

Schwacher Elektrolyt

andere starke $[c]$ Abhängigkeit. Kommt hier von Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts

$$\text{Dissoziationsgrad: } \alpha = \frac{n_{\text{diss}}}{n_{\text{ges}}} = \frac{\Lambda}{\Lambda^0} \quad \left. \begin{array}{l} \alpha=1 \text{ vollständig} \\ \alpha=0 \text{ nicht} \end{array} \right\} \text{dissoziiert}$$

z.B. Säure-Base Reaktion



$$K_s = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})} \quad (\text{Säurekonst.})$$

Für best. Konzentration c der Säure HA gilt:

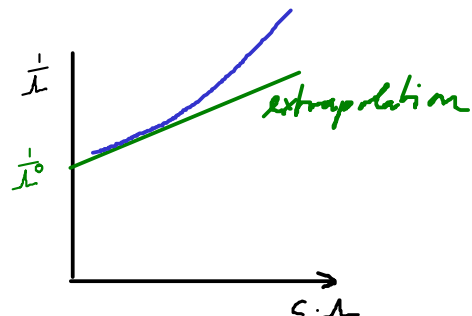
$$\left. \begin{array}{l} [\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot c \\ [\text{A}^-] = \alpha \cdot c \\ [\text{HA}] = (1-\alpha) \cdot c \end{array} \right\} \boxed{K_s = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}} \quad \text{mit } \alpha \leq 1$$

$$\text{bzw. } K_s = \frac{\left(\frac{\Lambda}{\Lambda^0}\right)^2 c}{1 - \left(\frac{\Lambda}{\Lambda^0}\right)} = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda^0 (\Lambda^0 - \Lambda)}$$

Ostwaldsches
Verdünnungsgesetz

umformen zu geraden Gleichung

$$\frac{1}{\Lambda} = \underbrace{\frac{1}{\Lambda^0}}_{=\text{const}} + \underbrace{\frac{c}{K_s \cdot \Lambda^0}}_{=\text{const}}$$

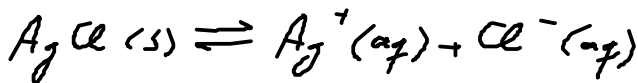


\Rightarrow - mit K_s kann man $[c]$ Abhängigkeit von Λ vorher sagen

- Bestimmung der Grenzleitfähigkeit durch Extrapolation auf $c=0$
- Stärke des Elektrolyten (d.h. Dissoziationsgrad) bestimmt die Löslichkeit des Stoffes im Lösungsmittel

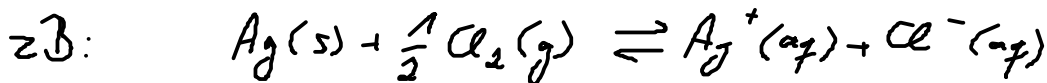
Thermodynamische Funktionen von Elektrolytlösungen

Löslichkeits GG



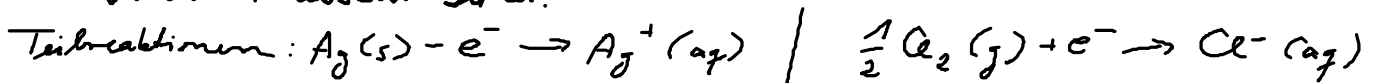
⇒ Standardbildungsenthalpie

$\Delta_{\text{B}} H^\circ$ bezieht sich auf Bildung von Ionen (aq) aus ihren Elementen im Referenzzustand Ag (s) und $\frac{1}{2} \text{Cl}_2 (\text{g})$



$$\Delta_{\text{R}} H^\circ = \Delta_{\text{B}} H^\circ (\text{Ag}^+, \text{aq}) + \Delta_{\text{B}} H^\circ (\text{Cl}^-, \text{aq})$$

kann auch bestimmt werden, wenn Teilreaktionen nicht direkt messbar sind.



Dissoziationsreaktionen erzeugen immer $\oplus + \ominus$

→ Lsg muß elektrisch neutral bleiben

Definition des Nullpunkts

(Bezugspunkt Wasserstoff-Ion)

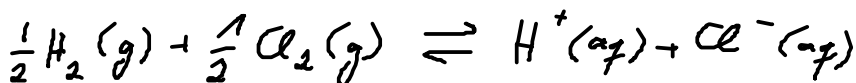
$$\Delta_{\text{B}} H^\circ (\text{H}^+, \text{aq}) = 0$$

bei allen beliebigen Temperaturen

Bsp

Teilreaktion $\frac{1}{2} \text{Cl}_2 (\text{g}) + e^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{aq})$ und somit $\Delta_{\text{B}} H^\circ (\text{Cl}^-, \text{aq})$ nicht direkt messbar

aber



$$\Delta_{\text{R}} H^\circ = \underbrace{\Delta_{\text{B}} H^\circ (\text{H}^+, \text{aq})}_{=0} + \underbrace{\Delta_{\text{B}} H^\circ (\text{Cl}^-, \text{aq})}$$

direkt messbar

kann also über $\Delta_{\text{R}} H^\circ = -167 \text{ kJ/mol}$ direkt gemessen werden

analog

freie Bildungsenthalpie
Standardentropie

$$\Delta_{\text{B}} G^{\circ}(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$$
$$S^{\circ}(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$$

$$\Delta_{\text{B}} G^{\circ}(\text{H}^+, \text{aq}) = \Delta_{\text{B}} H^{\circ}(\text{H}^+, \text{aq}) - T S^{\circ}(\text{H}^+, \text{aq})$$

$$\text{da } S^{\circ}(\text{H}^+, \text{aq}) = -\left(\frac{\partial \Delta_{\text{B}} G^{\circ}(\text{H}^+, \text{aq})}{\partial T}\right)$$

↓

können \oplus oder \ominus sein (sind ja auf H^+ bezogen)

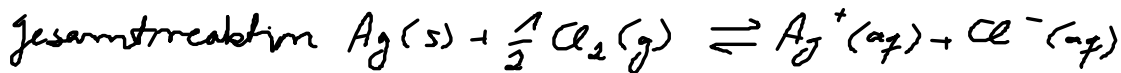
→ hängt von der Solvathülle um das Ion ab

neg Werte für $\Delta_{\text{B}} H^{\circ}$: Bildung des gelösten Ions ist exothermer als Bildung von H^+ -Ion

Werte für Cl^- : $\Delta_{\text{B}} H^{\circ} = -167 \text{ kJ/mol}$

$$S^{\circ} = 56,5 \text{ J/K mol}$$

$$\Delta_{\text{B}} G^{\circ} = -131 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta_{\text{R}} H = -61,6 \text{ kJ/mol} \quad (\text{Ag}^+ \text{ und } \text{Cl}^-)$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{B}} H^{\circ}(\text{Ag}^+, \text{aq}) = +105,4 \text{ kJ/mol}$$