

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

**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.

- 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:

$c/\text{mol L}^{-1}$	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 .

- 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 $\text{p}K_s$ -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.
- Formen Sie dann so um, dass eine Geradengleichung als Funktion von c resultiert (Linearisierung des Problems; die unabhängige Variable ist dabei nicht nur c).
- 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 $\text{p}K_s$ -Wert. Beachten Sie dabei, dass hier K_s eine Einheit hat. Im Prinzip könnte man die molare Grenzleitfähigkeit Λ_0 auch aus der Auftragung bestimmen. Welches Problem könnte es dabei geben?
- Berechnen Sie den Dissoziationsgrad der Essigsäure für die höchste und die niedrigste Konzentration.

- 3.4 M In einer Elektrolysezelle nach Hittorf 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 $\Lambda_0 = 425.9 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ bestimmt.
- Berechnen Sie aus diesen Angaben die Ionenbeweglichkeiten von H^+ und Cl^- bei 25°C . Welche Annahme machen Sie dabei?
 - 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