

Übungen in physikalischer Chemie für Studierende der Pharmazie	
Versuch Nr.: 7	Version 2016
Kurzbezeichnung: Ionenleitfähigkeit	

Elektrolytische Leitfähigkeit

Aufgabenstellung

Der pKs-Wert von Essigsäure (Ethansäure) ist aus Leitfähigkeitsmessungen von Essigsäure, Salzsäure, Natriumchlorid und Natriumacetat zu ermitteln.

Grundlagen

Folgende Fragen sind zusätzlich zu beantworten:

Zur Vorbereitung:

- Wie wird eine Verdünnungsreihe hergestellt?
- Warum verwendet man zur Leitfähigkeitsmessung eine Wechselspannung?

Zur Nachbereitung:

- Warum hat die Essigsäure als mittelstarke Säure eine höhere Grenzäquivalentleitfähigkeit als das vollständig dissoziierte Natriumchlorid?

Die Säurekonstante ist eine Dissoziationskonstante, für die das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz gilt:

$$K_D = K_S = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} c_0 \quad (1).$$

Während die *Totalkonzentration* c_0 nach dem Ansetzen der Lösungen als bekannt vorausgesetzt werden darf, kann die Bestimmung des *Dissoziationsgrades* α über Leitfähigkeitsmessungen erfolgen.

Für schwache Elektrolyte gilt:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \quad (2).$$

Die *Äquivalentleitfähigkeit* Λ erhält man aus der *spezifischen Leitfähigkeit* κ , der *Konzentration* c in mol/cm³ und der *elektrochemischen Wertigkeit* des Elektrolyten z_e :

$$\Lambda = \frac{\kappa}{z_e c} \quad (3).$$

Die *elektrochemische Wertigkeit* des Elektrolyten wird durch Multiplikation der, bei der Dissoziation freigesetzten, Kationenzahl und der Ladung des einzelnen Kations erhalten.

Die *spezifische Leitfähigkeit* wird aus der gemessenen, aber um die Grundleitfähigkeit des Wassers verminderten Leitfähigkeit der Lösung und der Zellkonstante **C** ermittelt:

$$\kappa = C * (G - G_{H_2O}) \quad (4).$$

Die *Zellkonstante C* erhält man aus der an einer Kalibrierlösung gemessenen Leitfähigkeit und der für diese Lösung tabellierten *spezifischen Leitfähigkeit* (siehe Anhang Seite 6). Als Kalibrierlösungen werden meist KCl-Lösungen eingesetzt, bei der vorliegenden Übung ist es aber ausreichend, den Wert der 0,1 M NaCl-Lösung zu verwenden, der in der NaCl-Messreihe ohnehin erhoben wird:

$$C = \frac{\kappa_{0,1 \text{ M NaCl (Tab)}}}{G_{0,1 \text{ M NaCl}} - G_{H_2O}} \quad (5).$$

Die Bestimmung der *Grenzäquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung* Λ_{∞} ist für schwache Elektrolyte nicht auf direktem Wege möglich.

Da die Ionen jedoch bei unendlicher Verdünnung keine Wechselwirkungen mehr miteinander zeigen, kann man die *Grenzäquivalentleitfähigkeiten der schwachen Elektrolyte* durch Kombination der *Grenzäquivalentleitfähigkeiten starker Elektrolyte* ermitteln, indem man die Grenzäquivalentleitfähigkeiten solcher starker Elektrolyte addiert, die die gewünschten Ionen enthalten und davon die Grenzäquivalentleitfähigkeit eines starken Elektrolyten subtrahiert, der sich aus den unerwünschten Gegenionen zusammensetzt.

Im Falle der Essigsäure sind die gewünschten Ionen z.B. in Na-Acetat und HCl enthalten, die Gegenionen Na^+ und Cl^- in Kochsalzlösung:

$$\Lambda_{\infty \text{ HAc}} = \Lambda_{\infty \text{ NaAc}} + \Lambda_{\infty \text{ HCl}} - \Lambda_{\infty \text{ NaCl}} \quad (6).$$

Die *Grenzäquivalentleitfähigkeiten der starken Elektrolyte* erhält man durch Bestimmung der *Äquivalentleitfähigkeiten* bei mehreren moderaten Konzentrationen und Extrapolation auf 0 nach dem Quadratwurzelgesetz von Kohlrausch:

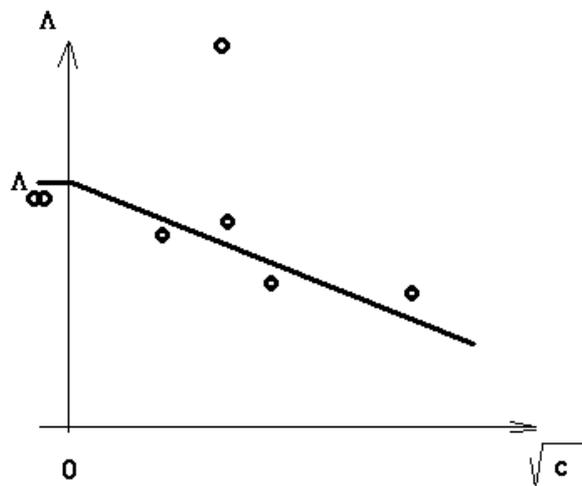


Abb. 1: Bestimmung der Grenzäquivalentleitfähigkeit starker Elektrolyte

Versuchsaufbau

12 50 ml Maßkolben, 6 25 ml Bechergläser, 50 ml Becherglas, Leitfähigkeitsmessgerät mit Leitfähigkeitsmesszelle, digitales Thermometer, 4 10 ml Vollpipetten, Rückstandsbecherglas

0,1 M Stammlösungen (NaCl, Na-Acetat, HCl, Essigsäure), destilliertes Wasser

Durchführung

1. Falls noch nicht geschehen: Leitfähigkeitsmessgerät einschalten.
2. Von den 0,1 M-Stammlösungen ausgehend, werden zunächst die Lösungen der Konzentration 0,02; 0,004 und 0,0008 mol/l hergestellt (Verdünnungsreihe):

Dazu werden zuerst 10 ml der jeweiligen 0,1 M-Stammlösung mit einer Vollpipette abgemessen, in den Maßkolben für die 0,02 M Lösung gegeben und mit destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt (Ringmarke im Maßkolbenhals). **Nach gutem Vermischen (!)** der 0,02 M-Lösung und Abtrocknen der Pipette werden nun wiederum 10 ml der 0,02 M-Lösung in den Maßkolben für die 0,004 M-Lösung gegeben, auf 50 ml aufgefüllt, **gut vermischt** usw.

3. **Vor jeder neuen Messreihe** (jedem neuen Stoff) ist die Leitfähigkeitsmesszelle mit destilliertem Wasser gründlich von außen und von innen (durch die Bohrung im Glaskörper) zu spülen. Auch die beiden 25 ml Bechergläser sind mehrfach mit destilliertem Wasser zu spülen und mit Zellstoff abzutrocknen.
4. Ca. 30 ml destilliertes Wasser, was zum Auffüllen der Untersuchungslösungen benutzt wurde, in ein 50 ml Becherglas füllen, die Leitfähigkeitsmesszelle so weit eintauchen, dass die Bleche vollständig bedeckt sind, und den Wert sofort ablesen und notieren.
5. Danach wird ein Elektrolyt durchgemessen, wobei stets mit der kleinsten Konzentration zu beginnen ist.
 - 5.1. Beide 25 ml-Bechergläser werden dann mit ca. 20 ml dieser Lösung gefüllt. Die Leitfähigkeitsmesszelle wird nun dreimal zum Spülen in das eine Becherglas und schließlich zum Messen in das andere Becherglas getaucht. **Nach dem Ablesen werden die Elektrolytrückstände in einem Rückstandsbecherglas gesammelt.** Diesen Punkt 5.1 arbeitet man für alle Lösungen der Messreihe (des jeweiligen Stoffes) einschließlich der 0,1 M-Stammlösung ab (**Temperatur bestimmen**). Nach der **ersten** Messreihe wird die *Zellkonstante C* aus dem Wert für die 0,1 M-NaCl-Lösung errechnet und den Praktikumsmitarbeitern vorgelegt.
 - 5.2. Nach Abschluss einer Messreihe werden sogleich die *Äquivalentleitfähigkeiten* ausgerechnet und dann wieder bei Punkt 3 begonnen, allerdings wird der Wert für das destillierte Wasser unter Punkt 4 nicht nochmals notiert, sondern nur als Maß für die Sauberkeit der Leitfähigkeitsmesszelle herangezogen
6. Nach Abschluss aller Messreihen wird die Leitfähigkeitsmesszelle nochmals gründlich mit destilliertem Wasser ausgespült.

Gefahrstoffe, Gefahrenhinweise

Rückstände bitte sammeln, auf Augenschutz achten.

Auswertung

Zunächst wird die *Zellkonstante* C der Messzelle aus der Leitfähigkeit G und der *bekanntes spezifischen Leitfähigkeit* κ dieser Lösung bestimmt (siehe Gleichung 5):

$$C = \frac{\kappa_{0,1 \text{ M NaCl (Tab)}}}{G_{0,1 \text{ M NaCl}} - G_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (7).$$

Die *spezifische Leitfähigkeit* κ der Kalibrierlösung wird für die Raumtemperatur θ aus der im Anhang der Versuchsanleitung vorhandenen Tabelle abgelesen (siehe Seite 6).

Mit C werden aus den jeweils ermittelten Leitfähigkeiten nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des Wassers die *spezifischen Leitfähigkeiten* aller weiteren Lösungen berechnet (siehe Gleichung 4):

$$\kappa = C * (G - G_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (8).$$

Aus der *spezifischen Leitfähigkeit* κ erhält man nach Division durch die Konzentration c und die elektrochemische Wertigkeit z_e des Elektrolyten die *Äquivalentleitfähigkeit* Λ (siehe Gleichung 3):

$$\Lambda = \frac{\kappa}{z_e c} \quad (9).$$

Durch Einsetzen von Gleichungen (8) und (9) erhält man schließlich eine Beziehung, mit der man die *Äquivalentleitfähigkeit* direkt aus den gemessenen Daten errechnen kann:

$$\Lambda = \frac{C * (G - G_{\text{H}_2\text{O}})}{z_e c} \quad (10).$$

Zur weiteren Berechnung des *Dissoziationsgrade* α und der Dissoziationskonstanten der Ethansäure sind die Grenzwerte der *Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung des Elektrolyten* Λ_∞ erforderlich.

Diese ermittelt man für starke Elektrolyte (hier: NaCl, HCl, CH₃COONa) nach dem Quadratwurzelgesetz von Kohlrausch als Ordinatenabschnitte aus dem Diagramm $\Lambda \rightarrow \sqrt{c}$ (vgl. Abb. 1 dieser Vorschrift).

Durch sinnvolle Kombination dieser Grenzäquivalentleitfähigkeiten (siehe Gleichung 6)

$$\Lambda_{\infty \text{ HAc}} = \Lambda_{\infty \text{ NaAc}} + \Lambda_{\infty \text{ HCl}} - \Lambda_{\infty \text{ NaCl}} \quad (11)$$

ist auch die Bestimmung der *Grenzäquivalentleitfähigkeit* von Essigsäure möglich, für die als schwacher Elektrolyt gilt (siehe Gleichung 1 und 2):

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \quad (12)$$

und

$$K_S = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c_0 \quad (13).$$

Gleichung 13 umgestellt ergibt:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = K_S \frac{1}{c_0} \quad (14),$$

die mit dem negativ dekadischen Logarithmus erweitert zu einer Geradengleichung führt:

$$-\lg\left(\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\right) = pK_S + \lg c_0 \quad (15).$$

Durch lineare Regression können hieraus der pK_S -Wert und dessen Messunsicherheit ermittelt werden.

Literatur

C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, 3. Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden 2009

Peter W. Atkins und Julio de Paula, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie 4. vollständig überarbeitete Auflage, WILEY-VCH Verlag 2008

Bester-Rogac, M.; Neueder, R.; Barthel, J. J. Solution Chemistry, 29(2000)51

Anhang**Tabelle 1: Spezifische Leitfähigkeit einer 0,1 M NaCl-Lösung [Bester-Rogac et.al. 2000]**

θ in °C	κ in mS/cm
15	8,58
16	8,79
17	8,99
18	9,20
19	9,40
20	9,61
21	9,82
22	10,03
23	10,25
24	10,46
25	10,67
26	10,89
27	11,11
28	11,33
29	11,55
30	11,77
31	11,99
32	12,21
33	12,43
34	12,66
35	12,88

Einführung in die elektrolytische Leitfähigkeit:

Kurzfassung der Theorie zum Versuch

Definitionen und Messverfahren

Unter der **elektrischen Leitfähigkeit** versteht man die Fähigkeit eines Stoffes, nach Anlegen einer elektrischen Spannung Ladungen zu transportieren. Die Ladungsträger hierbei können sein:

Elektronen: **Leiter 1. Art / Ordnung** z.B. Metalle: Ag, Cu, Au, Al, ...

Ionen: **Leiter 2. Art / Ordnung:** In biologischen Systemen hauptsächlich wässrige Lösungen, ansonsten auch Schmelzen und feste Ionenleiter

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

Beispiel: $\text{NaCl(f)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

Starke Elektrolyte: vollständige Dissoziation, z.B. Salze; NaCl, KCl, ...

Schwache Elektrolyte: unvollständige Dissoziation: viele Säuren, z.B. Essigsäure

Elektrischer Widerstand: $R = f(I, A) = \rho \cdot (l/A)$, Widerstand: $R = U/I$ mit $R = \rho \cdot l/A$ [Ω]

ρ : Spezifischer Widerstand (Materialkonstante): $\rho = R \cdot A/l$ [$\Omega \cdot \text{cm}$]

Elektrische Leitfähigkeit: $G = 1/R = f(I, A)$ mit $G \sim A \sim 1/l$ [$\Omega^{-1} = \text{S}$ (Siemens)]

Kehrwert des Widerstands: Ein System mit niedrigem Widerstand (Kupfer) leitet den Strom gut, hat also einen hohen Leitwert, ein System mit hohem Widerstand (deionisiertes Wasser) hat einen niedrigen Leitwert. Die Einheit Siemens wird insbesondere in Zusammenhang mit mehr oder weniger deionisiertem Wasser verwendet.

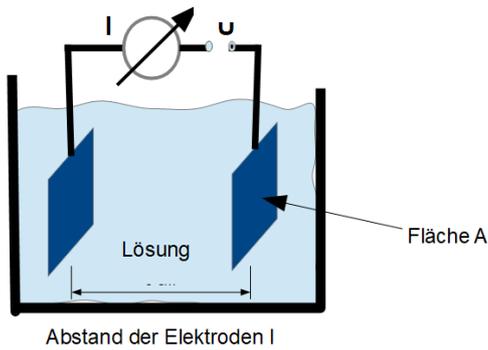
Spezifische Leitfähigkeit: $\kappa = 1/\rho = G \cdot (l/A)$ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]

Messverfahren für die spezifische Leitfähigkeit κ

*Messung mit Kalibrierlösung mit bekanntem κ , dadurch Bestimmung der Zellkonstanten C, dann

*Messung der unbekanntes Lösung in derselben Messzelle

Die Leitfähigkeit von Lösungen wird in Flüssigkeitszellen zwischen zwei Platten mit dem Abstand l und der effektiven Fläche A gemessen. Die Werte von l und A können nicht einfach (mit dem Lineal) bestimmt werden, sondern die Zellen werden mit Lösungen bekannter Leitfähigkeit kalibriert. Das ergibt die Zellkonstante: $C = l/A$.



Im Experiment wird zunächst der Widerstand R der Zelle nach dem Ohmschen Gesetz aus Spannung U und Strom I bestimmt. Dazu stehen elektronische Messgeräte zur Verfügung. Bei der Messung muss Wechselspannung verwendet werden, da sich dann keine dauerhaften Doppelschichten auf den

Elektroden ausbilden, die einen hohen Widerstand haben und die Leitfähigkeitsmessung im Elektrolyt verfälschen.

In der Elektrochemie spielt das Verhältnis von Leitfähigkeit zur Zahl der dafür eingesetzten Ladungsträger eine große Rolle.

Dies ist die **molare Leitfähigkeit**: $\Lambda_m = \kappa / c$

Die in den Lehrbüchern (und im Folgenden) verwendete Einheit von Λ ist:

$$\frac{S \cdot cm^2}{mol} = \frac{cm^2}{\Omega \cdot mol} = \frac{A \cdot cm^2}{V \cdot mol} = \frac{10^{-1} \cdot A \cdot l}{V \cdot m \cdot mol} = \frac{10^{-3} \cdot A \cdot l}{V \cdot cm \cdot mol} = \frac{10^{-4} \cdot A \cdot m^2}{V \cdot mol}$$

Liegen mehrere Ionensorten nebeneinander vor, so definiert man eine Äquivalentkonzentration und Äquivalentleitfähigkeit:

Beispiel: $K_n^{x+} A_m^{y-} \rightarrow nK^{x+} + mA^{y-}$

Molare Konzentration von $K_n A_m$: c (Einheit: [mol/L])

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

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

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

Äquivalentkonzentration: $c_{\text{äq}} = z_e \cdot c$ [mol/L]

Die **Äquivalentleitfähigkeit** $\Lambda = \kappa / c_{(\text{äq})}$ ist die spezifische Leitfähigkeit geteilt durch die Konzentration $c_{(\text{äq})}$.

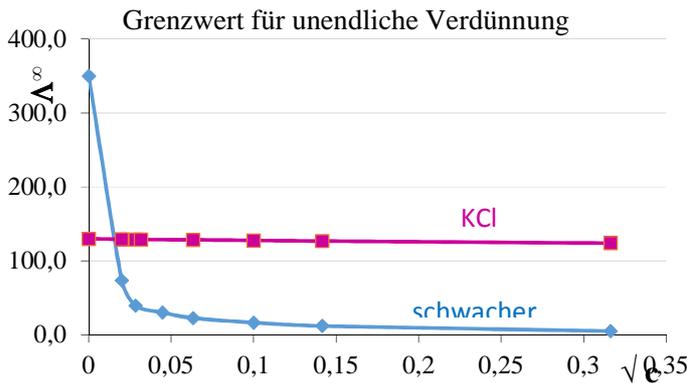
Abhängigkeiten der Äquivalenzleitfähigkeit

Die spezifische Leitfähigkeit $\kappa = f(c)$ und die Äquivalenzfähigkeit hängen auf unterschiedliche Weise von der **Lösungskonzentration** ab:

Für **starke Elektrolyte** (vollständige Dissoziation) steigt die spezifische Leitfähigkeit bei niedriger Konzentration zunächst an, nimmt aber bei sehr hoher Konzentration wieder ab, da die positiven und negativen Ionen sich gegenseitig in der entgegengesetzten Bewegung stören. Das Maximum liegt häufig bei 4 mol/L, d.h. weit außerhalb der physiologischen Konzentrationen.

Für die Äquivalentleitfähigkeit gilt das **Kohlrausch'sche Quadratwurzelgesetz [7]**:

$\Lambda(c) = \Lambda^\infty - k \cdot \sqrt{c}$ und es wird über \sqrt{c} aufgetragen. Λ^∞ wird jeweils durch Extrapolation auf $c = 0$ erhalten.



Für **schwache Elektrolyte** gilt das **Ostwaldsche Verdünnungsgesetz [7]** mit der Gleichgewichtskonstante K_D für die Dissoziation und dem Dissoziationsgrad $\alpha =$

$$\frac{\text{dissoziierter Anteil}}{\text{Gesamtmenge}} = \frac{\Lambda(c)}{\Lambda^\infty} : K_D = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c_0.$$

Diese Gleichungen lassen sich umformen zu

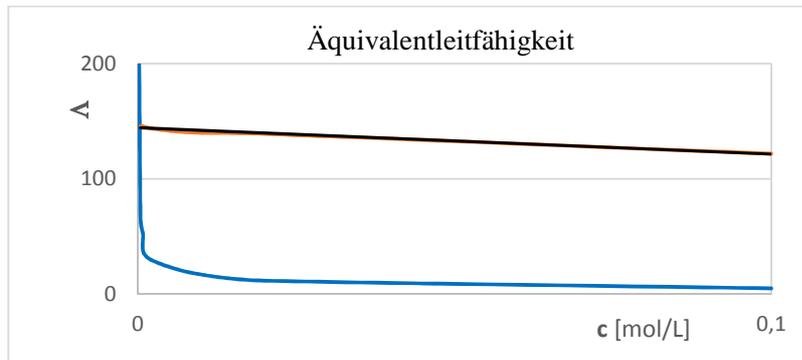
$$\Lambda = \frac{K_D \cdot \Lambda_0}{2 \cdot c_0} \cdot \left(\sqrt{1 + \frac{4 \cdot c_0}{K_D}} - 1 \right) \Rightarrow \kappa = \Lambda \cdot c_0 = \frac{K_D \cdot \Lambda_0}{2} \cdot \left(\sqrt{1 + \frac{4 \cdot c_0}{K_D}} - 1 \right)$$

Die Ionenkonzentration und die spezifische Leitfähigkeit steigen also mit der eingesetzten Konzentration an. Der Dissoziationsgrad nimmt jedoch ab.

Für kleine Konzentration $c_0 \ll K_D$ lässt sich der obige Ausdruck für Λ vereinfachen zu

$$\Lambda = \frac{K_D \cdot \Lambda^\infty}{2 \cdot c_0} \cdot \left(\sqrt{1 + \frac{4 \cdot c_0}{K_D}} - 1 \right) \sim \Lambda^\infty \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot c_0}{K_D} \right)$$

Die Äquivalentleitfähigkeit wird hier über c aufgetragen und ergibt eine Gerade mit negativer Steigung. Der größte Wert wird in (unendlich) verdünnten Lösungen erreicht.



Bei sehr starken Verdünnungen muss jedoch die Eigenleitfähigkeit des Wassers

berücksichtigt werden: $K(\text{Salz}) = K(\text{Lösung}) - K(\text{Wasser})$

Diese Bestimmung ist oft ungenau, da nur in einem sehr kleinen Konzentrationsbereich eine Gerade erwartet werden kann. In einem größeren Konzentrationsbereich kann eine andere Linearisierung der Gleichung für Λ verwendet werden $\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\underbrace{\Lambda^\infty}_a} + \frac{1}{\underbrace{K_D \cdot (\Lambda^\infty)^2}_m} \cdot \kappa$. Trägt

man den Kehrwert der Äquivalentleitfähigkeit über dieser spezifischen Leitfähigkeit auf, so erhält man eine Gerade. Der Abschnitt a ergibt dabei die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, und aus der Steigung m lässt sich damit die

Dissoziationskonstante ermitteln. Beide Linearisierungsmethoden sind sehr unsicher, wenn die Dissoziationskonstante klein ist und die Dissoziation bei sehr kleinen Konzentrationen noch stark ansteigt, z.B. bei Essigsäure.

c_{aq} / mol/l	$\Lambda(\text{KCl})$ [1]	$\Lambda(\text{HAc})$ [1]
1	98	1,3
0,1	112	5
0,001	127	41
->0	130	350
Zunahme bei Verdünnung	Starker Elektrolyt geringere gegenseitige Behinderung der Ionen	Schwacher Elektrolyt Stärkere Dissoziation

Die Werte liegen im Allgemeinen in der Größenordnung von [1]:

Säuren:	380 S·cm ² ·mol/L
Basen:	222 S·cm ² ·mol/L
Salze:	100 S·cm ² ·mol/L

Berechnung von Λ^∞ aus dem **Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung**: Bei großer Verdünnung bewegen sich die einzelnen Ionensorten völlig unabhängig zueinander zum + bzw. – Pol. Die jeweiligen spezifischen Leitfähigkeiten addieren sich daher einfach. Umgekehrt tragen einzelne Ionen immer in konstantem Maß zu Äquivalentleitfähigkeit bei: $\Lambda^\infty = \Lambda_+^\infty + \Lambda_-^\infty$.

Daten [1]:

Λ^∞	K^+	Na^+	Li^+
Cl^-	130,1	109,0	98,9
NO_3^-	126,5	105,3	95,2
$\Delta(\text{Cl}/\text{NO}_3^-) \approx 3,7$	$\Delta(\text{K}/\text{Na}) \approx 21,1$	$\Delta(\text{Na}/\text{Li}) \approx 10,1$	

Die Äquivalentleitfähigkeit steigt mit der **Temperatur** an („positiver Temperaturkoeffizient“), ähnlich wie im Halbleiter. Anders als im Halbleiter nimmt in der Elektrolytlösung aber nicht die Ladungsträger-konzentration mit der Temperatur zu, sondern deren Beweglichkeit. In Metallen sinkt die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur, da die Elektronen durch das immer stärker schwingende Gitter abgebremst werden („negativer Temperaturkoeffizient“).

T	0 °C	10°C	20°C	30°C
$\Lambda(1 \text{ M KCl})$	65	83	102	122

Λ^∞ hängt von der Ionenart ab. Im Prinzip sinkt die Leitfähigkeit mit zunehmender **Ionengröße** und steigt mit der **Ladung** [2,3]:

	H^+	K^+	NH_4^+	Na^+	Ag^+
Λ_+^∞	350	74	73	50	62
	OH^-	Cl^-	I^-	NO_3^-	
Λ_-^∞	198	76	77	71	

Die spezifische Leitfähigkeit in Säuren und Basen wird im Wesentlichen durch die Leitung von H^+ bzw. OH^- - Ionen bestimmt. Dafür ist der sogenannte **Grotthuß-Mechanismus** [4] verantwortlich. Danach erfordert die Leitung dieser Ionen nicht, dass ein einzelnes Teilchen einen großen Weg durch die Flüssigkeit zurücklegt, sondern viele Teilchen springen immer nur einen kurzen Weg entlang einer einzigen Wasserstoffbrücke. Es findet also im Wesentlichen nur ein schneller Ladungs- und kein langsamerer Teilchentransport statt. Die resultierende spezifische Leitfähigkeit ist deutlich höher als für Salzionen.

Mechanismus der Leitung von H^+ - Ionen in sauren Lösungen in einem elektrischen Feld ($350 \text{ A}\cdot\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{mol})$):

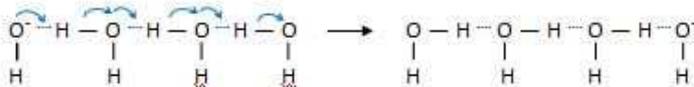
In einem kollektiven Prozess springt jeweils ein Elektronenpaar an jedem O-Atom zwischen dieses O- und das H-Atom links daneben und bildet eine neue kovalente Bindung statt der vorherigen H-Brücke. Dafür öffnet sich rechts von jedem O-Atom die kovalente Bindung, das Elektronenpaar springt zu dem O-Atom, und es bleibt eine H-Brücke übrig. In Summe sind also nur Elektronen von rechts nach links verlagert worden, und die Protonen zwischen zwei O-Atomen haben sich geringfügig von links nach rechts verschoben. Vor diesem Prozess befindet sich ein Proton (H^+) am linken Ende der Kette, nachher befindet sich am rechten Ende ein freies Proton. Diese freien Protonen bilden jeweils mit dem benachbarten H_2O -Molekül ein H_3O^+ -Ion. Man kann den Prozess jetzt auch so verstehen, dass ein Proton vom linken zum rechten Ende der Kette gewandert ist, ähnlich wie z.B. Natrium-Ionen. Anders als beim Na^+ war hier aber nur ein schneller Elektronentransfer notwendig.

links positives, rechts negatives Potential:



Mechanismus der Leitung von OH^- - Ionen in basischen Lösungen. Auch hier wird nur durch Elektronentransfer eine Wanderung von Ionen in der Lösung vorgetäuscht. Dieser Prozess ist etwas langsamer ($198 \text{ A}\cdot\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{mol})$) als der Transport im Sauren, da H^+ leichter von den dort vorhandenen H_3O^+ Ionen abgespalten wird als von H_2O im Basischen, aber immer noch sehr viel schneller als eine tatsächliche Wanderung von ähnlich großen Anionen.

links negatives, rechts positives Potential:



Literatur:

[1] https://www.unimuenster.de/imperia/md/content/anorganische_und_analytische_chemie/lehre/lehramt/b2fchemie/modul_ac-i/1a_7_leitf_higkeit.pdf

[2] D. MacInnes, (1939) Principles of Electrochemistry, Reinhold, New York

[3] T. Engel, P. Reid, (2006) Physikalische Chemie, Pearson, München, Kapitel 35.10

[4] P. W. Atkins, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie. Wiley-VCH, Weinheim 2001, S. 320

Datenblatt: Ionenleitfähigkeit

Gruppe:.....

Datum:.....

Grundleitfähigkeit der Wassers : G_{H_2O} =..... (Einheit!)

NaCl (z_e =.....)

c_0 in mol/l	0,0008	0,004	0,02	0,1 *
c_0 in mol/cm ³				
G in				
$\Lambda=C(G-G_{H_2O})/(c z_e)$ in				

*)Für die 0,1M NaCl ist zusätzlich die Temperatur zu bestimmen

θ =..... °C und aus der Tabelle die spezifische Leitfähigkeit ablesen:

$\kappa_{Tab}(\theta)$ =..... mS/cm

$C = \kappa_{Tab} / (G_{0,1M NaCl} - G_{H_2O}) =$ (Einheit!)

1. Unterschrift:.....

HCl (z_e =.....)

c_0 in mol/l	0,0008	0,004	0,02	0,1
c_0 in mol/cm ³				
G in				
$\Lambda=C(G-G_{H_2O})/(c z_e)$ in				

CH₃COONa (z_e =.....)

c_0 in mol/l	0,0008	0,004	0,02	0,1
c_0 in mol/cm ³				
G in				
$\Lambda=C(G-G_{H_2O})/(c z_e)$ in				

CH₃COOH (z_e =.....)

c_0 in mol/l	0,0008	0,004	0,02	0,1
c_0 in mol/cm ³				
G in				
$\Lambda=C(G-G_{H_2O})/(c z_e)$ in				

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt und der Arbeitsplatz übergeben.

2. Unterschrift:.....