

Kapitel 5

Elektrochemie

- 5.1 Grundbegriffe
- 5.2 Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen
- 5.3 Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit
- 5.4 Starke Elektrolyte
- 5.5 Schwache Elektrolyte
- 5.6 Konduktometrische Titration: Titrationskurven

Relevante Praktikumsversuche:

- Versuch Nr. 1: Dissoziationskonstante
- Versuch Nr. 2: Konduktometrische Titration
- Versuch Nr. 7: Auflösungsgeschwindigkeit eines Salzes

- Die Elektrochemie beschäftigt sich mit den Phänomenen, die im Zusammenhang mit dem Auftreten **geladener Teilchen** stehen. Dies ist typischerweise in Elektrolyten der Fall.
- Elektrolyt:** Chemische Verbindung, die im festen, flüssigen oder gelösten Zustand aus Ionen (Anionen und Kationen) aufgebaut ist oder in Ionen dissoziiert.
Beispiele: Festelektrolyte: Salze, Polymerelektrolyte
 Flüssigelektrolyte: Salzschnmelzen, ionische Flüssigkeiten
 Lösungen: Salzlösungen, Säuren, Basen
- Man unterscheidet **echte** und **potentielle Elektrolyte**:
 - echter Elektrolyt: besteht im festen Aggregatzustand aus Ionenkristallen, seine Schmelze oder Lösung, seltener auch der Feststoff leiten den elektrischen Strom.
$$\text{NaCl (s)} \rightarrow \text{Na}^+ \text{ (aq)} + \text{Cl}^- \text{ (aq)}$$
 - potentieller E.: Die Ionen entstehen erst durch die chem. Reaktion mit dem Lösungsmittel.
$$\text{HCl (g)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)} + \text{Cl}^- \text{ (aq)}$$
- Elektrolyte sind **Leiter 2. Ordnung**. Das heißt, die elektrische Leitfähigkeit beruht auf der Bewegung von **Ionen**.
In **Leitern 1. Ordnung** (z.B. Metalle, Graphit, einige Metalloxide) kommt die elektrische Leitfähigkeit hingegen durch den Transport von **Elektronen** (e^-) zustande.

5. Elektrochemie

5.1 Grundbegriffe

- Betrachtet man den Elektrolyten als thermodynamisches System, so ist dieses nach außen immer elektrisch neutral. Die **Elektroneutralitätsbedingung** muss erfüllt sein:

$$|z^+ \cdot \nu^+| = |z^- \cdot \nu^-|$$

z^+, z^- : Ladungszahlen der Ionen
 ν^+, ν^- : stöchiometrische Faktoren

Beispiel: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ $\nu^+ = 2, z^+ = +1$ und $\nu^- = 1, z^- = -2$

- Elektrochemische Prozesse finden in **elektrochemischen Zellen** statt:

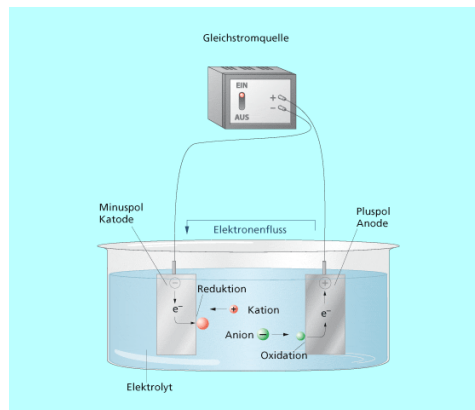


Abb. 5.1: Aufbau einer elektrochemischen Zelle.

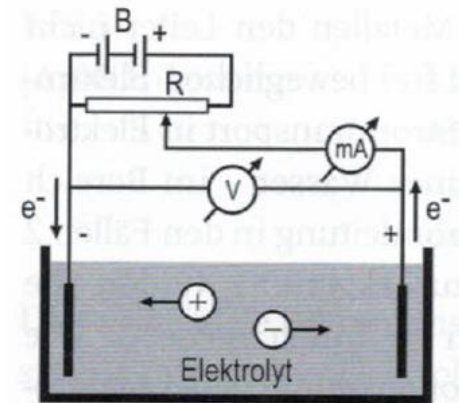


Abb. 5.2: Schaltbild einer elektrochemischen Zelle.

- Bestandteile: Gleichstromquelle, Strommesser, äußerer Leiterkreis mit Elektroden (Anode + Kathode), diese tauchen in Elektrolytlösung ein. In der Lösung findet Ionenleitung statt (Leiter 2. Ordnung), im Schaltkreis dagegen Elektronenleitung (Leiter 1. Ordnung).

5.2 Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen

Wie erfolgt in Elektrolytlösungen der Transport elektrischer Ladungen?:

- Legt man an die Elektroden der elektrolytischen Zelle eine Spannung U an, so besteht zwischen den Elektroden im Abstand l ein elektrisches Feld der Feldstärke E :

$$|\vec{E}| = \frac{U}{l}$$

- Wegen dieses Feldes wirkt auf Ionen der Sorte i mit der Ladungszahl z_i eine Feldkraft F_E :

$$|\vec{F}_E| = z_i \cdot e \cdot |\vec{E}|$$

Diese Kraft beschleunigt die Kationen in Richtung Kathode und die Anionen in Richtung Anode.

- Die Ionen bewegen sich durch die Lösung und unterliegen dabei einer mit steigender Geschwindigkeit zunehmenden Reibungskraft. Diese wird durch das sog. **STOKES'sche Gesetz** beschrieben:

$$|\vec{F}_R| = 6\pi \cdot \eta \cdot r_i \cdot |\vec{v}_i|$$

Hier sind η die Viskosität der Lösung, r_i der Ionenradius und v_i die Geschwindigkeit des Ions.

- Die Reibungskraft wirkt der Kraft des elektrischen Feldes entgegen, so dass sich nach kurzer Zeit eine konstante Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen einstellt.

Aus dem Kräftegleichgewicht $|\vec{F}_E| = |\vec{F}_R|$ folgt dann:

$$|\vec{v}_i| = \frac{z_i \cdot e \cdot |\vec{E}|}{6\pi \cdot \eta \cdot r_i}$$

5.2 Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen

- Die Geschwindigkeit $|\vec{v}_i|$ hängt vom Ion ab (z_i, r_i), vom Lösungsmittel (η) und von der Feldstärke. Um zumindest die letzte Abhängigkeit zu eliminieren, definiert man die **Beweglichkeit der Ionen**:

$$u_i = \frac{|\vec{v}_i|}{|\vec{E}|} = \frac{z_i \cdot e}{6\pi \cdot \eta \cdot r_i}$$

Über die Viskosität η des Lösungsmittel hängt u_i auch von Temperatur und Druck ab.

- Wir betrachten eine Lösung, die aus je einer Kationen- und einer Anionensorte bestehen soll. Sind n^+ und n^- jeweils die Zahl der Kationen und Anionen pro cm^3 Lösung, dann ist das Produkt

$$n^+ \cdot v^+ \quad \text{bzw.} \quad n^- \cdot v^-$$

die Menge der jeweiligen Ionen, die pro Sekunde durch die Fläche A hindurchtritt.

- Die pro Sekunde durch A hindurchtretende Ladung Q entspricht der Stromstärke I und lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$I = \frac{Q}{t} = A \cdot e \left(\nu^+ \cdot z^+ \cdot n^+ \cdot v^+ + \nu^- \cdot |z^-| \cdot n^- \cdot v^- \right)$$

- Setzt man nun die Stoffmengenkonzentration $c = n/N_A$ ein, folgt:

$$I = \frac{Q}{t} = A \cdot e \cdot N_A \left(\nu^+ \cdot z^+ \cdot c^+ \cdot v^+ + \nu^- \cdot |z^-| \cdot c^- \cdot v^- \right)$$

- Das Produkt $e \cdot N_A$ aus Elementarladung und AVOGADRO-Zahl wird zu einer neuen Konstante zusammengefasst:

$$F = e \cdot N_A$$

FARADAY-Konstante

$$F = 96.485,3 \text{ As} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5.2 Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen

- Nun kann man für die Geschwindigkeiten v_i die Beweglichkeiten $u_i = \frac{v_i}{E}$ einsetzen:

$$I = \frac{Q}{t} = A \cdot F \cdot E \left(\nu^+ \cdot z^+ \cdot c^+ \cdot u^+ + \nu^- \cdot |z^-| \cdot c^- \cdot u^- \right)$$

- Verwendet man nun noch den Ausdruck für die elektrische Feldstärke $E = U/l$, dann erhält man einen Zusammenhang zwischen den typischen elektrischen Messgrößen I und U :

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{A \cdot F}{l} \left(\nu^+ \cdot z^+ \cdot c^+ \cdot u^+ + \nu^- \cdot |z^-| \cdot c^- \cdot u^- \right) \cdot U$$

- Nach dieser Gleichung ist der fließende Strom proportional zur abfallenden Spannung. Dies lässt sich zusammenfassen als:

$$I = G \cdot U$$

G – Leitwert

$[G] = 1 \, \Omega^{-1} = 1 \, \text{S} \, (1 \, \text{Siemens})$

- Der Leitwert der Elektrolytlösung lässt sich in Anteile der positiven und negativen Ladungsträger aufspalten. Er hängt ab von:
 - den beteiligten Ionensorten
 - ihren Konzentrationen
 - der Viskosität η des Lösungsmittels
 - der Temperatur T
 - Querschnittsfläche A und Abstand l der Elektroden

5.2 Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen

- Diesen aus der Betrachtung der Ionenbewegung abgeleiteten Zusammenhang kann man auch aus der Definition des OHM'schen Widerstands heraus verstehen:

$$I = \frac{\Delta\phi}{R} = \frac{U}{R} \quad \text{OHM'sches Gesetz}$$

Die elektrische Spannung U fasst man als Potentialdifferenz $\Delta\phi$ zwischen zwei Platten auf.

- Die Stromleitung zwischen den Platten erfolgt wie in einem Leiter mit konstantem Querschnitt. Eine solche Anordnung nennt man **Leitfähigkeitsmesszelle**.
- Der elektrische Widerstand einer solchen Messanordnung ergibt sich aus:

$$R = \varrho \cdot \frac{l}{A} \quad \varrho - \text{spezifischer Widerstand} \quad [\varrho] = 1 \, \Omega \cdot \text{cm} \\ (\text{stoffspezifische Größe})$$

- In der Elektrochemie arbeitet man, anders als in der Elektrotechnik, mit dem Leitwert anstelle des Widerstandes. Der zuvor definierte Leitwert ergibt sich einfach als dessen Kehrwert:

$$G = \frac{1}{R} \quad G - \text{Leitwert} \quad [G] = 1 \, \Omega^{-1} = 1 \, \text{S} \, (1 \, \text{Siemens})$$

- Wie für den Widerstand R lässt sich auch für den spezifischen Widerstand ϱ der Kehrwert definieren. Dieser wird als spezifische Leitfähigkeit κ bezeichnet:

$$\kappa = \frac{1}{\varrho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \quad \kappa - \text{spezifische Leitfähigkeit} \\ [\kappa] = 1 \, \text{S/cm}$$

5.2 Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen

- Die spezifische Leitfähigkeit ist ebenso wie der Leitwert G abhängig von Temperatur, Konzentration und den Abmessungen der Zelle. Letztere werden unter dem Begriff Zellkonstante zusammengefasst:

$$C = \frac{l}{A} \quad C - \text{Zellkonstante} \quad [C] = \text{m}^{-1}$$

Diese wird für jede verwendete Messzelle durch eine Kalibrierungsmessung einer Lösung mit bekanntem κ -Wert ermittelt. (Im Praktikum erfolgte dies durch die Laborantinnen in der Versuchsvorbereitung.)

- Häufig ist es sinnvoll, die Leitfähigkeit κ auf die Konzentration des Elektrolyten zu beziehen. Hierzu definiert man die molare Leitfähigkeit Λ als Proportionalitätsfaktor:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad \Lambda - \text{molare Leitfähigkeit} \quad [\Lambda] = 1 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

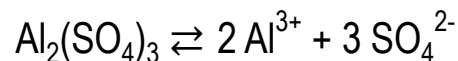
- Berücksichtigt man die Wertigkeit der Kationen und Anionen, so kann man die Leitfähigkeiten verschiedener Elektrolyte vergleichen, indem man die Äquivalentleitfähigkeit über die Äquivalentkonzentration c_{eq} definiert:

$$\Lambda_{\text{eq}} = \frac{\kappa}{c_{\text{eq}}} = \frac{\kappa}{|z_i| \cdot \nu_i \cdot c} \quad \Lambda_{\text{eq}} - \text{Äquivalentleitfähigkeit}$$

Wegen der Elektroneutralitätsbedingung kann i entweder das Kation oder das Anion sein, beide liefern den gleichen Wert für c_{eq} bzw. Λ_{eq} .



$$|z_i| = \nu_i = 1 \quad \text{und damit } c = c_{\text{eq}}$$



$$z^+ \cdot \nu^+ = 3 \cdot 2 = 6 \quad \text{und} \quad z^- \cdot \nu^- = 2 \cdot 3 = 6$$

5.3 Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit

- Ausgehend von den vorangegangenen Definitionen sollte man folgendes Verhalten erwarten:

Die Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit κ gegen die Elektrolytkonzentration c sollte eine durch den Nullpunkt verlaufende Gerade ergeben, wobei κ mit steigender Konzentration zunimmt. Wie man in Abb. 5.3 sehen kann, ist dies nur im Grenzfall niedriger Konzentrationen so!

Erklärung:

- Zwischen den Ionen wirken elektrostatische Anziehungskräfte, die mit dem COULOMB-Gesetz beschrieben werden:

$$F = \frac{1}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$

- Bei hohen Konzentrationen kommen sich Anionen und Kationen sehr nahe. Mit kleiner werdendem Abstand r steigt die Anziehungskraft F stark an.
- Die Ionen bilden nun **Assoziate**, d.h. größere Strukturen, diese wandern als Neutralteilchen durch die Lösung und tragen nichts mehr zur Leitfähigkeit bei, sie sinkt demnach bei hohen Konzentrationen.

➔ Die Beweglichkeit u der Ionen ist also nicht unabhängig von der Konzentration.

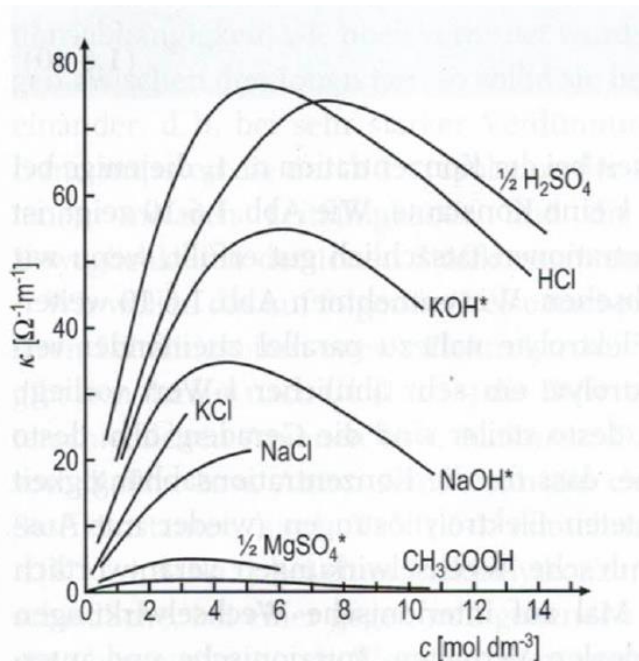


Abb. 5.3: Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte.

5.3 Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit

- Ausgehend von den vorangegangenen Definitionen sollte man folgendes Verhalten erwarten:

Die molare Leitfähigkeit Λ sollte unabhängig von der Konzentration sein.

Wie man in Abb. 5.4 sehen kann, ist dies selbst bei sehr kleinen Konzentrationen nicht der Fall!

Dies gilt insbesondere für mehrwertige Elektrolyte, aber auch z.B. für Essigsäure.

➔ Offenbar ist das Verhalten von Elektrolytlösungen komplexer und abhängig vom betrachteten Elektrolyten.

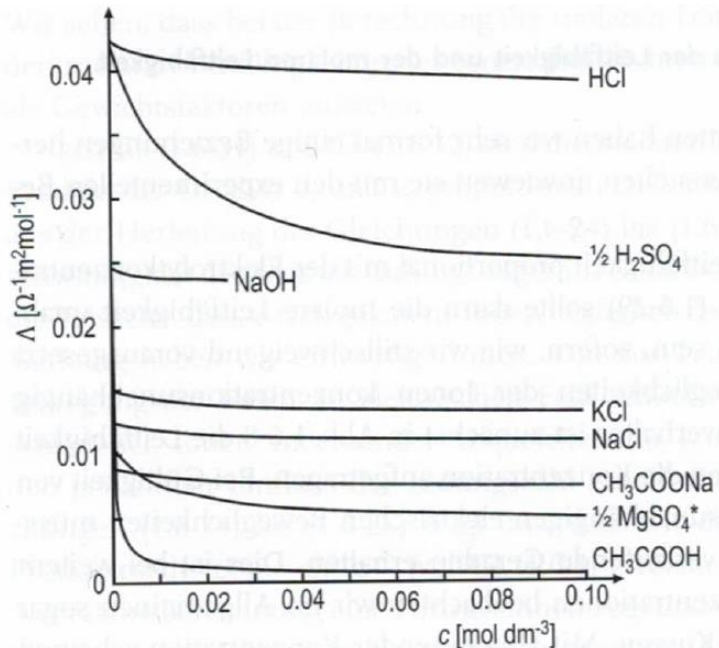
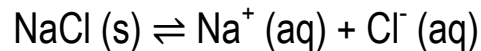


Abb. 5.4: Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte bei kleinen Konzentrationen .

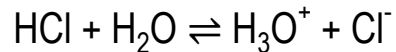
5.3 Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit

Konzept der starken und schwachen Elektrolyte:

- Einige Elektrolyte dissoziieren vollständig und liegen ausschließlich als hydratisierte Ionen vor:

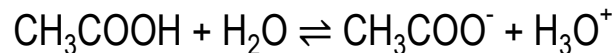


Auch durch Reaktion mit dem Lösungsmittel kann ein Stoff vollständig Ionen bilden:



In beiden Fällen spricht man von einem **starken Elektrolyten**. Hierzu gehören viele Salze sowie starke Säuren und Basen.

- Andere Elektrolyte, z.B. schwache Säuren wie Carbonsäuren, reagieren nicht vollständig mit dem Lösungsmittel:



Das Dissoziationsgleichgewicht liegt hier deutlich auf der linken Seite.

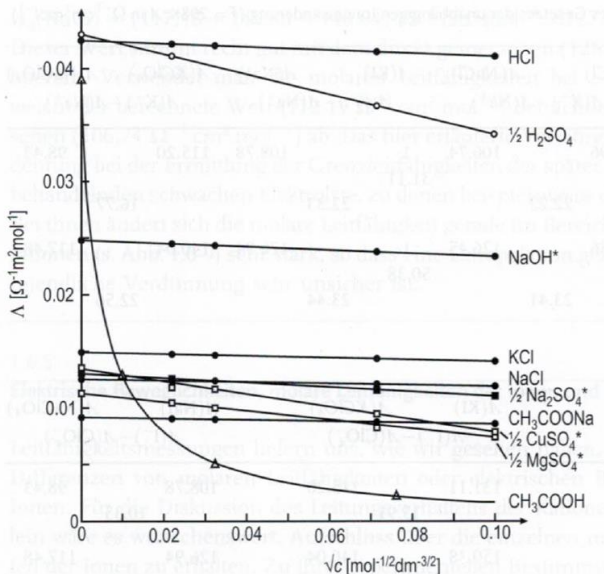
In diesem Fall handelt es sich um einen **schwachen Elektrolyten**.

- Durch Leitfähigkeitsuntersuchungen verschiedenster Elektrolytlösungen fand Friedrich Kohlrausch folgenden empirischen Zusammenhang zwischen der molaren Leitfähigkeit und der Konzentration:

$$\Lambda = \Lambda_0 - k \cdot \sqrt{c}$$

KOHLRAUSCH'sches Quadratwurzelgesetz
(Friedrich Kohlrausch, 1900)

- Die Größe Λ_0 ist die molare Leitfähigkeit, wenn c gegen Null geht, also bei unendlicher Verdünnung. Sie wird als **molare Grenzleitfähigkeit** bezeichnet. Nur diese Größe ist konzentrationsunabhängig!
- Trägt man nun gemessene molare Leitfähigkeiten gegen $\sqrt{c}$ auf, so erhält man **für starke Elektrolyte** eine Gerade. Dies ist bei kleinen Konzentrationen gut erfüllt (Abb. 5.5).



- Für schwache Elektrolyte wie Essigsäure gilt dieser lineare Zusammenhang nicht!
- Für 1:1-Elektrolyte verlaufen die Geraden etwa parallel, d.h. hier sollten ähnliche Werte für die Konstante k resultieren.
- Aus der Extrapolation der Geraden für $c \rightarrow 0$ kann man die molare Grenzleitfähigkeit Λ_0 starker Elektrolyte ermitteln. Diese sind konzentrationsunabhängige Stoffkonstanten.

Abb. 5.5: Molare Leitfähigkeit nach dem KOHLRAUSCH'schen Quadratwurzelgesetz bei 298 K.

- Für schwache Elektrolyte lassen sich molare Grenzleitfähigkeiten nur schwer durch Extrapolation bestimmen, da durch den steilen Anstieg große Fehler resultieren. Kohlrausch fand jedoch auch, dass bei unendlicher Verdünnung die Beweglichkeiten u^+ der Kationen und u^- der Anionen unabhängig von der Art des jeweiligen Gegenions sind und nicht mehr von der Konzentration abhängen.
- Die molare Grenzleitfähigkeit Λ_0 setzt sich dann einfach aus der Summe der molaren Grenzleitfähigkeiten von Anion Λ_0^- und Kation Λ_0^+ unter Berücksichtigung der Stöchiometrie zusammen:

$$\Lambda_0 = \nu^+ \cdot \Lambda_0^+ + \nu^- \cdot \Lambda_0^-$$

Gesetz von der unabhängigen Ionenwanderung

- Dies kann man nutzen, um auch die molare Grenzleitfähigkeit von schwachen Elektrolyten, z.B. Essigsäure zu bestimmen:

$$\begin{aligned}
 \Lambda_0^{\text{CH}_3\text{COOH}} &= \Lambda_0^{\text{H}_3\text{O}^+} + \Lambda_0^{\text{CH}_3\text{COO}^-} \\
 &= \Lambda_0^{\text{H}_3\text{O}^+} + \Lambda_0^{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \Lambda_0^{\text{Na}^+} - \Lambda_0^{\text{Na}^+} + \Lambda_0^{\text{Cl}^-} - \Lambda_0^{\text{Cl}^-} \\
 &= \underbrace{\Lambda_0^{\text{H}_3\text{O}^+} + \Lambda_0^{\text{Cl}^-}}_{\text{starker Elektrolyt}} + \underbrace{\Lambda_0^{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \Lambda_0^{\text{Na}^+}}_{\text{starker Elektrolyt}} - \underbrace{\Lambda_0^{\text{Na}^+} - \Lambda_0^{\text{Cl}^-}}_{\text{starker Elektrolyt}} \\
 &= \Lambda_0^{\text{HCl}} + \Lambda_0^{\text{CH}_3\text{COONa}} - \Lambda_0^{\text{NaCl}}
 \end{aligned}$$

- ➔ Man sucht also zu Kation und Anion des schwachen Elektrolyten jeweils ein passendes Gegenion, welches mit diesen dann einen starken Elektrolyten ergäbe. Den Λ_0 -Wert des schwachen Elektrolyten erhält man aus der Addition/Subtraktion der Λ_0 -Werte dieser starken Elektrolyte.

Beispiele für molare Grenzleitfähigkeiten verschiedener Ionen:

Kation	Λ_0^+ S · cm ² · mol	Kation	Λ_0^+ S · cm ² · mol	Anion	Λ_0^- S · cm ² · mol	Anion	Λ_0^- S · cm ² · mol
H ₃ O ⁺	349,8			OH ⁻	198,6	HCOO ⁻	54,6
Li ⁺	38,7	½ Be ²⁺	45,0			CH ₃ COO ⁻	40,9
Na ⁺	50,1	½ Mg ²⁺	53,1	F ⁻	55,4	C ₂ H ₅ COO ⁻	35,8
K ⁺	73,5	½ Ca ²⁺	59,5	Cl ⁻	76,4	C ₃ H ₇ COO ⁻	32,6
Rb ⁺	77,8	½ Sr ²⁺	59,5	Br ⁻	78,1		
Cs ⁺	77,2	½ Ba ²⁺	63,6	I ⁻	76,8	½ SO ₄ ²⁻	80,0
Ag ⁺	61,9	½ Cu ²⁺	56,6			½ CO ₃ ²⁻	69,3
NH ₄ ⁺	73,6			NO ₃ ⁻	71,5		
N(CH ₃) ₄ ⁺	44,9	1/3 La ³⁺	69,7	ClO ₃ ⁻	64,6	1/3 Fe(CN) ₆ ³⁻	100,9
N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺	32,7	1/3 Ce ³⁺	69,8	BrO ₃ ⁻	55,7	1/3 Fe(CN) ₆ ⁴⁻	110,5
N(C ₃ H ₇) ₄ ⁺	23,4			ClO ₄ ⁻	67,4		
N(C ₄ H ₉) ₄ ⁺	19,5			HCO ₃ ⁻	44,5		

Tab. 5.1: Molare Grenzleitfähigkeiten verschiedener Anionen und Kationen in wässriger Lösung bei 298 K.

Die Daten zeigen:

- Die Grenzleitfähigkeit von H₃O⁺ und OH⁻ ist außergewöhnlich hoch.
- Die Grenzleitfähigkeit nimmt innerhalb der Reihen der Alkali- und Erdalkalimetalle mit steigendem Ionenradius zu.

- Die unterschiedlichen Werte der Grenzleitfähigkeiten diverser Ionen in Tabelle 5.1 lassen sich anhand des Verhaltens der Ionen in wässriger Lösung verstehen.
- Ein wesentlicher Grund ist die **Hydratation** der Ionen, d.h. Wassermoleküle (Dipole) lagern sich an die Ionen an und bilden eine Hydrathülle aus, die mit dem Ion mitwandert. Bei anderen Lösungsmitteln als Wasser spricht man allgemein von **Solvatation**.

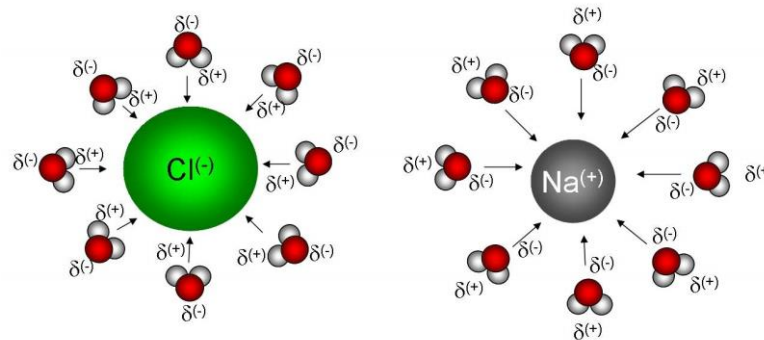


Abb. 5.6: Hydrathülle um Anion und Kation in wässriger Lösung.

- So nehmen in der Reihenfolge K^+ - Na^+ - Li^+ die Grenzleitfähigkeiten ab, weil Li^+ die größte Hydrathülle ausbildet, die immer mitwandert (kleinster Abstand zwischen H_2O -Molekül und Li^+ -Ion).
- Genauso haben zweiwertige Kationen (Ca^{2+} , Ba^{2+}) trotz höherer Ladung kleinere Grenzleitfähigkeiten als einwertige, da sich auch hier vermehrt H_2O -Moleküle anlagern und damit größere Ionenradien resultieren, die die Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld verringern.

- Besonders auffällig in Tabelle 5.1 sind die sehr hohen Grenzleitfähigkeiten des H_3O^+ - und OH^- -Ions.
- Grund hierfür ist ein besonderer Transportmechanismus für die Ladung, der sogenannte **GROTTHUß-Mechanismus** (nach Theodor Grotthuß, 1785-1822):

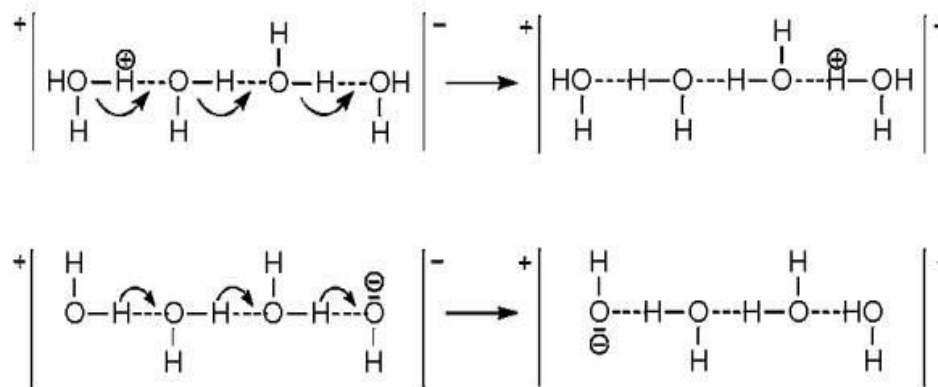


Abb. 5.7: Schematischer Transportmechanismus der elektrischen Ladung bei Hydronium- und Hydroxid-Ionen.

- Jedes Hydronium- bzw. Hydroxid-Ion ist von mehreren Wassermolekülen umgeben, mit denen es Wasserstoffbrücken ausbildet. Die H-Brücken im Wasser werden ständig aufgebrochen und neu gebildet. Bei passender Orientierung der Moleküle zueinander wandert so die Ladung weiter, ohne dass sich das ganze Hydronium- oder Hydroxid-Ion selbst entlang dieses Weges bewegt. Das Proton ist in der Lage, von einem Molekül zum nächsten zu „tunneln“ (quantenmechanischer Effekt).

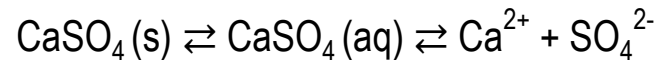
Zur Temperaturabhängigkeit der molaren Grenzleitfähigkeit:

- Da alle bisher betrachteten Leitfähigkeiten (κ , Λ , Λ_0) temperaturabhängig sind, wird im Praktikum bei den Messungen bei einer konstanten Temperatur gearbeitet. Die Temperaturabhängigkeit von Λ_0 lässt sich unter bestimmten Bedingungen empirisch abschätzen.
- Voraussetzung: im betrachteten Temperaturintervall ändert sich die Hydrathülle des jeweiligen Ions nicht und damit bleibt auch sein Ionenradius konstant.
- Mit steigender Temperatur ändert sich nur die Viskosität η des Lösungsmittels, die über das STOKES'sche Gesetz bei der Definition der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen eine Rolle spielt.
- Unter diesen Bedingungen gilt für viele starke Elektrolyte in einem nicht zu großen Temperaturbereich die **WALDEN'sche Regel** (nach Paul Walden (1863 – 1957), von 1919 – 1934 Professor in Rostock):

$$\Lambda_{0i}^{\pm} \cdot \eta = \frac{F \cdot z_i^2 \cdot e}{6\pi \cdot r_i}$$

- Nach den o.g. Bedingungen stehen auf der rechten Gleichungsseite nur Konstanten. Das heißt, dass das Produkt $\Lambda_{0i}^{\pm} \cdot \eta$ auch konstant sein muss. Anders ausgedrückt:
- ➡ Mit steigender Temperatur und damit sinkender Viskosität des Lösungsmittels steigt auch die molare Grenzleitfähigkeit $\Lambda_{0i}^{\pm}$ der Ionen an, vorausgesetzt, dass sich die Hydrathülle nicht ändert.

- Im Versuch Nr. 7 „Auflösungsgeschwindigkeit eines Salzes“ wurde der starke Elektrolyt CaSO_4 untersucht. Aus Messungen der spezifischen Leitfähigkeit κ sollte die Elektrolytkonzentration bestimmt werden.



- Die Konzentration ergibt sich aus dem Zusammenhang zwischen κ und der Äquivalentleitfähigkeit Λ_{eq} der entstehenden zweiwertigen Ionen ($z^{+/-} = +/-2$; $\nu^{+/-} = 1$):

$$c = \frac{\kappa}{|z^{+/-}| \cdot \Lambda_{\text{eq}}}$$

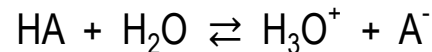
- Da es sich bei CaSO_4 um einen vollständig dissoziierten Elektrolyten handelt, ist Λ_{eq} wiederum konzentrationsabhängig und es gilt das KOHLRAUSCH'sche Quadratwurzelgesetz:

$$c = \frac{\kappa}{|z^{+/-}| \cdot (\Lambda_0 - k \cdot \sqrt{c})}$$

- Problem: Will man nun aus Messwerten κ die Konzentration bestimmen, so lässt sich diese Gleichung nicht nach c auflösen (implizite Funktion).
- Man nutzt daher ein Näherungsverfahren, das Iterationsverfahren (lat. „iterare“ = wiederholen). Durch Wiederholung des immer gleichen Schrittes nähert man sich der Lösung so lange an, bis ein zuvor definiertes Kriterium erfüllt ist.

- Hier bedeutet das also:
$$c_{n+1} = \frac{\kappa}{|z^{+/-}| \cdot (\Lambda_0 - k \cdot \sqrt{c_n})}$$
- Die gesuchte Konzentration ist gefunden, wenn die Bedingung $|1 - c_n/c_{n+1}| < 0,01$ erfüllt ist.
- Für jeden Wert von κ , der zeitabhängig im Experiment bestimmt wurde, geht man wie folgt vor:
 1. Einsetzen des jeweiligen κ (erster Wert ist der von reinem Wasser).
 2. Einsetzen von $c_n = 0$. z , Λ_0 und k sind bekannt. Berechnung von c_{n+1} .
 3. Prüfen der Iterationsbedingung durch Einsetzen in die Gleichung. Bedingung erfüllt?
 - a) Ja.  gesuchte Konzentration ist gefunden.
 - b) Nein.  Nächster Schritt. Einsetzen von c_{n+1} in die rechte Gleichungsseite und Berechnung von c_{n+2} . Danach erneute Prüfung der Iterationsbedingung.
- Diese Prozedur vollzieht man für jeden Messwert in der Tabelle. Dabei ist immer der jeweilige Wert von κ einzusetzen. Für c_n setzt man nun die Konzentration ein, die für den vorangegangenen κ -Wert mit dem o.g. Verfahren bestimmt wurde. Als letzten Wert bestimmt man so die Sättigungskonzentration c_s .

- Bei schwachen Elektrolyten wie Essigsäure oder Propionsäure liegt das **Dissoziationsgleichgewicht** auf der Seite der undissoziierten Spezies. Wie wirkt sich das auf die Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit aus?



- Für diese Gleichgewichtsreaktion kann man das **Massenwirkungsgesetz** aufstellen und die Gleichgewichtskonstante bestimmen (eckige Klammern symbolisieren die Konzentration):

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

- Die Wasserkonzentration ist groß gegenüber allen anderen (55,5 mol/l) und wird sich durch die Lage des Gleichgewichts nicht ändern, bleibt also konstant. Man kann nun K und $[\text{H}_2\text{O}]$ zu einer neuen Konstante zusammenfassen:

$$K_D = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

K_D – Dissoziationskonstante

- Um die Lage des Gleichgewichts zu beschreiben, definiert man ferner den **Dissoziationsgrad** α :

$$\alpha = \frac{\text{dissoziierter Anteil}}{\text{Gesamtmenge des Elektrolyten}}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

5.5 Schwache Elektrolyte

- Die zunächst unbekannten Konzentrationen der dissoziierten Spezies $[\text{H}_3\text{O}^+]$ und $[\text{A}^-]$ lassen sich nun über den Dissoziationsgrad α und Konzentration c der Lösung ausdrücken:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = \alpha \cdot c$$

- Der Rest der Teilchen muss folglich als undissoziierte Säure vorliegen und ergibt sich aus:

$$[\text{HA}] = (1 - \alpha) \cdot c$$

- Diese Ausdrücke können nun in die Gleichung für die Dissoziationskonstante eingesetzt werden:

$$K_{\text{D}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha^2 c^2}{(1 - \alpha) \cdot c} = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)}$$

- Nun kann noch der Ausdruck $\alpha = \Lambda/\Lambda_0$ verwendet werden, um die Dissoziationskonstante durch die Messgröße der molaren Leitfähigkeit auszudrücken:

$$K_{\text{D}} = \frac{\Lambda^2 \cdot c}{\Lambda_0^2 \cdot (1 - \Lambda/\Lambda_0)}$$

$$K_{\text{D}} = \frac{\Lambda^2 \cdot c}{\Lambda_0 \cdot (\Lambda_0 - \Lambda)}$$

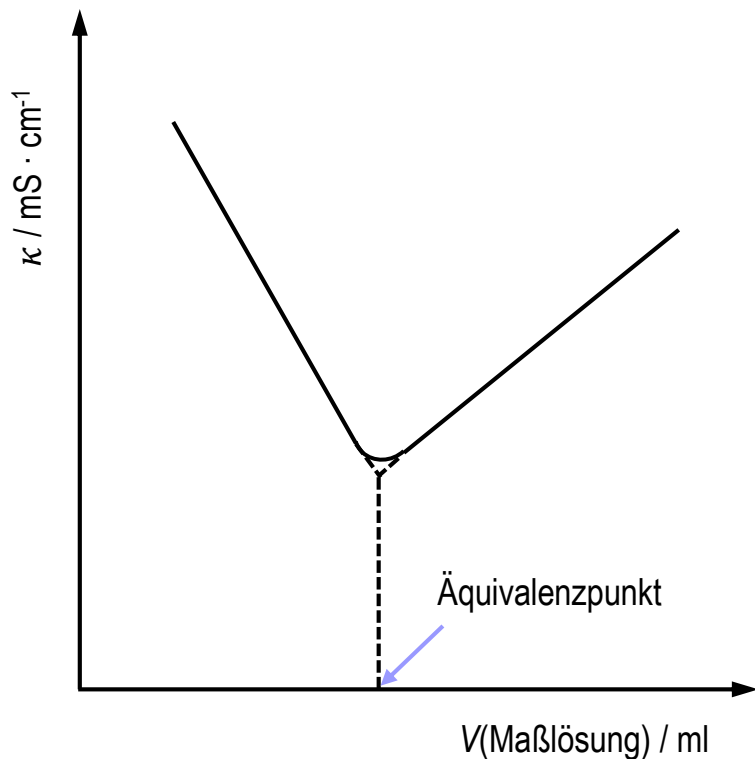
OSTWALD'sches Verdünnungsgesetz

- Damit kann nun aus Messungen der molaren Leitfähigkeit die Dissoziationskonstante eines schwachen Elektrolyten bestimmt werden (Versuch Nr. 1 „Dissoziationskonstante“).

5.6 Konduktometrische Titration: Titrationskurven

Fall 1: Titration einer starken Säure (z.B. HCl) mit einer starken Base (z.B. NaOH):

Das Protolysegleichgewicht liegt vollständig auf der rechten Seite: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$



- Bei Zugabe von NaOH-Maßlösung werden zunächst die in der Lösung vorliegenden H_3O^+ -Ionen neutralisiert.



- In der Gesamtbilanz wird 1 H_3O^+ -Ion durch ein Na^+ -Ion ersetzt. Na^+ hat eine kleinere Grenzleitfähigkeit als H_3O^+ , was dazu führt, dass die **Gesamtleitfähigkeit zunächst sinkt**.
- Am **Äquivalenzpunkt (ÄP)** sind alle H_3O^+ verbraucht. Die **Leitfähigkeit erreicht ein Minimum**.
- Bei weiterer Zugabe von Maßlösung erhöht sich die Gesamtzahl der Ionen in der Lösung, denn es kommen nun sowohl Na^+ als auch OH^- hinzu. Als Folge steigt die Leitfähigkeit deutlich an.

Abb. 5.8: Konduktometrische Titration einer starken Säure mit einer starken Base.

5.6 Konduktometrische Titration: Titrationskurven

Fall 2: Titration einer schwachen Säure (z.B. CH_3COOH) mit einer starken Base (z.B. NaOH):

Das Protolysegleichgewicht liegt auf der linken Seite: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$

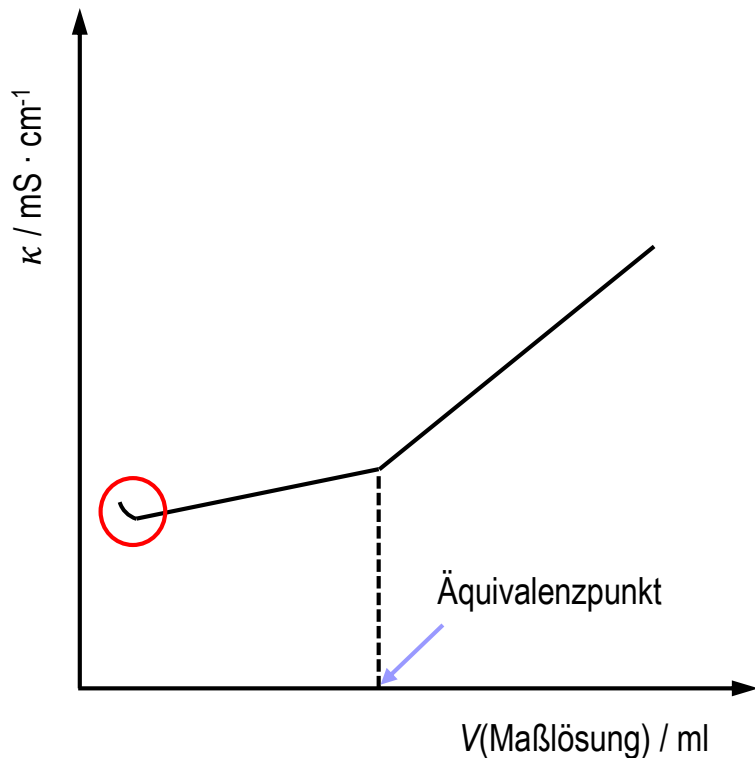
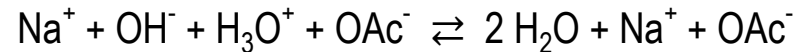
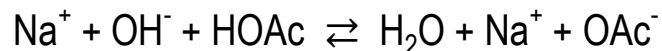


Abb. 5.9: Konduktometrische Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base.

- Zu Beginn liegen sehr wenige H_3O^+ -Ionen vor, die sehr schnell neutralisiert werden. Für kurze Zeit sinkt die Leitfähigkeit.



- Bei weiterer Zugabe von NaOH -Maßlösung wird das GGW nach rechts verschoben, bisher undissoziierte Säuremoleküle dissoziieren jetzt:



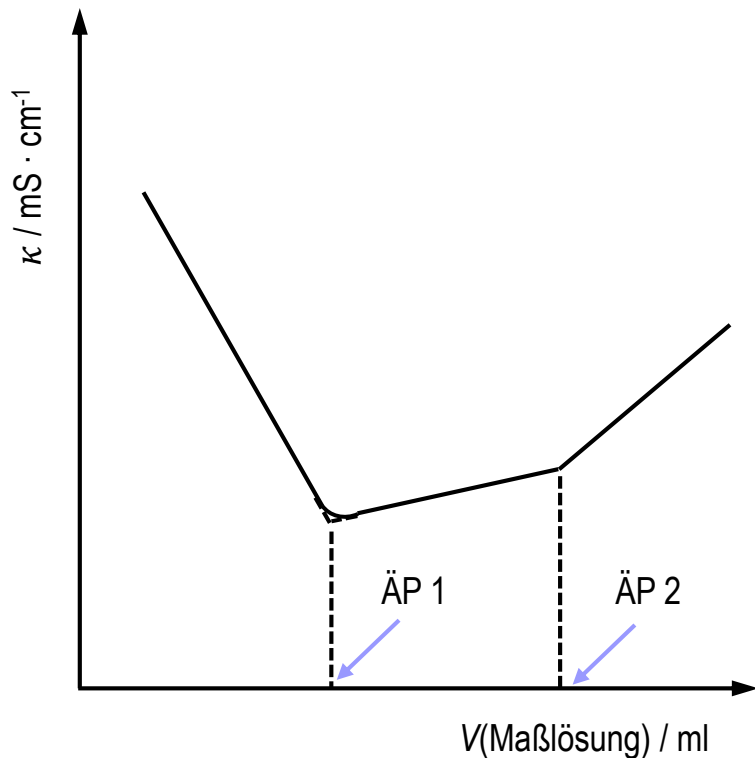
Die Anzahl der Ionen in Lösung und damit die Leitfähigkeit steigen an.

- Ist der ÄP erreicht und Essigsäure verbraucht, verbleiben auch die OH^- -Ionen in Lösung und werden nicht mehr neutralisiert. Die Leitfähigkeit steigt noch stärker an.

Am ÄP zeigt die Titrationskurve einen Knick.

5.6 Konduktometrische Titration: Titrationskurven

Fall 3: Titration eines Gemisches aus starker und schwacher Säure (z.B. HCl und CH₃COOH) mit einer starken Base (z.B. NaOH):

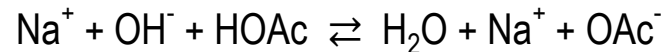


- Gleiche Anfangssituation wie in Fall 1: H_3O^+ -Ionen werden durch Na^+ -Ionen ersetzt, die Leitfähigkeit sinkt.



- Minimum** der Leitfähigkeit am **Äquivalenzpunkt 1** entspricht dem **Gehalt an HCl**.

- Danach liegt die gleiche Situation wie in Fall 2 vor.



- Knick am Äquivalenzpunkt 2** entspricht dem **Gehalt an Essigsäure**. Ist diese vollständig wegtitriert, werden die OH^- -Ionen nicht mehr verbraucht und die Leitfähigkeit steigt noch stärker an.

Abb. 5.10: Konduktometrische Titration eines Gemisches aus starker und schwacher Säure mit einer starken Base.