

**Institut für Physikalische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg**

**Lösungen zum Übungsblatt 3
zur Vorlesung Physikalische Chemie II
WS 2008/09 Prof. E. Bartsch**

- 3.1 Eine Elektrolytlösung mit der Konzentration $5,35 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ hat bei 25°C eine molare Leitfähigkeit von $135,5 \text{ S cm}^2\text{mol}^{-1}$. Berechnen Sie den spezifischen Widerstand der Lösung (Einheit $1 \text{ S} = \Omega^{-1}$)

Lösung:

Wir verwenden die folgenden Gleichungen

$$R = \sigma \frac{\ell}{A} \quad \sigma = \text{spezifischer Widerstand}$$

$$\frac{1}{R} = \sigma^{-1} \frac{A}{\ell}$$

$$L = \kappa \frac{A}{\ell} \quad \frac{1}{\sigma} = \kappa = \text{spezifische Leitfähigkeit}$$

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad \Lambda = \text{molare Leitfähigkeit}$$

Daraus erhalten wir

$$\kappa = \Lambda \cdot c = \frac{1}{\sigma}$$

$$\sigma = \frac{1}{\Lambda \cdot c} = \frac{1}{135,5 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1} \cdot 5,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}} = \frac{10}{135,5 \cdot 5,35 \cdot 10^{-2}} \Omega \text{ m} = 1,38 \Omega \text{ m}$$

$$\text{Einheiten: } \frac{1}{\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{mol L}^{-1}} = \frac{\text{L}}{\text{S cm}^2} = \frac{(10^{-1} \text{ m})^3}{\text{S}(10^{-2} \text{ m})^2} = \frac{10 \text{ m}}{\text{S}} = 10 \Omega \text{ m}$$

- 3.2 Eine Leitfähigkeitszelle enthält zwei parallele Elektroden mit den Maßen 2,2 cm x 2,2 cm im Abstand von 2,75 cm voneinander. Als die Zelle mit einer Elektrolytlösung gefüllt wurde, ergab die Messung einen Widerstand von 351 Ω . Wie groß ist die spezifische Leitfähigkeit der Lösung?

Lösung:

$$R = \sigma \frac{\ell}{A} = \kappa^{-1} \frac{\ell}{A}$$

$$\kappa = \frac{\ell}{R A} = \frac{2,75 \text{ cm}}{351 \Omega \cdot 2,2 \text{ cm} \cdot 2,2 \text{ cm}}$$

$$= 1,62 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} = 1,62 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$$

- 3.3 Die molare Leitfähigkeit eines starken Elektrolyten in Wasser hat bei der Konzentration $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ den Wert $109,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ und bei der Konzentration $1,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ den Wert $106,1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, jeweils bei 25°C. Wie groß ist die Grenzleitfähigkeit dieses Elektrolyten (Einheit: $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$)?

Lösung:

Das 2. Kohlrausch'sche Gesetz lautet:

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

Wir haben zwei Wertepaare gegeben:

$$\Lambda_1 = \Lambda_0 - k\sqrt{c_1} \quad (109,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1})$$

$$\Lambda_2 = \Lambda_0 - k\sqrt{c_2} \quad (106,1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1})$$

Wir bilden die Differenz der beiden Gleichungen und lösen nach k auf

$$\Lambda_2 - \Lambda_1 = -k\sqrt{c_2} - (-k\sqrt{c_1})$$

$$k = \frac{\Lambda_2 - \Lambda_1}{\sqrt{c_1} - \sqrt{c_2}}$$

Wir setzen k in die Gleichung für Λ_1 (oder Λ_2) ein und erhalten:

$$\Lambda_0 = \Lambda_1 + \frac{\Lambda_2 - \Lambda_1}{\sqrt{c_1} - \sqrt{c_2}} \sqrt{c_1}$$

$$= 109,9 \text{ S cm}^2\text{mol}^{-1} + \frac{(106,1 - 109,9) \text{ S cm}^2\text{mol}^{-1}}{(6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})^{0,5} - (1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1})^{0,5}} \cdot (6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})^{0,5}$$

$$\text{Einheiten: } \frac{\text{S cm}^2\text{mol}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})^{0,5}} \cdot (\text{mol L}^{-1})^{0,5} = \text{S cm}^2\text{mol}^{-1}$$

$$= 109,9 \text{ S cm}^2\text{mol}^{-1} + \frac{-3,8}{0,0787 - 0,1225} \cdot 0,0787 \text{ S cm}^2\text{mol}^{-1} = 116,7 \text{ S cm}^2\text{mol}^{-1}$$

Zusatz: Wie groß ist k?

$$k = \frac{\Lambda_2 - \Lambda_1}{\sqrt{c_1} - \sqrt{c_2}} = \frac{(109,9 - 106,1) \text{ S cm}^2\text{mol}^{-1}}{(6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})^{0,5} - (1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1})^{0,5}} = -86,76 \frac{\text{S cm}^2\text{mol}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})^{0,5}}$$

3.4 Die Beweglichkeit des negativen Ions eines 1:1-Elektrolyten in wässriger Lösung bei 25°C wurde experimentell zu $6,85 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ bestimmt. Berechnen Sie die molare Leitfähigkeit dieses Ions.

Lösung:

Der Zusammenhang zwischen molarer Leitfähigkeit und Beweglichkeit ist:

$$\Lambda_- = z_- u_- F = 1 \cdot 6,85 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1} \cdot 96500 \text{ A s mol}^{-1}$$

$$\text{Einheiten: } \text{m}^2 \cancel{\text{s}^{-1}} \text{ V}^{-1} \text{ A } \cancel{\text{s}} \text{ mol}^{-1} = \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}, \quad \left(\frac{\text{A}}{\text{V}} = \text{S} \right)$$

$$= 6,61 \cdot 10^{-3} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

3.5 Nach einstündigem Stromdurchgang haben sich an einer Elektrode 10,14 mg Silber $[M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g mol}^{-1}]$ abgeschieden. Wie groß war die mittlere Stromstärke?

Lösung:

Wir verwenden das Faraday'sche Gesetz:

$$Q = n_i z_i F = \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})} z_{\text{Ag}} F$$

$$= \frac{0,01014 \text{ g}}{107,9 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 1 \cdot 96500 \text{ C mol}^{-1} = 9,07 \text{ C}$$

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{9,07 \cancel{\text{C}} \text{ As}}{1 \cancel{\text{h}} 3600 \text{ s}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ A}$$

- 3.6 Welche Strommenge (in A · s) wird transportiert, wenn bei einer konstanten Spannung von 3,21 V zwei Stunden lang bei einem Gesamtwiderstand von 1052 Ω elektrolysiert wird?

Lösung:

$$I = \frac{U}{R} = \frac{3,21 \text{ V}}{1052 \Omega} = \frac{3,21 \text{ V}}{1052 \text{ V A}^{-1}} = 3,05 \cdot 10^{-3} \text{ A} \quad 1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$$

$$Q = I t = 3,05 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot 2 \text{ h}$$

$$= 3,05 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot 2 \cdot 3600 \text{ s}$$

$$= 21,96 \text{ As}$$

- 3.7 Nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des Wassers erhält man für die spezifische Leitfähigkeit einer gesättigten Lösung von Silberchlorid in Wasser bei 25°C den Wert von $1,887 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Wie groß ist bei dieser Temperatur das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid?

$$\Lambda_0(\text{KCl}) = 149,9 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_0(\text{KNO}_3) = 145,0 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_0(\text{AgNO}_3) = 133,4 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Lösung:

Das Löslichkeitsprodukt des AgCl ist:

$$K_L = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Die molare Leitfähigkeit ist wie folgt definiert:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \text{ bzw. } c = \frac{\kappa}{\Lambda}$$

Bei kleinen Konzentrationen gilt $\Lambda \approx \Lambda_0$

$$c = \frac{\kappa}{\Lambda_0}$$

Um die Konzentration des AgCl zu berechnen, benötigen wir noch Λ_0 . Dies erhält man folgendermaßen:

1. $\Lambda_0(\text{KCl}) = \Lambda_0(\text{K}^+) + \Lambda_0(\text{Cl}^-) = 149,9 \, \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
2. $\Lambda_0(\text{KNO}_3) = \Lambda_0(\text{K}^+) + \Lambda_0(\text{NO}_3^-) = 145,01 \, \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
3. $\Lambda_0(\text{AgNO}_3) = \Lambda_0(\text{Ag}) + \Lambda_0(\text{NO}_3^-) = 133,4 \, \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

Wir bilden (1) – (2) + (3) und erhalten:

$$\Lambda_0(\text{Ag}^+) + \Lambda_0(\text{Cl}^-) = \Lambda_0(\text{AgCl}) = 138,3 \, \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Damit ergibt sich:

$$c = \frac{\kappa}{\Lambda_0} = \frac{1,887 \cdot 10^{-6} \, \Omega^{-1} \text{ cm}^1}{138,3 \, \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}} = 1,364 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

$$K_L = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1,364 \cdot 10^{-5})^2 (\text{mol L}^{-1})^2 = 1,862 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$$

- 3.8 Berechnen Sie die elektrische Energie in J und in kWh, die mindestens erforderlich ist, um 1000 kg Aluminium durch Reduktion von Al^{3+} -Ionen herzustellen. Die zur Elektrolyse benötigte Spannung beträgt 4,50 V.

Lösung:

$$W_{\text{elektr}} = U I t$$

$$I t = Q = z_i n_i F = z(A\ell) \frac{m(A\ell)}{M(A\ell)} F = \frac{3 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot 96500 \text{ A s mol}^{-1}}{27 \text{ g mol}^{-1} \cdot 10^{-3} \text{ kg}} = 1,07 \cdot 10^{10} \text{ A s}$$

$$W_{\text{elektr}} = 4,5 \text{ V} \cdot 1,07 \cdot 10^{10} \text{ A s} = 4,8 \cdot 10^{10} \text{ VAs} = 4,8 \cdot 10^{10} \text{ Ws} = 1,310^4 \text{ kWh}$$

$$\text{Einheiten: } 1 \text{ Ws} = 1(10^{-3} \text{ kW}) \frac{1}{3600} \text{ h} = 2,8 \cdot 10^{-7} \text{ kWh}$$