



Institut für Physikalische Chemie

Lösungen zu den Übungen zur Vorlesung „Physikalische Chemie II“ im WS 2015/2016

Prof. Dr. Eckhard Bartsch / M. Werner M.Sc.

— Aufgabenblatt 2 vom 06.11.15 —

Aufgabe 2 – 1 (L)

Eine Elektrolytlösung mit der Konzentration $5.35 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ hat bei 25°C eine molare Leitfähigkeit von $135.5 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$ (Einheit $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$). Berechnen Sie den spezifischen Widerstand der Lösung.

Lösung:

Wir verwenden die folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} R &= \sigma \frac{l}{A} && \sigma : \text{spezifischer Widerstand} \\ \frac{1}{R} &= \sigma^{-1} \frac{A}{l} \\ L &= \kappa \frac{A}{l} && \kappa = \frac{1}{\sigma} : \text{spezifische Leitfähigkeit} \\ \Lambda &= \frac{\kappa}{c} && \Lambda : \text{molare Leitfähigkeit} \end{aligned}$$

Daraus erhalten wir:

$$\begin{aligned} \kappa &= \Lambda c = \frac{1}{\sigma} \\ \sigma &= \frac{1}{\Lambda c} = \frac{1}{135.5 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1} \cdot 5.35 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}} \\ &= \frac{10}{135.5 \cdot 5.35 \cdot 10^{-2}} \Omega\text{m} = 1.38 \Omega\text{m} \end{aligned}$$

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

Aufgabe 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?

Lösung:

$$\begin{aligned} R &= \sigma \frac{l}{A} = \kappa^{-1} \frac{l}{A} \\ \kappa &= \frac{l}{RA} = \frac{2.75 \text{ cm}}{351 \Omega \cdot 2.2 \text{ cm} \cdot 2.2 \text{ cm}} \\ &= 1.62 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} = 1.62 \cdot 10^{-3} \text{Scm}^{-1} \end{aligned}$$

Aufgabe 2 – 3 (M)

Die molare Leitfähigkeit eines starken Elektrolyten in Wasser hat bei der Konzentration $6.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ den Wert $109.9 \text{ Scm}^2 \text{mol}^{-1}$ (Einheit $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$) und bei der Konzentration $1.50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ den Wert $106.1 \text{ Scm}^2 \text{mol}^{-1}$, jeweils bei 25°C . Wie groß ist die Grenzleitfähigkeit dieses Elektrolyten?

Lösung:

Das 2. Kohlrauschsche Gesetz lautet:

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

Wir haben zwei Wertepaare gegeben:

$$\begin{aligned} \Lambda_1 &= \Lambda_0 - k\sqrt{c_1} && (109.9 \text{ Scm}^2 \text{mol}^{-1}) \\ \Lambda_2 &= \Lambda_0 - k\sqrt{c_2} && (106.1 \text{ Scm}^2 \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \Lambda_1 - \Lambda_2 &= -k\sqrt{c_2} - (-k\sqrt{c_1}) \\ k &= \frac{\Lambda_2 - \Lambda_1}{\sqrt{c_1} - \sqrt{c_2}} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \Lambda_0 &= \Lambda_1 + \frac{\Lambda_2 - \Lambda_1}{\sqrt{c_1} - \sqrt{c_2}} \sqrt{c_1} \\ &= 109.9 \text{ Scm}^2 \text{mol}^{-1} + \frac{(106.1 - 109.9) \text{ Scm}^2 \text{mol}^{-1}}{\sqrt{6.2 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}} - \sqrt{1.5 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}}} \cdot \sqrt{6.2 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}} \\ &= 109.9 \text{ Scm}^2 \text{mol}^{-1} + \frac{-3.8}{0.0787 - 0.1225} \cdot 0.0787 \text{ Scm}^2 \text{mol}^{-1} \\ &= 116.7 \text{ Scm}^2 \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{Einheiten: } \frac{\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}}{\sqrt{\text{molL}^{-1}}} \cdot \sqrt{\text{molL}^{-1}} = \text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$$

Zusatz: Wie groß ist k ?

$$\begin{aligned} k &= \frac{\Lambda_2 - \Lambda_1}{\sqrt{c_1} - \sqrt{c_2}} = \frac{(106.1 - 109.9) \text{Scm}^2\text{mol}^{-1}}{\sqrt{6.2 \cdot 10^{-3} \text{molL}^{-1}} - \sqrt{1.5 \cdot 10^{-2} \text{molL}^{-1}}} \\ &= 86.76 \frac{\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}}{\sqrt{\text{molL}^{-1}}} \end{aligned}$$

Aufgabe 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.

Lösung:

Der Zusammenhang zwischen molarer Leitfähigkeit und Beweglichkeit ist:

$$\begin{aligned} \Lambda_- &= z_- u_- F = 1 \cdot 6.85 \cdot 10^{-8} \text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1} \cdot 96500 \text{Asmol}^{-1} \\ &= 6.61 \cdot 10^{-3} \text{Sm}^2\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Einheiten: $\text{m}^2\cancel{\text{s}^{-1}}\text{V}^{-1}\text{Asmol}^{-1} = \text{Sm}^2\text{mol}^{-1}$, ($\text{A/V} = \text{S}$)

Aufgabe 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?

$$\begin{aligned} \Lambda_0(\text{KCl}) &= 149.9 \text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1} \\ \Lambda_0(\text{KNO}_3) &= 145.0 \text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1} \\ \Lambda_0(\text{AgNO}_3) &= 133.4 \text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

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:

$$\Lambda \approx \Lambda_0 \Rightarrow c = \frac{\kappa}{\Lambda_0}$$

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:

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

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

Aufgabe 2 – 6 (L)

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

Lösung:

Die Driftgeschwindigkeit v ist gegeben durch:

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

Das elektrische Feld E hängt mit der Potentialdifferenz $\Delta\Phi$ über

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

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

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

$$= 3.47 \cdot 10^{-4} \text{ms}^{-1} = 347 \mu\text{ms}^{-1}$$