
3. Ergebnisse: Beschreibung der Messungen und Darlegung der Messergebnisse.

Notwendige Abbildungen:

- Auftragung der Spannung gegen den Strom auf Millimeterpapier (inkl. experimentellem Fehler) (Aufgabe 1)

- Berechnete R Werte gegen nominelle R Werte auf doppellogarithmischem Papier (inkl. Idealverhalten) (Aufgabe 2)
- Äquivalentleitfähigkeit der starken Elektrolyten gemäß des Kohlrausch-Gesetzes (Aufgabe 4)

Notwendige Ergebnisse:

- Graphische Bestimmung des Widerstandes und des Fehlers des Widerstandes (Aufgabe 1)
- Vergleich des graphisch bestimmten Widerstandes mit dem nominellen Wert und Diskussion der Übereinstimmung (Aufgabe 1)
- Berechnung der Widerstände (Aufgabe 2)
- Diskussion der Übereinstimmung von erwartetem und realem Verhalten (Aufgabe 2)
- Bestimmung des Innenwiderstandes des Voltmeters (spannungsrichtig) oder des Amperemeters (stromrichtig)
- Bestimmung der Zellkonstanten der verwendeten Elektroden (Aufgabe 3)
- Bestimmung der Leitfähigkeit des destillierten Wassers (Aufgabe 4)
- Erklärung wie die Lösungen hergestellt wurden (Aufgabe 4)
- Diskussion der Übereinstimmung von 'soll' und 'ist' Konzentrationen
- Bestimmung des Widerstands  $R$ , der elektrischen Leitfähigkeit  $G$ , der spezifischen Leitfähigkeit  $\kappa$ , der molaren Leitfähigkeit  $\Lambda_m$  und der Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda_e$  aller verwendeten verdünnten Lösungen (Aufgabe 4)
- Bestimmung der Grenzleitfähigkeit der Lösungen (dafür sind die Äquivalentleitfähigkeit Abbildungen zu benutzen) (Aufgabe 4)
- Stellen Sie fest ob es sich bei den vorgegebenen Substanzen um starke Elektrolyte handelt und begründen Sie Ihre Aussage (Aufgabe 4)
- Vergleich der Grenzleitfähigkeiten der Lösungen mit den entsprechenden Literaturwerten (Aufgabe 4)

**4. Diskussion**

**5. Zusammenfassung**

**6. Literaturverzeichnis**

**7. Anhang: Mitschrift/Laborbuch, ausführliche Fehlerrechnung**

Die während des Versuchs (manuell) aufgezeichnete Mitschrift ist vom Betreuer zum Ende der Versuchsdurchführung zu unterschreiben und zu kopieren und darf anschließend nicht mehr verändert werden!