

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

**Lösungen zum Übungsblatt 3
zur Vorlesung Physikalische Chemie II
WS 2012/13 Prof. E. Bartsch**

3.1 L Leitfähigkeiten werden häufig bestimmt, indem man den Widerstand einer mit einer interessierenden Probe gefüllten Zelle mit dem Widerstand vergleicht, den dieselbe Zelle besitzt, wenn sie mit einer Standardlösung gefüllt ist (z.B. mit wässriger Kaliumchloridlösung).

Die spezifische Leitfähigkeit κ von Wasser bei 25°C beträgt $7.6 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, die von 0.100-molarer wässriger KCl-Lösung ist $1.1639 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Eine mit 0.100-molarer KCl-Lösung gefüllte Zelle hat einen Widerstand von 33.21 Ω ; wenn man die Zelle mit 0.100 molarer Essigsäure befüllt, beträgt ihr Widerstand 300 Ω . Berechnen Sie die molare Leitfähigkeit $\Lambda(c)$ der Essigsäure bei dieser Konzentration und Temperatur. Hinweis: Berücksichtigen Sie, dass die Leitfähigkeit einer Lösung additiv aus der Leitfähigkeit des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels zusammensetzt. (6 Punkte)

Lösung:

Die spezifische Leitfähigkeit κ ist umgekehrt proportional zum Widerstand R:

$$\kappa = \frac{C}{R} \quad C = \ell / A = \text{Zellkonstante.}$$

Für das Verhältnis von Säurelösung (Essigsäure) und Eichlösung (KCl) erhält man unter Berücksichtigung des Leitfähigkeitbeitrags von Wasser:

$$\frac{\kappa(\text{Säure-Lsg.})}{\kappa(\text{KCl-Lsg.})} = \frac{\kappa(\text{Säure}) + \kappa(\text{Wasser})}{\kappa(\text{KCl}) + \kappa(\text{Wasser})} = \frac{R(\text{KCl-Lsg.})}{R(\text{Säure-Lsg.})} = \frac{33.21 \Omega}{300.0 \Omega}.$$

Auflösen nach der spezifischen Leitfähigkeit der Säure ergibt

$$\kappa(\text{Säure}) = \frac{33.21 \Omega}{300.0 \Omega} \cdot [\kappa(\text{KCl}) + \kappa(\text{Wasser})] - \kappa(\text{Wasser});$$

$$\begin{aligned} \kappa(\text{Säure}) &= 0.111 \cdot [1.1639 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} + 0.076 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}] - 7.6 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \\ &= 6.16 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Für die molare Leitfähigkeit von 0.1 M Essigsäure bei 25°C erhält man somit

$$\Lambda(c) = \frac{\kappa}{c} = \frac{6.16 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \cancel{\text{L}} \cdot 10^3 \text{ cm}^3}{0.100 \text{ mol} \cancel{\text{L}}} = 6.16 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}.$$

3.2 L Die Widerstände einer Reihe von wässrigen NaCl-Lösungen, die durch fortschreitende Verdünnung einer einzelnen Probe hergestellt wurden, wurden in einer Zelle mit einer Zellkonstante C (C in der Gleichung $\kappa = C/R$) von 0.2063 cm^{-1} gemessen. Man fand folgende Ergebnisse:

c/mol L ⁻¹	0.0005	0.001	0.005	0.01	0.02	0.05
R/Ω	3314	1669	342.1	174.1	89.08	37.14

Verifizieren Sie, dass die molare Leitfähigkeit dem 2.Kohlrausch-Gesetz folgt, und ermitteln Sie die molare Grenzleitfähigkeit sowie den Parameter k.

Lösung:

Das 2.Kohlrauschgesetz lautet:

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

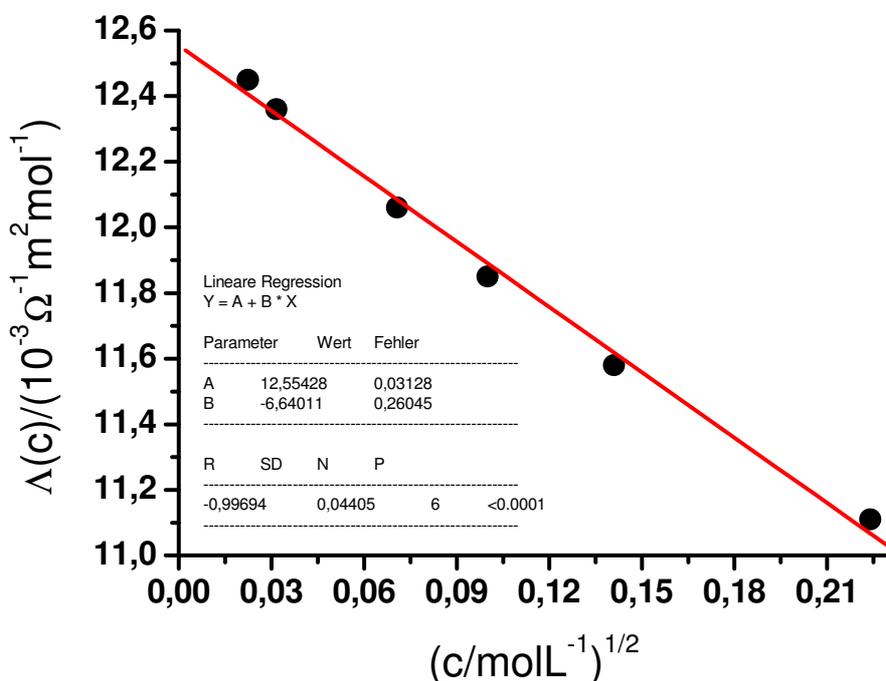
Daher müssen die gemessenen Widerstände in die entsprechenden molaren Leitfähigkeiten umgerechnet werden. Über die spezifische Leitfähigkeit κ ergibt sich der folgende Zusammenhang:

$$\Lambda(c) = \frac{\kappa}{c} = \frac{C}{R \cdot c} \cdot \frac{\text{cm}^{-1}}{\Omega \cdot \text{mol L}^{-1}} \cdot \frac{(10^{-2} \text{ m})^{-1}}{\text{cm}^{-1}} \cdot \frac{\text{L}^{-1}}{(10^{-1} \text{ m})^{-3}} = \frac{C}{R \cdot c} \cdot \frac{10^{-1} \text{ m}^2}{\Omega \cdot \text{mol}}$$

Wir stellen damit die folgende Tabelle auf:

c/mol L ⁻¹	0.0005	0.001	0.005	0.01	0.02	0.05
R/Ω	3314	1669	342.1	174.1	89.08	37.14
(c/ mol L ⁻¹) ^{1/2}	0.0224	0.0316	0.0707	0.1	0.141	0.224
$\Lambda/10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$	12.45	12.36	12.06	11.85	11.58	11.11

Wir tragen die Werte von $\Lambda(c)$ gegen $c^{1/2}$ auf



Wir finden, dass die Daten in dieser Auftragsung sehr gut einem linearen Zusammenhang folgen; das 2. Kohlrausch-Gesetz ist hier also erfüllt.

Der Grenzwert für $c \rightarrow 0$, die molare Grenzleitfähigkeit beträgt $\Lambda_0 = 12.55 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$. Die Steigung beträgt -6.64 ; also ist

$$k = 6.64 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1} (\text{mol L}^{-1})^{-1/2}.$$

3.3 M In einer Zelle mit einer Zellkonstante $C = \ell / A = 0.2063 \text{cm}^{-1}$ wurden bei 25°C folgende Widerstände von wässrigen Essigsäurelösungen gemessen:

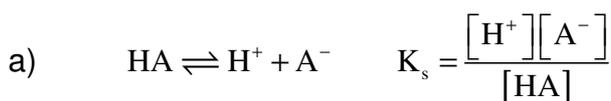
$c/\text{mol L}^{-1}$	0.00049	0.00099	0.00198	0.01581	0.06323	0.2529
R/Ω	6146	4210	2927	1004	497	253

Tragen Sie die Daten in geeigneter Weise auf und bestimmen Sie dann den pK_s -Wert von Essigsäure. Gegeben sei die molare Grenzleitfähigkeit von Essigsäure:

$$\Lambda_0 = 390.5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}.$$

- Stellen Sie dazu einen Zusammenhang zwischen K_s und der molaren Leitfähigkeit $\Lambda(c)$ her. **(4 Punkte)**
- Formen Sie dann so um, dass eine Geradengleichung als Funktion von c resultiert (Linearisierung des Problems; die unabhängige Variable ist dabei nicht nur c) **(4 Punkte)**
- Berechnen Sie $\Lambda(c)$ aus den angegebenen Messwerten und tragen Sie die Werte so auf, dass Sie K_s bestimmen können. Stellen Sie dazu die zu berechnenden Werte tabellarisch dar (Einheiten beachten!). Berechnen Sie dann den pK_s -Wert. Beachten Sie dabei, dass hier K_s eine Einheit hat. Im Prinzip könnte man die molare Grenzleitfähigkeit Λ_0 auch aus der Auftragsung bestimmen. Welches Problem könnte es dabei geben? **(6 Punkte)**
- Berechnen Sie den Dissoziationsgrad der Essigsäure für die höchste und die niedrigste Konzentration. **(2 Punkte)**

Lösung:



Umrechnung auf den Dissoziationsgrad α :

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= [\text{A}^-] = \alpha \cdot [\text{HA}]_0 = \alpha c \\ [\text{HA}] &= (1 - \alpha) \cdot [\text{HA}]_0 = (1 - \alpha)c \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad K_s = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c$$

Zusammenhang zwischen Dissoziationsgrad eines schwachen Elektrolyts und der molaren Leitfähigkeit $\Lambda(c)$:

$$\alpha = \frac{\Lambda(c)}{\Lambda_0}$$

Einsetzen in den Ausdruck für K_s :

$$K_s = \frac{\Lambda(c)^2}{\Lambda_0^2 (1 - \Lambda(c)/\Lambda_0)} c$$

b) Umformen:

$$K_s = \frac{\Lambda(c)^2}{\Lambda_0^2(1 - \Lambda(c)/\Lambda_0)} c$$

$$\frac{c}{K_s \Lambda_0^2} = \frac{1 - \Lambda(c)/\Lambda_0}{\Lambda(c)^2} = \frac{1}{\Lambda(c)^2} - \frac{1}{\Lambda(c)\Lambda_0}$$

$$\frac{\Lambda(c)c}{K_s \Lambda_0^2} = \frac{1}{\Lambda(c)} - \frac{1}{\Lambda_0}$$

$$\frac{1}{\Lambda(c)} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{\Lambda(c) \cdot c}{K_s \Lambda_0^2}$$

c) Berechnung der molaren Leitfähigkeit aus der Zellkonstante C und den gemessenen Widerstandswerten R:

$$\Lambda(c) = \frac{\kappa}{c} = \frac{\ell}{R \cdot A \cdot c} = \frac{C}{R \cdot c}$$

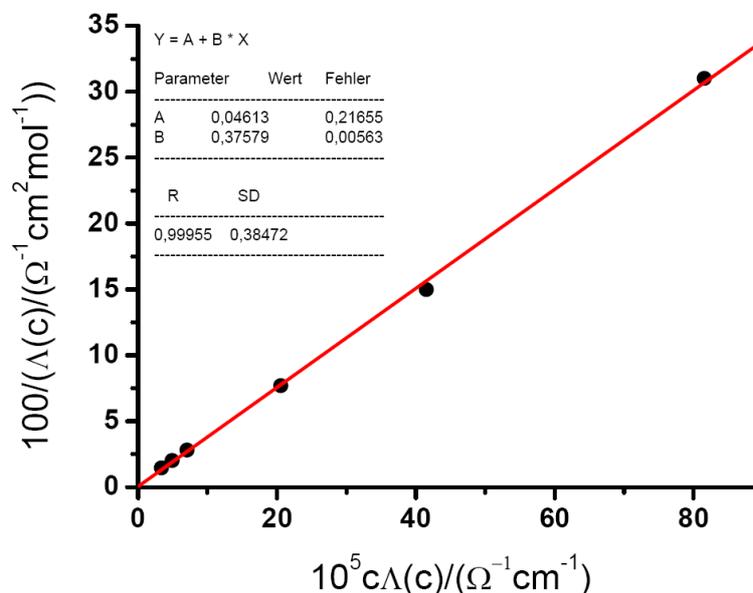
Umrechnen der Einheiten von c in [mol cm⁻³]:

$$c \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] = c \left[\frac{\text{mol}}{\cancel{\text{L}} \cdot 10^3 \text{cm}^3} \right] = c \left[10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right]$$

Tabelle:

10 ⁶ c/mol cm ⁻³	0.49	0.99	1.98	15.81	62.23	252.9
Λ(c)/Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹	68.50	49.50	35.60	13.00	6.67	3.22
10 ⁵ cΛ(c)/Ω ⁻¹ cm ⁻¹	3.36	4.90	7.05	20.55	41.51	81.54
100/(Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	1.46	2.02	2.81	7.69	14.99	31.01

Wir tragen 100/Λ(c) gegen 10⁵cΛ(c) auf



Die lineare Regression liefert Achsenabschnitt $A = 0.046$ und Steigung $B = 0.376$
Wir haben die folgende Auftragung vorgenommen:

$$\frac{100 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}{\Lambda(c)} = \left(\frac{100 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}{\Lambda_0} \right) + \left(\frac{100 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}{K_s \Lambda_0^2} \right) \cdot \left(\frac{10^5 c \Lambda(c)}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}} \right) \cdot \left(\frac{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}{10^5} \right)$$

Diese Geradengleichung hat die Steigung

$$\left(\frac{100 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}{K_s \Lambda_0^2} \right) \cdot \left(\frac{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}{10^5} \right) = \left(\frac{10^{-3} \Omega^{-2} \text{cm mol}^{-1}}{K_s \Lambda_0^2} \right) = 0.376$$

Auflösen nach K_s liefert

$$K_s = \left(\frac{10^{-3} \Omega^{-2} \text{cm mol}^{-1}}{\Lambda_0^2 \cdot 0.376} \right) = \left(\frac{10^{-3} \Omega^{-2} \text{cm mol}^{-1}}{(390.5)^2 \cdot 0.376 \Omega^{-2} \text{cm}^4 \text{mol}^{-2}} \right) = 1.744 \cdot 10^{-8} \text{mol cm}^{-3} \cdot \frac{1000 \text{cm}^3}{\text{L}} =$$

$$= 1.744 \cdot 10^{-5} \text{mol L}^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{p}K_s = -\log(K_s / (\text{mol L}^{-1})) = -\log(1.744 \cdot 10^{-5}) = 4.76$$

Berechnet man Λ_0 aus dem Achsenabschnitt, so erhält man:

$$\left(\frac{100 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}{\Lambda_0} \right) = 0.046$$

Auflösen nach Λ_0 ergibt

$$\Lambda_0 = \left(\frac{100 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}{0.046} \right) = 2174 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

Dieser Wert ist fast um einen Faktor 10 zu groß im Vergleich zum Literaturwert. Dies kann zwei Gründe haben: Zum einen erfordert die Extrapolation nach $c \rightarrow 0$, die man defacto mit dieser Analyse vornimmt, dass man in sehr verdünnter Lösung arbeitet. Diese Voraussetzung war hier möglicherweise nicht erfüllt. Zum anderen ist der Achsenabschnitt sehr klein und damit stark fehlerbehaftet.

d) Der Dissoziationsgrad berechnet sich nach

$$\alpha = \frac{\Lambda(c)}{\Lambda_0}$$

Für die niedrigste Konzentration ergibt sich

$$\alpha = \frac{68.5}{390.5} = 0.175$$

Für die höchste Konzentration findet man

$$\alpha = \frac{3.22}{390.5} = 0.008$$

Die Beobachtung, dass der Dissoziationsgrad der Essigsäure selbst bei der niedrigsten Konzentration nur bei ~ 0.18 liegt, d.h. nur $\sim 18\%$ der Essigsäuremoleküle dissoziiert sind, unterstützt die Vermutung, dass die Verdünnung nicht ausreichend war, um völlige Gültigkeit der angewendeten Auswertung zu erreichen (vgl. den unrealistisch hohen Wert für Λ_0 aus dem Achsenabschnitt der Geradengleichung in Teil c).

3.4 M In einer Elektrolysezelle nach Hittdorf wird 10^{-3} M HCl-Lösung bei 25°C elektrolysiert. Nach einer vorgegebenen Zeit werden die Säurekonzentrationen im Anodenraum und im Kathodenraum durch Titration bestimmt. Man findet im Anodenraum eine Konzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ M und im Kathodenraum eine Konzentration von $8.9 \cdot 10^{-4}$. In einem anderen Experiment wurde die molare Grenzleitfähigkeit von HCl bei 25°C zu $\Lambda_0 = 425.9 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ bestimmt.

- Berechnen Sie aus diesen Angaben die Ionenbeweglichkeiten von H^+ und Cl^- bei 25°C . Welche Annahme machen Sie dabei? **(6 Punkte)**
- Schätzen Sie aus den Ionenbeweglichkeiten die Ionenradien von H^+ und Cl^- ab. Hinweis: die Viskosität von Wasser bei 25°C beträgt $0.891 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Literatur: Atkins 4.Aufl. S. 849-850; Wedler 6.Aufl., Kap. 1.6.5, S. 215-220; HomepagePC2/Folien/Teil1

(4 Punkte)

Lösung:

a) Nach der Methode von Hittdorf berechnet man zunächst aus dem Verbrauch an Elektrolyt in den Elektrodenräumen die Überführungszahlen t_+ und t_- aus:

$$\frac{\Delta c_K}{\Delta c_A} = \frac{1.1 \cdot 10^{-4} \text{ M}}{5 \cdot 10^{-4} \text{ M}} = 0.22 = \frac{t_-}{t_+} = \frac{1-t_+}{t_+}$$

Auflösen nach t_+ :

$$1-t_+ = 0.22 t_+ \Rightarrow 1 = t_+ + 0.22 t_+ = 1.22 t_+$$

$$\Rightarrow t_+ = \frac{1}{1.22} = 0.82 \Rightarrow t_- = 0.18$$

Wir machen jetzt die Annahme, dass die HCl-Lösung hinreichend verdünnt war, so dass wir die Überführungszahlen mit ihren Grenzwerten für unendliche Verdünnung gleichsetzen können:

$$t_+ = t_{0+} ; \quad t_- = t_{0-}$$

Unter dieser Annahme können wir aus den molaren Grenzleitfähigkeiten von HCl die molaren Ionengrenzleitfähigkeiten ausrechnen. Es gilt:

$$t_+ = \frac{v_+ \Lambda_{0+}}{\Lambda_0} \quad \text{und} \quad t_- = \frac{v_- \Lambda_{0-}}{\Lambda_0};$$

$$\Rightarrow \Lambda_{0+} = \frac{t_+ \Lambda_0}{v_+} = \frac{0.82 \cdot 425.9 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}}{1} = 349.2 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1};$$

$$\Lambda_{0-} = \frac{t_- \Lambda_0}{v_-} = \frac{0.18 \cdot 425.9 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}}{1} = 76.7 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}.$$

Aus den molaren Ionengrenzleitfähigkeiten erhalten wir die Ionenbeweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung über:

$$\Lambda_{0\pm} = v_{\pm} z_{\pm} u_{0\pm} F;$$

$$\Rightarrow u_{\text{H}^+} = u_{0+} = \frac{\Lambda_{0+}}{v_+ z_+ F} = \frac{349.2 \cancel{\Omega^{-1}} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}}{1 \cdot 1 \cdot 96500 \cancel{\text{C}} \text{ mol}^{-1}} \frac{\cancel{\text{C}} \text{ A V}^{-1}}{\cancel{\text{A s}} \cancel{\Omega^{-1}}} = 3.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1};$$

$$\Rightarrow u_{\text{Cl}^-} = u_{0-} = \frac{\Lambda_{0-}}{v_- z_- F} = \frac{76.7 \cancel{\Omega^{-1}} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}}{1 \cdot 1 \cdot 96500 \cancel{\text{C}} \text{ mol}^{-1}} \frac{\cancel{\text{C}} \text{ A V}^{-1}}{\cancel{\text{A s}} \cancel{\Omega^{-1}}} = 0.8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}.$$

b) Zur Berechnung des Ionenradius aus den Ionenbeweglichkeiten verwendet man den folgenden Zusammenhang:

$$u = \frac{ze}{6\pi\eta r_{\text{ion}}}.$$

Auflösen nach r_{ion} und Einsetzen der bekannten Größen liefert:

$$r_{\text{ion}} = \frac{ze}{6\pi\eta u} = \frac{1 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{6 \cdot 3.14 \cdot 0.891 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}} \frac{1}{u \cdot \cancel{\text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}}} \frac{10^4 \cancel{\text{cm}^2}}{\text{m}^2} = \frac{9.54 \cdot 10^{-14}}{u} \frac{\text{C V}}{\text{kg m s}^{-2}}$$

$$r_{\text{ion}} = \frac{9.54 \cdot 10^{-14}}{u} \frac{\cancel{\text{C V}}}{\cancel{\text{kg m s}^{-2}}} \frac{\cancel{\text{V A s}}}{\cancel{\text{C V}}} \frac{\cancel{\text{A}}}{\cancel{\text{V A s}}} \frac{\cancel{\text{kg m}^2 \text{ s}^{-2}}}{\cancel{\text{A}}} = \frac{9.54 \cdot 10^{-14}}{u} \text{ m}$$

Mit den Werten für die Ionenbeweglichkeiten erhält man:

$$r_{\text{H}^+} = \frac{9.54 \cdot 10^{-14}}{3.6 \cdot 10^{-3}} \text{ m} = 2.65 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 26.5 \text{ pm} = 0.265 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{Cl}^-} = \frac{9.54 \cdot 10^{-14}}{0.8 \cdot 10^{-3}} \text{ m} = 1.19 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 119 \text{ pm} = 1.19 \text{ \AA}$$