

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

**Lösungen zum Übungsblatt 2
zur Vorlesung Physikalische Chemie II
WS 2012/13 Prof. E. Bartsch**

2.1 L 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 $1 \text{ S} = \Omega^{-1}$) (6 Punkte)

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

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

$$\sigma = \frac{1}{\Lambda \cdot c} = \frac{1}{135.5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \cdot 5.35 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}} = \frac{10}{135.5 \cdot 5.35 \cdot 10^{-2}} \Omega \text{ m} = 1.38 \Omega \text{ m}$$

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

2.2 L 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? (4 Punkte)

Lösung:

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

$$\kappa = \frac{l}{R A} = \frac{2.75 \text{ cm}}{351 \Omega \cdot 2.2 \text{ cm} \cdot 2.2 \text{ cm}}$$

$$= 1.62 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} = 1.62 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$$

2.3 M 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: $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$)? (12 Punkte)

Lösung:

Das 2. Kohlrauschsche 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:

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

$$= 109.9 \text{ S cm}^2\text{mol}^{-1} + \frac{(106.1 - 109.9) \text{ S cm}^2\text{mol}^{-1}}{(6.2 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1})^{0.5} - (1.5 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1})^{0.5}} \cdot (6.2 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1})^{0.5}$$

$$\text{Einheiten: } \frac{\text{S cm}^2\text{mol}^{-1}}{(\text{molL}^{-1})^{0.5}} \cdot (\text{molL}^{-1})^{0.5} = \text{S cm}^2\text{mol}^{-1}$$

$$= 109.9 \text{ S cm}^2\text{mol}^{-1} + \frac{-3.8}{0.0787 - 0.1225} \cdot 0.0787 \text{ S cm}^2\text{mol}^{-1} = 116.7 \text{ S cm}^2\text{mol}^{-1}$$

Zusatz: Wie groß ist k?

$$k = \frac{\Lambda_2 - \Lambda_1}{\sqrt{c_1} - \sqrt{c_2}} = \frac{(109.9 - 106.1) \text{ S cm}^2\text{mol}^{-1}}{(6.2 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1})^{0.5} - (1.5 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1})^{0.5}} = -86.76 \frac{\text{S cm}^2\text{mol}^{-1}}{(\text{molL}^{-1})^{0.5}}$$

2.4 L 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. (4 Punkte)

Lösung:

Der Zusammenhang zwischen molarer Leitfähigkeit und Beweglichkeit ist:

$$\Lambda_- = z_- u_- F = 1 \cdot 6.85 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1} \cdot 96500 \text{ A s mol}^{-1}$$

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

$$= 6.61 \cdot 10^{-3} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

2.5 M 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? (12 Punkte)

$$\Lambda_0(\text{KCl}) = 149.9 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_0(\text{KNO}_3) = 145.0 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_0(\text{AgNO}_3) = 133.4 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

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:

$$c = \frac{\kappa}{\Lambda_0} = \frac{1.887 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^1}{138.3 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}} = 1.364 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

$$K_L = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1.364 \cdot 10^{-5})^2 (\text{mol L}^{-1})^2 = 1.862 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$$

2.6 L Bei 25°C beträgt die Beweglichkeit des Rb^+ -Ions in wässriger Lösung $7.92 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$. Welche Driftgeschwindigkeit erreichen die Ionen, wenn man an 8 mm voneinander entfernte Elektroden eine Potentialdifferenz von 35 V anlegt?

(6 Punkte)

Lösung:

Die Driftgeschwindigkeit ist gegeben durch:

$$v_{\text{drift}} = u \cdot E.$$

Das elektrische Feld E hängt mit der Potentialdifferenz über

$$E = \frac{\Delta\Phi}{l}$$

zusammen, wobei ℓ die Wegstrecke ist, über welche die Potentialdifferenz besteht. Damit ergibt sich für die Driftgeschwindigkeit:

$$v_{\text{drift}} = u \cdot \frac{\Delta\Phi}{\ell} = 7.92 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \cancel{\text{V}^{-1}} \cdot \frac{35 \cancel{\text{V}}}{8 \cdot 10^{-3} \cancel{\text{m}}} = 3.47 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1} = 3.47 \mu\text{m s}^{-1}$$