

Die Aufgaben hier orientieren sich am Unterricht und den Klassenarbeitsaufgaben vergangener Jahre. Es gibt auch Aufgaben, die sich an ausschließlich an ehemaligen Prüfungsaufgaben orientieren! Sie finden Sie im Dokument „Prüfungsvorbereitung zur Elektrochemie, E-Lehre und Redox“ unter www.laborberufe.de

1. Absolute Leitfähigkeitsmessungen

1.1 Arbeiten mit dem Konduktometer

Zur Bestimmung der Zellenkonstante wurden eine Konduktometerelektrode in eine KCl-Kalibrierlösung mit $c(\text{KCl}) = 10,0 \text{ mM}$ getaucht, die die Leitfähigkeit $\kappa = 1,41 \text{ mS/cm}$ besitzt. Das Gerät misst den Leitwert $G = 1,96 \text{ Millisiemens}$.

- a) Berechnen Sie die Zellenkonstante.
- b) Der Leitwert einer Kaliumchlorid-Probe wird durch das Gerät mit $1,84 \text{ Millisiemens}$ gemessen. Berechnen Sie die Leitfähigkeit der Kaliumchloridprobe mithilfe der Zellenkonstante.
- c) Zeigen Sie, wie die Berechnung der Leitfähigkeit auch ohne expliziter Nutzung und Berechnung einer Zellenkonstante möglich ist.

1.2 Reinstwasser: Wasser der höchsten Reinheit besitzt bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Leitfähigkeit von $0,055 \mu\text{S/cm}$.

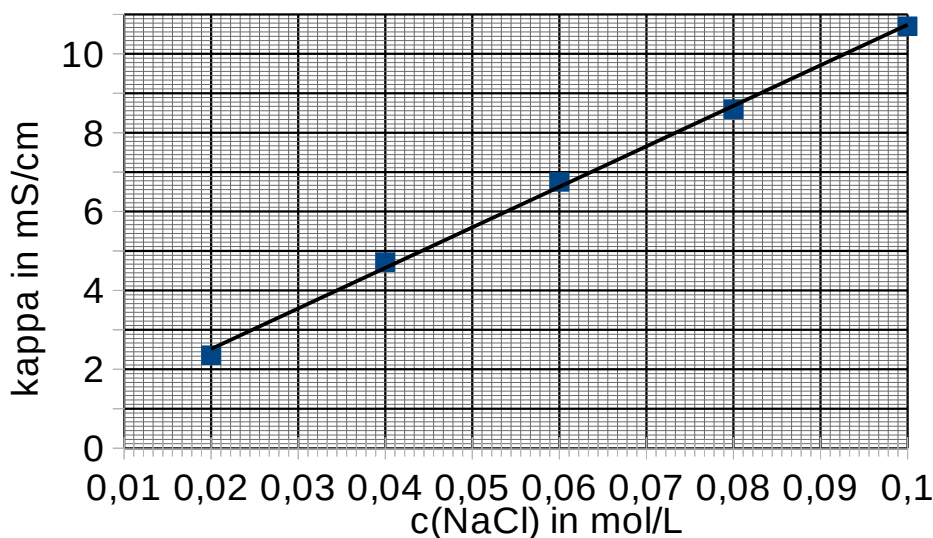
- a) Welchen Widerstand in Ohm misst eine Leitfähigkeitselektrode mit einer Zellenkonstante von $K = 0,8750 \text{ cm}^{-1}$?
- b) Wie lässt sich die Leitfähigkeit des H_2O erklären (auch wenn sie auch extrem gering ist)?

1.3 Molare Grenzleitfähigkeiten im Vergleich. Dissoziationsgrad einer Essigsäure-Lösung

- a) Die molaren Leitfähigkeiten einer 1M-KCl -Lösung und einer 1-M-Essigsäure unterscheiden sich extrem (*siehe Tabellenwerk oder Datenblatt*). Begründen Sie!
- b) Die molaren Grenzleitfähigkeit (Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung) von Essigsäure und Salzsäure unterscheiden sich immerhin auch deutlich voneinander (*siehe Tabellenwerk*). Begründen Sie den Unterschied auf Teilchenebene.
- c) Die Leitfähigkeit einer Essigsäure mit $c(\text{HAc}) = 2 \text{ mol/L}$, beträgt bei 25°C $\kappa = 2,29 \text{ mS/cm}$. Wie groß ist der Dissoziationsgrad (α) der Essigsäure, d.h. wie viel Prozent liegen protolysiert vor?

1.4 Konduktometrische Bestimmung von Speisesalz

Bei der konduktometrischen Bestimmung von NaCl wurde folgendes quasi-lineare Kalibrierdiagramm erhalten:



- a) I) Was ist mit „quasi-linear“ gemeint? II) Wie würde sich die Leitfähigkeit verändern, wenn man die Konzentration an NaCl immer weiter erhöht? Begründen Sie auf Teilchenebene!
- b) Welche Stoffmengenkonzentration muss eine NaCl-Stammlösung besitzen, damit alle oben aufgeführten Kalibrierlösungen (*siehe Diagramm*, jeweils 250 mL) mit einer 20 mL -Pipette (auch mehrmals benutzbar) hergestellt werden können? Wie werden die einzelnen Lösungen hergestellt?
- c) Erklären Sie auf Teilchenebene, weshalb bei dem Versuch die Temperatur konstant sein muss.
- d) $30,0 \text{ g}$ Salzstangen wurden fein pulverisiert und mit einen Soxhlettextraktor und $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ als Lösungsmittel das NaCl extrahiert. Die Flüssigkeit der Soxhlettapparatur wurde quantitativ in einen 500 mL -Messkolben überführt und mit destilliertem H_2O bis zur Marke aufgefüllt. Die Leitfähigkeit der Lösung beträgt unter denselben Bedingungen wie bei den Kalibrierlösungen, $\kappa = 0,43 \text{ S/m}$. Berechnen Sie den prozentualen Massenanteil NaCl in den Salzbrezeln.

2. Leitfähigkeitstitrationen

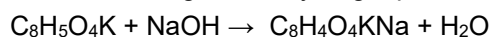
2.1 Zur Bestimmung des NaOH-Gehalts einer Analyseprobe wurden 198,0 mg eingewogen, in wenig VE-Wasser gelöst und mit Salzsäuremaßlösung mit $c(\text{HCl}) = 0,100 \text{ mol/L}$ titriert. Berechnen Sie $w(\text{NaOH})$.

V(HCl-Lsg.) [mL]	12,1	12,6	13,7	14,3	14,9	15,5	16,1	16,6	17,1	17,6	18,0	18,5	19,0
k (in mS/cm)	6,34	6,22	5,88	5,70	5,53	5,32	5,16	5,05	4,93	5,01	5,28	5,64	6,02

Anm. zur Abkürzung: *graphische Bestimmung: ÄP bei 17,4 mL*

2.2 Der Titer einer NaOH-Lösung ($c_{\text{soll}} = 0,1 \text{ mol/L}$) wurde konduktometrisch bestimmt um dann damit eine Säureprobe, die $\text{HAc}_{(\text{aq})}$ und $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ enthält quantitativ analysieren zu können. Bestimmen Sie $\beta(\text{HCl})$ und $\beta(\text{HAc})$!

Zuerst 0,1986 g Kaliumhydrogenphthalat ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$) eingewogen und mit der NaOH-Lösung titriert:



Anm. zur Abkürzung: *graphische Bestimmung: ÄP bei 10,1 mL*

V(NaOH-Lsg.) [mL]	9,26	9,39	9,63	9,76	9,86	9,98	10,14	10,21	10,31	10,38	10,46
k (in mS/cm)	2,21	2,23	2,25	2,27	2,28	2,30	2,33	2,35	2,38	2,40	2,43

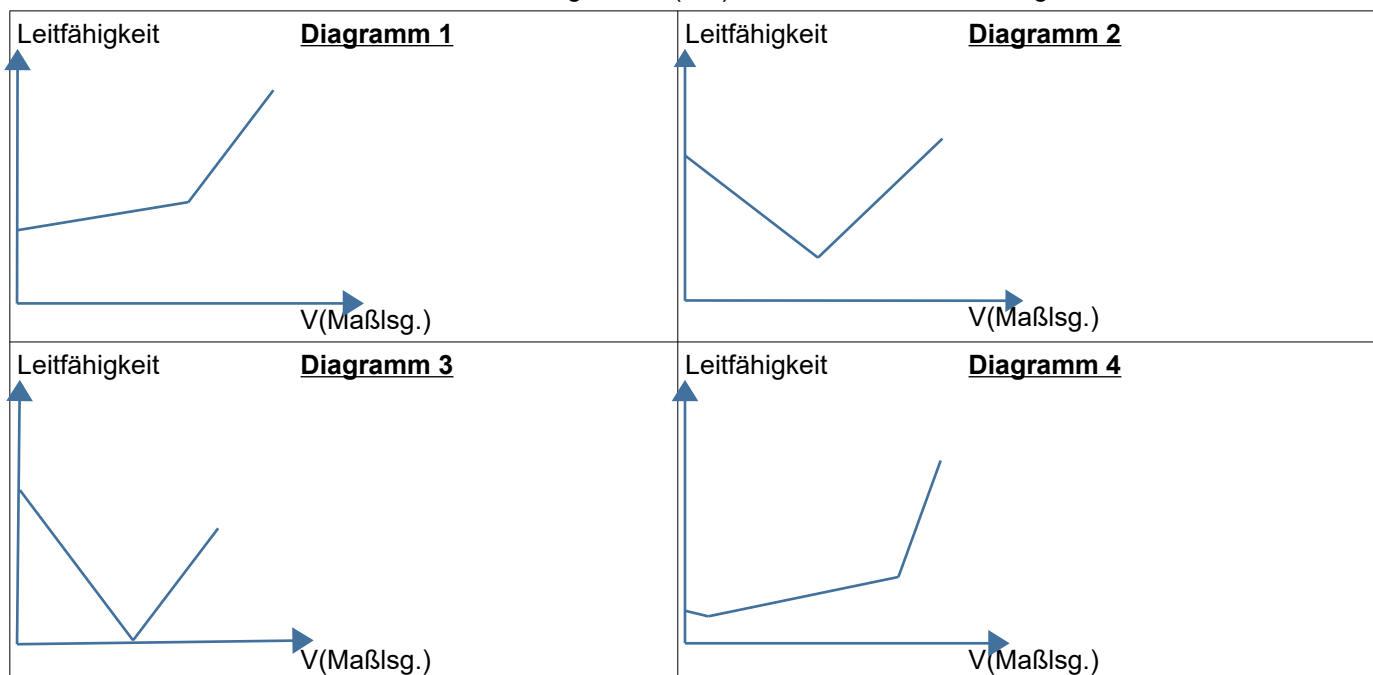
Die Analyse von 10,0 mL der Probelösung ergab folgende Werte (V(NaOH-Lsg) in [mL], k [in $\mu\text{S/cm}$]):

V(Lsg.)	k	V(Lsg.)	k	V(Lsg.)	k	V(Lsg.)	k	V(Lsg.)	k	V(Lsg.)	k
1,00	8,30	5,00	4,99	9,00	2,77	13,00	3,25	17,00	3,76	21,00	4,68
1,50	7,86	5,50	4,63	9,50	2,82	13,50	3,32	17,50	3,83	21,50	4,87
2,00	7,42	6,00	4,25	10,00	2,87	14,00	3,39	18,00	3,89	22,00	5,07
2,50	7,01	6,50	3,88	10,50	2,93	14,50	3,45	18,50	3,95	22,50	5,26
3,00	6,58	7,00	3,49	11,00	2,99	15,00	3,52	19,00	4,01	23,00	5,45
3,50	6,18	7,50	3,20	11,50	3,06	15,50	3,58	19,50	4,15	23,50	5,65
4,00	5,78	8,00	2,90	12,00	3,12	16,00	3,64	20,00	4,27	24,00	5,84
4,50	5,38	8,50	2,84	12,50	3,18	16,50	3,70	20,50	4,48		

Anm. zur Abkürzung: *graphische Bestimmung: Knickpunkt1 bei 8,15 mL, Knickpunkt2 bei 18,95 mL.*

2.3 a) Ordnen Sie den Diagrammen 1 – 4 jeweils eins der folgenden konduktometrischen Analysen zu und begründen Sie die Zuordnung ausführlich (incl. Angabe passender Reaktionsgleichungen).

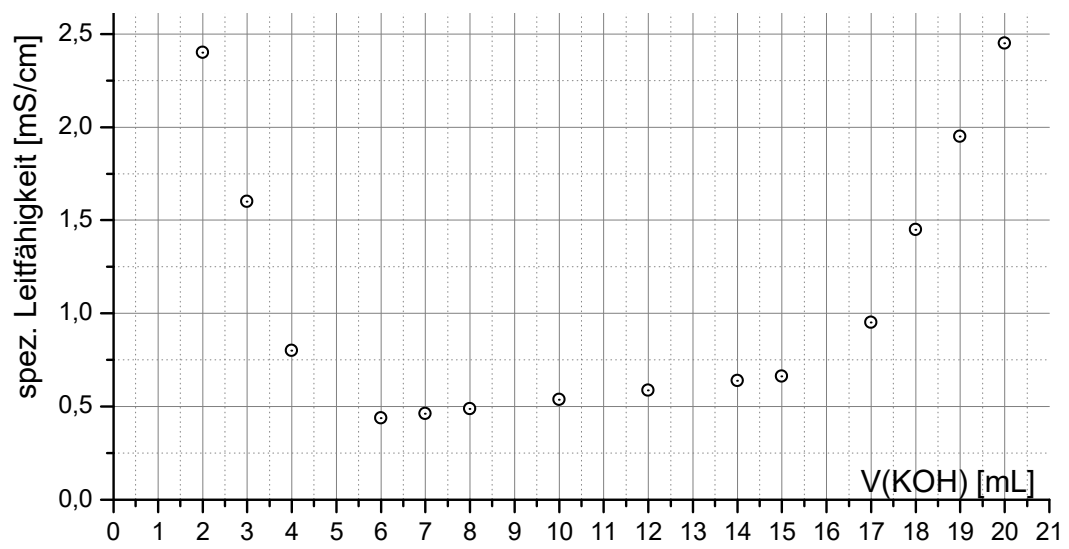
- I Konduktometrische Bestimmung von Milchsäure (2-Hydroxypropansäure) mit NaOH als Maßlösung.
- II Konduktometrische Bestimmung von Natriumacetat mit HCl als Maßlösung
- III Konduktometrische Bestimmung von NaOH mit HCl als Maßlösung
- IV Konduktometrische Bestimmung von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mit H_2SO_4 als Maßlösung



b) Nennen Sie 2 Vorteile der Konduktometrie gegenüber anderen titrimetrischen Verfahren.

c) Begründen Sie warum die Leitfähigkeit von OH^- und H_3O^+ besonders groß ist.

2.4 15 g einer Salpetersäure/Essigsäure-Lösung wird mit KOH als Maßlösung ($c_{\text{soll}} = 2 \text{ mol/L}$, $t = 0,9785$) konduktometrisch titriert. Die graphische Auftragung ergibt folgendes Schaubild:



- a) Bestimmen Sie graphisch **beide** Äquivalenzpunkte mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ mL.
- b) Bestimmen Sie die Massenanteile beider Säuren.

Lösungen – ohne Gewähr

Wenn Sie Fehler finden oder Sie zu einem Bereich Verständnisschwierigkeiten gaben, bitte ich um kurzen Hinweis per e-Mail. Die Adresse finden Sie auf www.laborberufe.de, rechts unten unter „Kontakt“.

1.1 Arbeiten mit dem Konduktometer

$$a) \quad \kappa = G \cdot K \Rightarrow K = \frac{\kappa}{G} = \frac{1,41 \frac{mS}{cm}}{1,96 mS} \approx 0,719 \frac{1}{cm}$$

$$b) \quad \kappa = G \cdot K \approx 1,84 mS \cdot 0,719 \frac{1}{cm} \approx 1,32 \frac{mS}{cm}$$

c) Wenn man von einer Proportionalität zwischen Leitwert und Leitfähigkeit ausgeht, kann man das Ergebnis auch mit dem Dreisatz berechnen:

Wenn ein Messwert von 1,96 mS einer Leitfähigkeit von $\kappa = 1,41 \text{ mS/cm}$ entspricht, dann muss ein Messwert von 1,84 einer Leitfähigkeit von 1,32 mS/cm entsprechen.

1.2. Reinstwasser

a)

$$\kappa = G \cdot K \Rightarrow G = \frac{\kappa}{K} = \frac{0,055 \frac{\mu S}{cm}}{0,8750 \frac{1}{cm}} \approx 0,062857 \mu S = 0,062857 \frac{1}{\mu \Omega} \quad R = 1 / G = 15,909 \cdot 10^6 \Omega$$

b) Durch die Autoprotolyse enthält das Wasser immer eine gewisse Konzentration an den Ionen H_3O^+ und OH^- .

1.3. Molare Grenzleitfähigkeiten im Vergleich

a) KCl ist ein *starker Elektrolyt*, dessen Dissoziationsgrad nicht von der Konzentration abhängt: Egal welche Menge man auch in Wasser löst, die Verbindung dissoziiert immer beim Lösevorgang zu 100 % zu Ionen ($KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$). In der wässrigen Lösung liegen ausschließlich Ionen vor. Essigsäure hingegen ist ein *schwacher Elektrolyt*, in diesem Fall eine *schwache Säure*. Sie dissoziiert also nur unvollständig, wenn man sie in Wasser löst. Bei höheren Konzentrationen (z.B. $>0,01 \text{ mol/L}$) kann man davon ausgehen, dass nur relativ geringe Anteile dissoziiert (=protolysiert) vorliegen. Je stärker man verdünnt, desto höher ist aber der Dissoziationsgrad (=Protolysegrad), so dass die molare Leitfähigkeit extrem steigt. Sie nähert sich bei unendlicher Verdünnung 100% an, so dass die molare Leitfähigkeit derjenigen starker Elektrolyte entspricht..... (weiter bei b) lesen.

b) ... Dass die molare Leitfähigkeit von HAc nicht ganz die molare Leitfähigkeit von HCl erreicht, liegt daran, dass das Acetat-Ion als größeres 6-atomiges Molekülion eine etwas geringere Beweglichkeit besitzt, als Cl^- besitzt.

c) Wir berechnen die molare Leitfähigkeit bei 2 mol/L. Diesen Wert vergleichen wir mit der molaren Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung. Bei letzterer liegt ein 100%iger Protolysegrad vor.

$$\Lambda_{2M}(HAc) = \frac{\kappa}{c(HAc)} = \frac{2,29 mS/cm}{2 mol/L} = 1,145 \frac{S \cdot cm^2}{mol}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_{2M}(HAc)}{\Lambda_0(HAc)} \approx \frac{1,145 \frac{S \cdot cm^2}{mol}}{391 \frac{S \cdot cm^2}{mol}} \approx 0,0029 \quad (0,29\%)$$

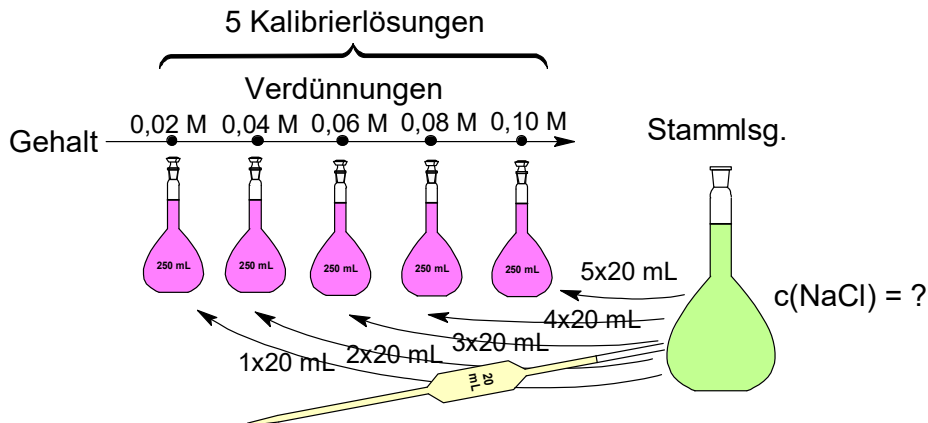
1.4 Konduktometrische Bestimmung von Speisesalz

a)

l) Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Leitfähigkeit ist nicht-linear. Betrachtet man allerdings nur einen kleinen Konzentrationsbereich (hier: 0,02 – 0,1 mol/L), kann man offensichtlich von einem näherungsweise linearen Zusammenhang ausgehen, also „als-ob-linear“ (=quasilinear).

II) Die Steigung wird immer geringer, aus der Gerade wird also eine abflachende gekrümmte Kurve. Mit steigender Konzentration nimmt die Leitfähigkeit im immer geringeren Ausmaß zu. Begründung auf Teilchenebene: Die gegensätzlich geladenen Ionen behindert sich bei der Bewegung zur Elektrode gegenseitig.

b) Grafische Darstellung des Problems:



Die dünnste der Lösungen (0,02 M) soll hergestellt werden, in dem man 20mL Stammlösung auf 250 mL auffüllt.
 Die zweite Lösung (0,04 M) soll hergestellt werden, in dem man 40mL Stammlösung auf 250 mL auffüllt.
 Die dritte Lösung (0,06 M) soll hergestellt werden, in dem man 60mL Stammlösung auf 250 mL auffüllt.
 Die vierte Lösung (0,08 M) soll hergestellt werden, in dem man 80mL Stammlösung auf 250 mL auffüllt.
 Die fünfte Lösung (0,10 M) soll hergestellt werden, in dem man 100 mL Stammlösung auf 250 mL auffüllt.

Alle Kalibrierlösungen könnten also mit einer Sorte Vollpipette hergestellt werden. (Hinweis: Natürlich kann man in der Praxis auch 50 mL und 100 mL-Vollpipetten nutzen, um nicht so oft pipettieren zu müssen und die Pipettierfehler klein zu halten.)

Wie muss $c(\text{NaCl})$ der Stammlösung sein, um dieses Vorgehen zu ermöglichen?

⇒ Anwenden der Verdünnungsformel, z.B. für die erste Lösung, bei der 20 mL pipettiert werden sollen:

$$\underbrace{c_1 V_1}_{\text{Verdünnung}} = \underbrace{c_2 V_2}_{\text{Konzentrat}} \Rightarrow c_2 = \frac{c_1 V_1}{V_2} \Rightarrow c_2 = \frac{0,02 \text{ M} \cdot 250 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} = 0,25 \text{ M}$$

⇒ Die Stammlösung muss $c = 0,25 \text{ mol/L}$ besitzen. Mit ihr lassen sich alle Kalibrierlösungen nach der oben beschriebenen Weise herstellen.

c) Die Leitfähigkeit hängt stark von der Temperatur ab, denn mit steigender T nimmt die Viskosität des Lösungsmittels ab und die Ionenbeweglichkeit deshalb zu.

d) $0,43 \text{ S/m} = 430 \text{ mS/m} = 4,3 \text{ mS/cm}$

graphisches Ablesen: $c(\text{NaCl}) \approx 0,0385 \text{ mol/L}$.

In 500 mL sind also $0,01925 \text{ mol NaCl}$ enthalten. Das sind ca. $1,125 \text{ g NaCl}$. Von $30,00 \text{ Gramm Salzbrezeln}$ sind das ca. $3,7\%$

2.1

a) $V_1 = 4,5 \text{ mL}$ und $V_2 = 16,5 \text{ mL}$

b) Für die Neutralisation der starken Säure wurden $4,5 \text{ mL}$ Maßlösung verbraucht.

$$n(\text{KOH}) = n(\text{HNO}_3) = c(\text{KOH}) \cdot t \cdot V(\text{Lsg}) = 2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,9785 \cdot 0,0045 \text{ L} = 0,0088065 \text{ mol}$$

$$m(\text{HNO}_3) = n(\text{HNO}_3) \cdot M(\text{HNO}_3) = 0,0088065 \text{ mol} \cdot 63,0129 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx 0,5549 \text{ g}$$

$$w(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{HNO}_3)}{15\text{g}} \approx 0,0370 \quad (3,70\%)$$

Für die Neutralisation der schwachen Säure werden 16,5 mL – 4,5 mL = 12,0 mL benötigt.

$$n(\text{KOH}) = n(\text{HAc}) = c(\text{KOH}) \cdot t \cdot V(\text{Lsg}) = 2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,9785 \cdot 0,012\text{L} = 0,023484\text{mol}$$

$$m(\text{HAc}) = n(\text{HAc}) \cdot M(\text{HAc}) = 0,023484\text{mol} \cdot 60,053 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx 1,4103\text{g}$$

$$w(\text{HAc}) = \frac{m(\text{HAc})}{15\text{g}} \approx 0,0940 \quad (9,40\%)$$

2.2

fehlt noch

2.3.

Diagramm 1: Beim ersten Diagramm muss es sich um die Titration von Natriumacetat mit HCl als Maßlösung handeln (also Titration II). Die stattfindende Reaktion lautet: $\text{NaAc}_{\text{aq}} + \text{HCl}_{\text{aq}} \rightarrow \text{HAc}_{\text{aq}} + \text{NaCl}_{\text{aq}}$ oder in Ionenschreibweise: $\text{Na}^+ + \text{Ac}^- + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{HAc} + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

Während der Titration werden die Acetationen protoniert, so dass sie dann nicht mehr zur Leitfähigkeit beitragen. Mit jedem Tropfen zugegebener Maßlösung steigt jedoch die Chloridionen-Konzentration in der Lösung. Die Natriumionen-Konzentration ist während der Titration näherungsweise konstant. Zusammenfassend kann man sagen, dass bis zum ÄP die weniger leitfähigen Ac^- -Ionen durch die leitfähigeren Cl^- -Ionen ersetzt werden. So nimmt die Leitfähigkeit bis zum ÄP leicht zu. Ab dem ÄP kommt es mit weiterem Zutropfen von Maßlösung zu einer starken Erhöhung der Leitfähigkeit, weil ab diesem Punkt die zugegebenen H_3O^+ -Ionen (besonders hohe Leitfähigkeit) nicht mehr abreagieren, sondern in der Lösung bestehen bleiben. Durch die Zunahme der H_3O^+ -Konzentration ab dem ÄP nimmt also auch die Leitfähigkeit stark zu.

Diagramm 2: Reaktionsgleichung: $\text{HCl}_{\text{aq}} + \text{NaOH}_{\text{aq}} \rightarrow \text{NaCl}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}$

Hierbei handelt es sich um eine typische Säure-Base-Titration mit einer starken Säure als Analyt und NaOH als Maßlösung (also Titration III). Zu Beginn nimmt die Leitfähigkeit stark ab, weil durch die NaOH-Zugabe das H_3O^+ der Lösung zunehmend neutralisiert wird ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$). Bei der NaOH-Zugabe kommt zwar mit jedem Tropfen auch Na^+ in die Lösung, dessen Leitfähigkeit ist aber viel niedriger als die von H_3O^+ . Am ÄP liegt eine reine NaCl-Lösung vor, die auch den elektrischen Strom leitet. Nach dem ÄP nimmt die Leitfähigkeit wegen der zunehmenden OH^- -Konzentration wieder stark zu.

Diagramm 3: Die Kurvenform ist die gleiche wie bei Diagramm 2, mit dem Unterschied, dass hier die spezifische Leitfähigkeit am ÄP praktisch auf 0 mS/cm sinkt. Hintergrund ist die stattfindende Reaktion:

$\text{Ba}(\text{OH})_2_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{SO}_4_{\text{aq}} \rightarrow \text{BaSO}_4_{\text{s}} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Es handelt sich also um die Titration IV. Da Bariumsulfat (im Gegensatz zu NaCl bei Diagramm 2) schwerlöslich ist, befindet sich am ÄP nur sehr geringe Ionenkonzentrationen in Lösung. Die elektrische Leitfähigkeit der Lösung am ÄP ist entsprechend gering.

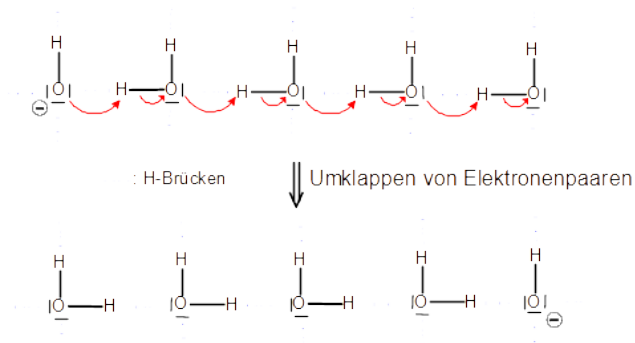
Diagramm 4: Es handelt sich um einen typischen Titrationsverlauf einer schwachen Säure als Analyt mit einer Base als Maßlösung, hier also Milchsäure mit NaOH als Maßlösung (Titration I). Die stattfindende Reaktion lautet: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$

Der Unterschied im Titrationsverlauf ist darauf zurückzuführen, dass Milchsäure als schwache Säure zu Beginn nur zu einem geringen Anteil in Ionen protolysiert vorliegt. Durch diese nur schwache Protolyse der Milchsäure liegt zu Beginn eine geringe H_3O^+ -Konzentration vor. Diese Ionen werden durch die ersten Tropfen NaOH neutralisiert, so

dass die Leitfähigkeit zu Beginn sinkt. Die dabei hinzukommenden Na^+ -Ionen haben nur eine geringere spezifische Leitfähigkeit als die H_3O^+ -Ionen. Mit fortschreitender Titration werden jetzt aber nicht protolysierte, neutrale Milchsäuremoleküle durch die zugetropfte NaOH deprotoniert. Bei dieser Reaktion entstehen also aus ungeladenen Milchsäuremoleküle Ionen: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COO}^-$. Hinzu kommt natürlich auch hier die steigende Na^+ -Konzentration. So nimmt die Leitfähigkeit bis zum ÄP leicht zu.

b) Bei der Konduktometrie muss der ÄP nicht exakt getroffen werden, sondern kann aus Messpunkten vor und nach dem ÄP extrapoliert werden. Weiterhin können durch eine konduktometrische Titration z.T. mehrere Analyte nebeneinander bestimmt werden, z.B. eine Starke und eine schwache Säure.

c) Die besonders hohe Leitfähigkeit erklärt sich durch den sogenannten GROTTHUSS-Mechanismus. Zur Erzielung einer hohen Leitfähigkeit, müssen nicht unbedingt Ionen selbst durch die Flüssigkeit bewegt werden. Er reicht, wenn die Ladung der Ionen weitertransportiert wird. Dies ist bei H_3O^+ -Ionen und OH^- -Ionen leicht möglich, weil ausgehend von Wasserstoffbrücken es zum synchronisiertem Umklappen von Elektronenpaaren kommt. Dadurch entstehen die Ionen an anderer Stelle neu. Beispiel für OH^- -Ionen:



2.4

fehlt noch