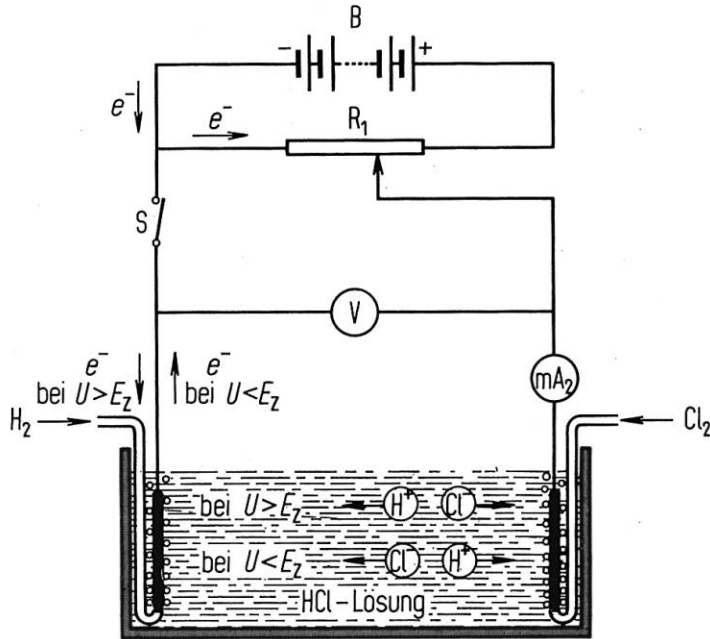


Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen - Wiederholung



$U < E_z$: Input: H_2 und Cl_2 ; Output: Strom I
= Galvanische Zelle (Prinzip d. Batterie)

$U > E_z$: Input: Strom I ; Output: H_2 und Cl_2
= Elektrolyse-Zelle

Elektrolyse-Zelle wirkt wie Widerstand R :

$$I = \frac{F \cdot A \cdot c}{\ell} (\nu_+ z_+ u_+ + \nu_- |z_-| u_-) \cdot U$$

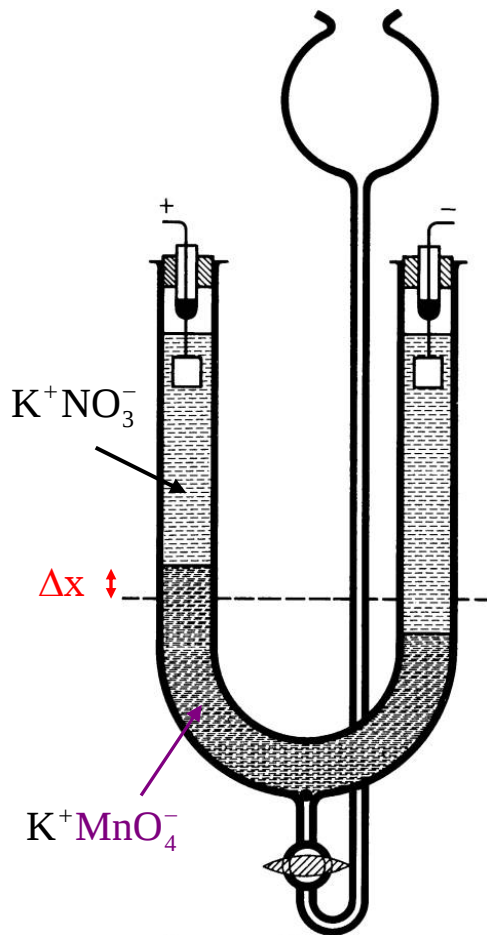
$$\Rightarrow \frac{1}{R} = \frac{F \cdot A \cdot c}{\ell} (\nu_+ z_+ u_+ + \nu_- |z_-| u_-) = L \doteq \text{Leitfähigkeit}$$

$u_{+/-} = \text{Ionenbeweglichkeit} \quad K_{\nu_+}^{z_+} A_{\nu_-}^{z_-}$

Spezifische Leitfähigkeit $\kappa = \frac{L \cdot \ell}{A} = F \cdot c (\nu_+ z_+ u_+ + \nu_- |z_-| u_-) = \text{const} \cdot c$

Molare Leitfähigkeit $\Lambda = \frac{\kappa}{c} = \frac{L \cdot \ell}{A} = F \cdot (\nu_+ z_+ u_+ + \nu_- |z_-| u_-) \neq f(c)$

Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten u. molaren Leitfähigkeiten **einzelner** Ionen



Direkte Messung bei farbigen Ionen: z.B. MnO_4^-

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = v_{\text{MnO}_4^-} = v_- = u_- |\vec{E}| = u_- \frac{U}{\ell}$$

Ionenbeweglichkeit

$$\left. \begin{array}{l} \text{Bsp.: } v_- = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1} \\ |\vec{E}| = 1 \text{ V cm}^{-1} \end{array} \right\} \Rightarrow u_- = \frac{5 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}}{1 \text{ V cm}^{-1}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

Molare Leitfähigkeit des MnO_4^-

$$\Lambda_{\text{MnO}_4^-} = \Lambda_- = F |z_-| u_- = 96500 \text{ C mol}^{-1} \cdot 1 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Lambda_- = 48.25 \text{ A s} \cdot \text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 48.25 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Bestimmung von Ionenleitfähigkeiten nichtfarbiger Ionen

Prinzip der Hittdorfschen Überföhrungszahlen

Gesamtstrom = Strom durch Kationen + Strom durch Anionen: $I = I_+ + I_-$

Bruchteil des durch Kationen bewirkten Stroms: $\left| \frac{I_+}{I} \right| = t_+$ Überföhrungszahl der Kationen

Bruchteil des durch Anionen bewirkten Stroms: $\left| \frac{I_-}{I} \right| = t_-$ Überföhrungszahl der Anionen

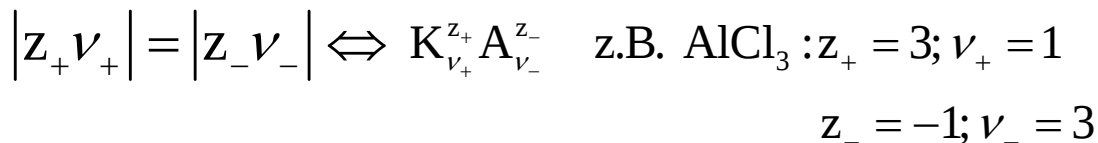
$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\nu_+ \Lambda_+}{\nu_+ \Lambda_+ + \nu_- \Lambda_-} = \frac{\nu_+ \Lambda_+}{\Lambda}$$

$I = Q \cdot t$

$$I = \frac{F \cdot A \cdot c}{\ell} (\nu_+ z_+ u_+ + \nu_- z_- u_-) U$$

$\Lambda_+ = F z_+ u_+$
 $\Lambda_- = F z_- u_-$

$$t_+ + t_- = 1$$

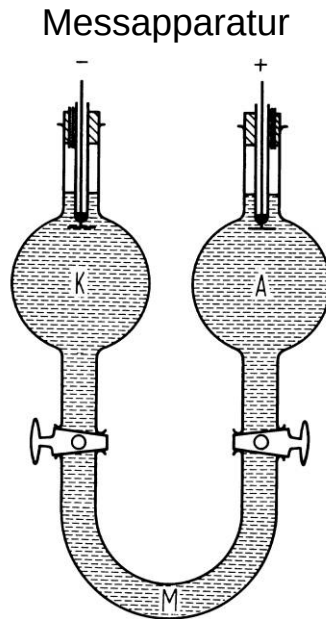


Prinzip der Hittdorfschen Überföhrungszahlen

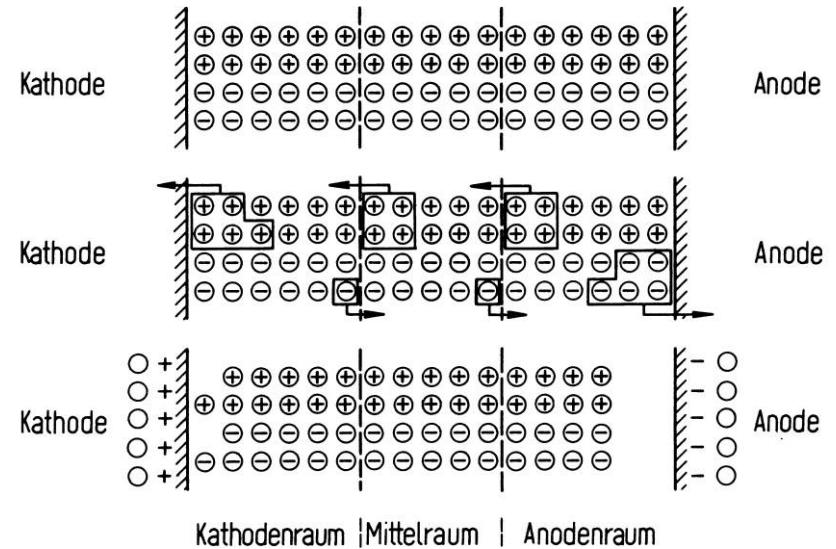
Es gilt:
$$I = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \cdot I + \frac{u_-}{u_+ + u_-} \cdot I = \frac{\nu_+ \Lambda_+}{\Lambda} \cdot I + \frac{\nu_- \Lambda_-}{\Lambda} \cdot I$$

Schnellere Ionen tragen mehr zum Stromtransport bei

$u_+ : u_- = 4 : 1 \Rightarrow 4/5$ des Stromtransports über Kationen



Beobachtete Konzentrationsänderungen



Unterschiedliche Ionenbeweglichkeiten $\Rightarrow$ Unterschiedlicher Anteil der Ionen an der Gesamtleitfähigkeit $\Rightarrow$ Unterschiedlicher Elektrolytverbrauch in den Elektrodenräumen $\Rightarrow$ Rückschluss auf Λ_+ und Λ_-

Prinzip der Hittdorfschen Überföhrungszahlen: Resultat der Elektrolyse

Lösung hat 5 mol Elektrolyt verloren – 1 mol im Kathodenraum
– 4 mol im Anodenraum

Verhältnis der gemessenen Konzentrationsabnahmen:

$$\frac{\Delta c_{\text{Kathodenraum}}}{\Delta c_{\text{Anodenraum}}} = \frac{1}{4} = \frac{u_{-}^{\text{Anion}}}{u_{+}^{\text{Kation}}} = \frac{u_{-}}{u_{+} + u_{-}} \cdot \frac{u_{+} + u_{-}}{u_{+}} = \frac{t_{-}}{t_{+}} = \frac{1 - t_{+}}{t_{+}}$$

Auflösen nach t_{+} bzw. nach t_{-} :

$$t_{+} = \frac{\Delta c_{\text{Anodenraum}}}{\Delta c_{\text{Anodenraum}} + \Delta c_{\text{Kathodenraum}}}; \quad t_{-} = \frac{\Delta c_{\text{Kathodenraum}}}{\Delta c_{\text{Anodenraum}} + \Delta c_{\text{Kathodenraum}}}$$

Kenntnis von t_{+} bzw. $t_{-} \Rightarrow u_{+}$ bzw. u_{-} ; Λ_{+} bzw. Λ_{-}

Extrapolation von t_{+} bzw. t_{-} auf $c = 0$: $t_{+}, t_{-} \xrightarrow{c \rightarrow 0} t_{0+}, t_{0-} \Rightarrow u_{0+}, u_{0-}; \quad \Lambda_{0+}, \Lambda_{0-}$