



Institut für Physikalische Chemie

**Übungen zur Vorlesung „Physikalische Chemie II“ im WS 2015/2016**

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

— Aufgabenblatt 3 vom 13.11.15 —

**Aufgabe 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 von Wasser bei 25 °C beträgt  $7.6 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Die spezifische Leitfähigkeit von KCl wurde anhand einer 0.100 M KCl-Lösung bestimmt und beträgt nach Abzug der spezifischen Leitfähigkeit von Wasser  $1.1639 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Der Widerstand der mit dieser KCl-Lösung befüllten Zelle betrug 33.21  $\Omega$ . Wird dieselbe Zelle mit 0.100 M Essigsäure befüllt, beträgt er hingegen 300  $\Omega$ .

Berechnen Sie die molare Leitfähigkeit  $\Lambda_c$  der Essigsäure bei dieser Konzentration und Temperatur.

**Hinweis:** Berücksichtigen Sie, dass sich die Leitfähigkeit einer Lösung additiv aus der Leitfähigkeit des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels zusammensetzt.

**Aufgabe 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  $0.2063 \text{ cm}^{-1}$  gemessen. Man fand folgende Ergebnisse:

$c \text{ [molL}^{-1}\text{]}$	0.0005	0.001	0.005	0.01	0.02	0.05
$R \text{ [}\Omega\text{]}$	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  $k$ .

**Aufgabe 3 – 3 (M)**

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

$c \text{ [molL}^{-1}\text{]}$	0.00049	0.00099	0.00198	0.01581	0.06323	0.2529
$R \text{ [}\Omega\text{]}$	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:  $\Lambda_0 = 390.5 \text{ cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

- 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  $pK_s$ -Wert. Beachten Sie dabei, dass hier  $K_s$  eine Einheit hat. Im Prinzip könnte man die molare Grenzleitfähigkeit  $\Lambda_0$  auch aus der Auftragung bestimmen. Welches Problem könnte es dabei geben?
- Berechnen Sie den Dissoziationsgrad der Essigsäure für die höchste und die niedrigste Konzentration.

### Aufgabe 3 – 4 (M)

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

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

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