

Komplex:

Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes von Elektrolytlösungen und Wässern

1. Aufgabenstellung

Leitfähigkeit- und pH-Wert-Messungen werden im Rahmen der Wasseranalytik besonders dann häufig herangezogen, wenn es um schnell zugängliche, qualitative Angaben zur chemischen Belastung eines Wassers geht. Roh-, Trink- und Brauchwasser enthalten Bestandteile wie anorganische Salze, organische Verbindungen und Gase. Bei den im Wasser enthaltenen gelösten Feststoffen handelt es sich dabei größtenteils um gelöste Salze, also Elektrolyte (hydratisierte Kationen und Anionen, z. T. auch in komplexen Bindungsformen). Misst man also die elektrische Leitfähigkeit eines Wassers, so erhält man viel rascher als z. B. durch langwieriges Eindampfen der Proben einen Anhaltspunkt über dessen Gesamtmineralisation.

Als Richtwerte können gelten (in $\mu\text{S} / \text{cm}$):

- destilliertes Wasser, deionisiertes Wasser	< 3
- Regenwasser, Schneewasser	10 - 100
- sehr schwach mineralisiertes Grund- bzw. Oberflächenwasser	50 - 200
- schwach mineralisiertes Wasser, Tafelwasser	200 - 500
- gut mineralisiertes Grund- bzw. Quellwasser	500 - 2000
- Mineralwässer	> 1000

Im vorliegenden Versuchskomplex sollen Leitfähigkeitsmessungen sowohl an Salzlösungen als auch an Wässern durchgeführt werden. Dabei soll erkannt werden, dass der Einsatz der Leitfähigkeitsmessung in der Wasseranalytik keine Rückschlüsse auf die Art der gelösten Salze zulässt, sondern lediglich Aussagen bezüglich der Gesamtmineralisation erlaubt.

Wie im Versuchskomplex "Säure-Base-Titration" bereits erwähnt, ist die Untersuchung von Abwässern, technischen- und Trinkwässern, die mit Säuren oder Basen befrachtet sind, von großer ökologischer Bedeutung. Im kommunalen Bereich z. B. muss zum Schutze des Kanalsystems und der Kläranlagen vor dem Einleiten von Abwässern ein pH-Wert von etwa 6,0 - 8,5 eingestellt werden. Zur Neutralisation werden Schwefelsäure, Salzsäure bzw. Natronlauge oder Kalkmilch eingesetzt. Die Steuerung eines bestimmten pH-Regimes ist vor allem bei schwankender Abwasserzusammensetzung schwierig, da der pH-Wert bekanntlich eine logarithmische Größe darstellt. Ein Wasser mit $\text{pH} = 2$ ist also zehnmal saurer als bei $\text{pH} = 3$ oder hundertmal saurer als bei $\text{pH} = 4$ usw.

1.1 Bestimmung der Zellkonstanten der Leitfähigkeitsapparatur

1.2 Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration; Berechnung der Äquivalentleitfähigkeit und Bestimmung der Grenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung durch lineare Regression

1.3 Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes von ausgewählten Wasserproben

1.4 Elektrochemische Detektion einer Neutralisationsreaktion mittels Glaselektrode; graphische Auswertung: Zeichnung der Titrationskurve

2. Theoretische Grundlagen

Elektrizitätstransport in Materie ist immer an das Vorhandensein geladener Teilchen geknüpft. Während bei Metallen (Leiter 1. Klasse) der Stromtransport ausschließlich durch die im Metallgitter frei beweglichen, delokalisierten Elektronen bewirkt wird (keine chemische Veränderung des Leiters!), erfolgt die Stromleitung in Elektrolytlösungen durch Ionen (Leiter 2. Klasse). In Elektrolytlösungen ist der Ladungstransport also immer mit einem Materietransport verbunden.

Der Widerstand eines elektrischen Leiters ist von seinen Dimensionen und seiner Natur abhängig. Der Ohmsche Widerstand R wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{q} \quad (1)$$

l = Länge, q = Querschnitt und ρ = spezifischer Widerstand des Leiters

Diese Gleichung gilt auch für Elektrolytlösungen. Anstelle der Länge tritt hier die Entfernung der Elektroden, die man in cm angibt. Statt des Querschnitts setzt man die wirksame Elektrodenoberfläche in cm^2 ein.

Bei den Elektrolyten interessiert weniger der Widerstand als der reziproke Wert, die **elektrische Leitfähigkeit G** (auch Leitwert genannt).

$$G = \frac{1}{R} = \frac{q}{l \cdot \rho} \quad (2)$$

Man arbeitet deshalb nicht mit dem spezifischen Widerstand, sondern mit der **spezifischen Leitfähigkeit κ** .

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot q} = \frac{C}{R} \quad (3)$$

Während bei Metallen Länge und Querschnitt fest vorgegeben sind und leicht berechnet werden können, ist im Falle der Elektrolytlösungen der Quotient l/q für ein bestimmtes Leitfähigkeitsgefäß mit fest angeordneten Elektroden eine Konstante (**Zell- oder Gefäßkonstante C**). Sie wird durch Messen der Leitfähigkeit einer Salzlösung bestimmt, deren spezifische Leitfähigkeit für einen bestimmten, relevanten Temperaturbereich genau bekannt ist (Gleichung 4).

$$\kappa = C \cdot G \quad (4)$$

Die spezifische Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung ist stark temperaturabhängig. Ähnlich wie bei einem Gas nimmt die Beweglichkeit der Ionen mit steigender Temperatur t zu. Leitfähigkeitsdaten sind somit immer nur mit einer Temperaturangabe verwendbar.

Gleichung 5 gibt die Temperaturabhängigkeit für natürliche Wässer mit einer Leitfähigkeit von $60 < \kappa < 1000 \mu\text{S cm}^{-1}$ (nach DIN 38404 T8) wieder.

$$\kappa_{25^\circ\text{C}} = \kappa_t \cdot \frac{1}{1 + 0,021(t - 25)} \quad (5)$$

κ_t spezifische Leitfähigkeit bei einer Temperatur t in $^\circ\text{C}$

Die Maßeinheit der spezifischen Leitfähigkeit ist $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (S = Siemens).

Da $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$ entspricht (siehe Gleichung 3), findet man in der Literatur häufig noch die Maßeinheit $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ für κ .

Beindet sich ein z -fach geladenes Ion A^{z+} in einem elektrischen Feld, so findet eine Wanderung des geladenen Ions zur entgegengesetzt geladenen Elektrode statt. Somit hängt der Widerstand R von der bereits erwähnten Geometrie der Messzelle, von der Art (Größe, Ladung des Ions) und der Konzentration des Elektrolyten ab.

Wird die spezifische Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration c bestimmt, so erhält man den in Abb. 1 dargestellten prinzipiellen Verlauf.

Zunächst erwartet man, dass die Leitfähigkeit eines starken Elektrolyten stetig mit der Ionenkonzentration zunimmt. Diese Erwartung bestätigt sich aber nur für den ersten Teil der Kurve. Mit steigender Konzentration steigt nämlich auch die gegenseitige Behinderung der Ionen, die eine Herabsetzung der Leitfähigkeit zur Folge hat. Die sich ausbildenden Ionenwolken (Assoziate) führen zur Abschirmung von Ladungsträgern. Deshalb stehen nicht alle Ionen für den Ladungstransport voll zur Verfügung. Darüber hinaus besitzen die Ionenwolken eine geringere Beweglichkeit als die Einzelionen; sie sind dadurch in ihrer Wanderung zwischen den Elektroden des Leitfähigkeitsgefäßes behindert.

Bei den schwachen Elektrolyten sinkt mit steigender Konzentration der Dissoziationsgrad, der Folgeeffekt ist dann der gleiche wie bei starken Elektrolyten. Bei einem bestimmten Wert von c im Maximum werden sich beide Effekte gerade kompensieren. Danach tritt trotz Erhöhung der Konzentration eine Abnahme der Leitfähigkeit ein, da der Dissoziationsgrad abnimmt.

Allgemein gilt:

Die spezifische Leitfähigkeit κ ist abhängig von der Konzentration c . Sie erreicht ihren maximalen Wert, wenn die Zahl der frei beweglichen Ionen am größten ist.

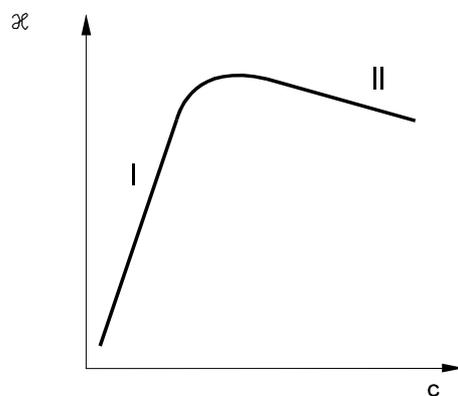


Abb. 1: Prinzipieller Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit

Ein entsprechendes Diagramm erhalten Sie unter 3.2 in doppeltlogarithmischer Darstellung.

Ein guter Vergleich von Leitfähigkeitsangaben wird ermöglicht, wenn man sich immer auf die gleiche Elektrolytmenge in einer Lösung anstatt auf dasselbe Lösungsvolumen bezieht.

Wird die Leitfähigkeit auf die Stoffmenge 1 mol Elektrolyt in der Lösung bezogen, so spricht man von der molaren Leitfähigkeit Λ_m . Die molare Leitfähigkeit ergibt sich als Proportionalitätsfaktor für die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit starker Elektrolyte.

$$\kappa = \Lambda_m \cdot c \quad (6)$$

Berücksichtigt man, dass üblicherweise die Konzentration c in mol/l angegeben wird, die spezifische Leitfähigkeit jedoch in $S \cdot cm^{-1}$, so ergibt sich für starke und auch für schwache Elektrolyte:

$$\Lambda_m = \kappa \cdot \frac{1000}{c} \quad \text{in } [S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}] \quad (7)$$

Für den Vergleich der Leitfähigkeiten von Elektrolyten verschiedenen Ladungstyps ist es sinnvoll, in Gleichung (5) bzw. (6) die Äquivalentkonzentration c_n einzusetzen. Man spricht dann von der **Äquivalentleitfähigkeit Λ_{ev}** .

$$\Lambda_{\text{ev}} = \alpha \cdot \frac{1000}{c_n} = \alpha \cdot \frac{1000}{z \cdot c} = \frac{\Lambda_m}{z} \quad (8)$$

Obwohl man annehmen sollte, die so definierte Äquivalentleitfähigkeit ist konzentrationsunabhängig (schließlich bezieht man sich ja auf äquivalente Elektrolytmengen, die immer gleiche Elektrizitätsmengen transportieren können!), zeigt die Praxis eine Abnahme von Λ_{ev} mit steigender Konzentration. Ein entsprechendes Diagramm erhalten Sie unter 3.2. Diese Abnahme beruht ebenfalls - wie bereits erwähnt - bei schwachen Elektrolyten vor allem auf der Abnahme des Dissoziationsgrades mit steigender Konzentration und bei starken Elektrolyten auf der gegenseitigen Behinderung der Ionen und der Ausbildung von Ionenwolken.

Mit zunehmender Verdünnung ($c_n \rightarrow 0$) strebt die Äquivalentleitfähigkeit einem endlichen Grenzwert zu, den man als Grenzleitfähigkeit Λ_∞ (Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung) bezeichnet. In "unendlich verdünnten Lösungen" treten keine interionischen Wechselwirkungen mehr auf. Die Ladungsträger besitzen die größtmögliche Beweglichkeit und behindern sich nicht mehr gegenseitig beim Ladungstransport.

Im Bereich niedriger Konzentrationen ($c_n < 10^{-2}$ mol/l) gilt für starke Elektrolyte folgende Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von der Äquivalentkonzentration c_n nach dem Quadratwurzelgesetz von Kohlrausch:

$$\Lambda_{\text{ev}} = \Lambda_\infty - A \sqrt{c_n} \quad (9)$$

Die Äquivalentleitfähigkeit starker Elektrolyte nimmt - beginnend bei unendlicher Verdünnung - mit der Quadratwurzel aus der Äquivalentkonzentration ab.

Trägt man Λ_{ev} als Funktion von $\sqrt{c_n}$ auf, so erhält man durch Extrapolation auf $\sqrt{c_n} = 0$ eine Möglichkeit zur Bestimmung des stoffspezifischen Wertes von Λ_∞ . Der Anstieg der Geraden hängt von der Ionenwertigkeit ab.

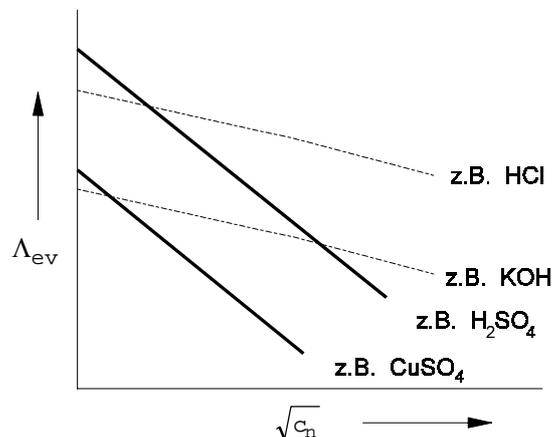
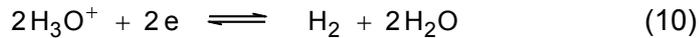


Abb. 2: Prinzipieller Verlauf von Λ_{ev} in Abhängigkeit von $\sqrt{c_n}$ und der Wertigkeit des Elektrolyten im Bereich hoher Verdünnung (Quadratwurzelgesetz von Kohlrausch)

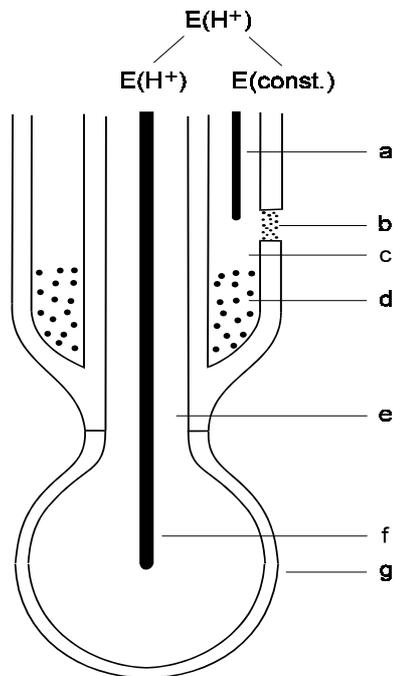
Leitfähigkeitsmessungen an Elektrolytlösungen werden heute prinzipiell mit hochfrequentem Wechselstrom durchgeführt, da es bei Verwendung von Gleichstrom durch Elektrolyse zu chemischen Veränderungen in der Lösung und zur Polarisation der Elektroden kommen würde. Im Wechselfeld kann dagegen ein Ionenstrom fließen, ohne dass eine Entladung stattfindet.

Die **elektrochemische pH-Messung** beruht darauf, dass das Potenzial E (Elektrodenpotenzial) bestimmter elektrochemischer Elektroden (auch Halbzellen) von der Konzentration der Hydroniumionen der umgebenden Lösung, d.h. vom pH-Wert abhängt. So gilt z.B. für die Wasserstoffelektrode:



Schaltet man eine solche Elektrode mit einer anderen, nicht pH-abhängigen Elektrode zusammen, so ergibt die Differenz der Potenziale eine pH-abhängige Spannung, die mit einem Voltmeter gemessen werden kann.

Beim Eintauchen einer Glaselektrode in eine H_3O^+ -Ionen enthaltende Messlösung entsteht an der äußeren Quellschicht der Glasmembran (g) ein Potenzial, das ausschließlich durch die Konzentration an H_3O^+ -Ionen bestimmt wird (Anwendung der Nernstschen Gleichung). Dieses pH-abhängige Potenzial kann über die Innenfüllung (e) und Ableitelektrode (f) mit dem konstanten Potenzial einer sogenannten Bezugs-elektrode (a,c,d) verglichen werden. Die so erhaltene Potenzial- oder Spannungsdifferenz wird mit einem Voltmeter bestimmt und ist (nach Eichung des Messgerätes) ein direktes Maß für den pH-Wert der Messlösung. Bei den heute verwendeten kombinierten Glaselektroden sind Glaselektrode und Bezugs-elektrode zu einer Einheit zusammengefasst (Einstabmesskette). Die Gleichgewichtseinstellung benötigt etwa 2-3 Minuten.



Schnitt durch eine kombinierte Glaselektrode

- a) Bezugs-elektrode (Ag/AgCl)
- b) Diaphragma
- c) Bezugs-elektrolyt (KCl gesättigt)
- d) AgCl (fest)
- e) Innenfüllung (Puffer)
- f) Arbeitselektrode
- g) Glasmembran mit Quellschicht

3. Hinweise zur Versuchsdurchführung

3.1 Eichung der Leitfähigkeitsapparatur; Bestimmung der Zellkonstanten

Die Zellkonstante wurde bereits vor dem Praktikum durch das Lehrpersonal ermittelt. Vergleichen Sie diese mit der werkseitig angegebenen Zellkonstanten, die auf der elektrischen Zuleitung der Elektrode angebracht ist.

3.2 Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen

Die Geräteeinstellungen entsprechend 3.1 bleiben nun unverändert.

Auf der linken Skala im Display werden die Leitfähigkeit, auf der rechten Skala die Temperatur der Lösung angezeigt. Der Leitfähigkeitswert wurde dabei automatisch auf 25 °C umgerechnet.

- a) Kontrollieren Sie zunächst, ob die Leitfähigkeit des verwendeten deionisierten Wassers $5 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ nicht überschreitet!
Beobachten Sie dann die Veränderung von κ beim Einblasen von Atemluft mittels Kapillare in das deionisierte Wasser! Wie groß wird die Leitfähigkeit?
- b) Die zu vermessenden Salzlösungen werden in kleinen Schraubgläsern bereitgestellt.
- c) Die Messung der spezifischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration wird gleich im entsprechenden Schraubglas durchgeführt.
Beginnen Sie mit der jeweils niedrigsten Konzentration!

Auswertung zu 3.2c):

1. Die gemessenen Werte der spezifischen Leitfähigkeit sind gegen die molare Konzentration c der Salzlösung doppeltlogarithmisch aufzutragen (Papier wird gestellt, Kurvenlineal mitbringen).
2. Berechnen Sie aus den Zahlenwerten der spezifischen Leitfähigkeit und der zugehörigen Elektrolytkonzentration für die Wertetabelle des Arbeitsblatts die Äquivalentkonzentration Λ_{ev} (gem.) und tragen Sie diese auf Millimeterpapier gegen $\sqrt{c_n}$ auf, um daraus die entsprechende Kurve zu zeichnen. (normales Millimeterpapier mitbringen!) Die entstehende Kurve ist **nur** im Bereich hoher Verdünnung linear auszugleichen.
3. Man erhält nun die Werte für Λ_{ev} (ber.) und aus der linearen Funktion den Zahlenwert für Λ_{∞} . Dafür benötigen Sie die Methode der linearen Regression, die Sie zu Beginn dieses Praktikums kennen müssen! (siehe Anlage)

3.3 Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes von Wasserproben

(Wasserproben können von Studenten mitgebracht werden!)

Arbeitsschritte:

- a) Messung des κ - Wertes von ausgegebenen oder mitgebrachten Wasserproben.
- b) Messung des pH-Wertes der Wasserproben mittels Glaselektrode.

Auswertung:

Rechnen Sie die gemessenen Werte für κ unter der Annahme, dass in der Wasserprobe nur NaCl vorhanden wäre, mit $1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \approx 0,5 \text{ mg NaCl} / \text{l}$, in die sogenannte Salinität (Salzigkeit) um.

3.4 Aufnahme der Titrationskurve einer Neutralisationsreaktion mittels Glaselektrode

Die Titrationskurve beschreibt die während einer Säure-Base-Titration in der zu untersuchenden Lösung vor sich gehende pH-Wertänderung in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge Maßlösung. Zur graphischen Darstellung trägt man den pH-Wert (Ordinate) gegen den Verbrauch an Titratorlösung (Abszisse) auf.

200 ml der zu titrierenden starken oder schwachen Säure werden in einem Becherglas vorgegeben, 3 Tropfen Phenolphthalein-Indikatorlösung zugesetzt und die Magnetrührung eingeschaltet. Die Einstabmesskette ist so am Stativ zu befestigen, dass die Glaselektrode mit der gesamten Kugel in die Lösung taucht. Aus der Bürette werden jeweils 2 ml der Titrierlösung (NaOH) zugesetzt und der pH-Wert gemessen. In der Nähe des Neutralpunktes (etwa zwischen 17 und 22 ml) wird der pH-Wert jeweils nach Zugabe von nur 0,4 ml Titrierlösung abgelesen und dabei der Indikatorumschlag beobachtet und notiert. Wenn insgesamt 40 ml Natronlauge zugesetzt worden sind, wird die Messung beendet. Zeichnen Sie beide Kurven einer Praktikumsgruppe in ein Diagramm und kennzeichnen Sie den Umschlagpunkt des Indikators!

Vergleichen Sie die erhaltenen Kurven mit den im Praktikumskomplex Säure - Base - Titration bei Kontrollaufgabe 4.5 gezeichneten Kurven und entscheiden Sie, ob Sie eine starke oder schwache Säure titriert haben!

Achtung: Äußerste Vorsicht beim Umgang mit der empfindlichen Glaselektrode!
Vor und nach jeder Messung ist die Glaselektrode mit deionisiertem Wasser abzuspülen und nach dem Messvorgang muss die Glaselektrode in das Gefäß mit deionisiertem Wasser zurückgestellt werden.
Auf keinen Fall Glasmembran berühren!

4. Kontrollfragen

4.1 Für eine Salzlösung wurden folgende κ - Werte im angegebenen Konzentrationsbereich gemessen:

c in mol/l	0,001	0,002	0,005	0,01
κ in mS/cm	0,229	0,446	0,983	2,042

Ermitteln Sie durch lineare Regression die Parameter a und b der Gleichung $\kappa = a + b c$ und bestimmen Sie die prozentuale Abweichung zwischen gemessenen und berechneten κ - Werten (siehe Anlage)! Die berechneten Werte sind gleich 100 % zu setzen!

- 4.2 Warum darf man bei Leitfähigkeitsmessungen keinen Gleichstrom verwenden? Welche elektrochemischen Prozesse würden in einer wässrigen Natriumchloridlösung sonst ablaufen, wenn die Messelektroden aus Platin bestehen würden?
- 4.3 Wieso können manche Gase (z.B. O₂, HCl, Ar, CO₂, He, SO₂, N₂), wenn sie in Wasser gelöst werden, die Leitfähigkeit erhöhen, andere nicht (3 Reaktionsgleichungen formulieren)? Welche der genannten Gase beeinflussen die Leitfähigkeit nicht?
- 4.4 Erläutern Sie die grundsätzlichen Unterschiede zwischen starken und schwachen Elektrolyten! Verwenden Sie dabei die Begriffe elektrolytische Dissoziation und Dissoziationsgrad!
- 4.5 Warum leitet Graphit den elektrischen Strom und Diamant nicht, obwohl doch beide aus Kohlenstoff bestehen? Begründen Sie Ihre Antwort mit der besonderen Art der chemischen Bindung des Kohlenstoffs!
- 4.6 Wie ändert sich die elektrische Leitfähigkeit von Leitern 1. Klasse, Leitern 2. Klasse und Halbleitern mit der Temperatur? Leiten Nichtmetalle den elektrischen Strom?
- 4.7 Was versteht man unter Supraleitfähigkeit? Geben Sie ein stoffliches Beispiel an!

- 4.8** Wie groß ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit (in $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) einer salzhaltigen Wasserprobe von 25 °C, wenn die Gefäßkonstante der verwendeten Leitfähigkeitszelle $0,982\text{ cm}^{-1}$ und der gemessene Widerstand $R = 1,24 \cdot 10^2\ \Omega$ betragen? Wie ändert sich allgemein die spezifische Leitfähigkeit bei sinkender Temperatur? Berechnen Sie noch die entsprechende Leitfähigkeit (in $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) bei 275,15 K!
- 4.9** Wenn man Natronlauge mit Salzsäure titriert, so nimmt die Leitfähigkeit der Lösung bis zum Äquivalenzpunkt ab; bei weiterer Säurezugabe steigt sie jedoch wieder an. Wie lässt sich dieses Phänomen erklären? Wie ermittelt man rechnerisch den pH-Wert einer starken Säure im Gegensatz zu dem einer schwachen Säure?
- 4.10** Welchem Gleichungstyp entspricht mathematisch das Quadratwurzelgesetz von Kohlrausch? Der Anstieg der Geraden in Abb. 2 entspricht welcher Größe?

5 Arbeitsschutz im chemischen Praktikum

Für die in diesem Versuchskomplex durchzuführenden Laborarbeiten, insbesondere den **Umgang mit Gefahrstoffen**, gelten die folgenden, in der Arbeitsschutzunterweisung erläuterten, *Betriebsanweisungen (BA) nach §20 Gefahrstoffverordnung*:

1. Arbeitsplatzbezogene BA (Allgemeine Laborordnung des Praktikumlabor)
2. Stoffbezogene BA für die laut Praktikumsvorschrift verwendeten Stoffe und Zubereitungen

Die Betriebsanweisungen sind Bestandteil der Versuchsvorschrift und hängen im Labor aus!

Erste Hilfe bei Unfällen wird durch das Lehrpersonal organisiert.

Ersthelfer: Frau Dipl-Chem. U. Greif

Literatur: F. Bergler: Physikalische Chemie für chemisch-technische Assistenten, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York

Praktikumsvorschrift und Lösungen der Kontrollfragen zum Praktikumskomplex „Säure - Base – Titration“

R. Pfestorf, H. Kadner: Chemie - ein Lehrbuch für Fachhochschulen, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main

Lineare Regression

Beim Lösen der Kontrollfrage 4.1, bei der Auswertung unter 3.2c und überhaupt in der Praxis steht man oft vor dem Problem, die "beste Gerade" durch eine Reihe von Punkten zu ziehen. Man löst dieses Problem entweder nach Augenmaß oder durch eine einfache Rechnung. Dabei bestimmt man die Konstanten a und b einer Funktion $y = a + bx$ so, dass die Übereinstimmung mit den experimentellen Punkten optimal wird. Dieses Verfahren heißt lineare Regression und ist ein Spezialfall der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Es läuft wie folgt ab:

1. (x_i, y_i) sollen die Koordinaten der Datenpunkte sein, wobei i von 1 bis n läuft.
2. Man berechne:

$$\begin{aligned} \sum_1^i x_i &\rightarrow \sum x \\ \sum_1^i y_i &\rightarrow \sum y \\ \sum_1^i x_i \cdot y_i &\rightarrow \sum x y \\ \sum_1^i x_i^2 &\rightarrow \sum x^2 \end{aligned}$$

3. Man ermittle nun die Konstanten a und b:

$$a = \frac{\sum x \cdot \sum x y - \sum x^2 \cdot \sum y}{(\sum x)^2 - n \sum x^2}$$

$$b = \frac{\sum x \cdot \sum y - n \sum x y}{(\sum x)^2 - n \sum x^2}$$

Bei der Berechnung von Λ_{ev} nach Gleichung 9 auf Seite 4 gilt:

$$b = -A$$

$$a = \Lambda_{\infty}$$

Anmerkung: Auf wissenschaftlichen Taschenrechnern lassen sich die Summationen unter 2. bzw. die Berechnung von a und b unter 3. bei entsprechender Eingabe der Datenpaare direkt ablesen.