

# Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9-356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

## Lösungsblatt 16

4. 11. 2003

### Lösung zu Aufgabe 16.1

Zellkonstante:

$$C = \frac{l}{A} = 0,5 \text{ cm}^{-1}$$

Spezifische Leitfähigkeit:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{C}{R} = \frac{C \cdot I}{U} = 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

### Lösung zu Aufgabe 16.2

a)

$$n = \frac{m}{MW(\text{Ag})} = \frac{0,01014 \text{ g}}{107,9 \text{ g/mol}} = 9,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$Q = n \cdot F = 9,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 9,6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1} = 9,067 \text{ C}$$

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{9,067 \text{ C}}{3600 \text{ s}} = \underline{2,52 \text{ mA}}$$

b) Ohmsches Gesetz:

$$I = \frac{U}{R} = \frac{3,21 \text{ V}}{1052 \Omega} = 3,05 \text{ mA}$$

$$Q = I \cdot t = 3,05 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot 7200 \text{ s} = \underline{21,97 \text{ As}}$$

c)

$$\Lambda_o(\text{KCl}) = \Lambda_o(\text{K}^{\oplus}) + \Lambda_o(\text{Cl}^{\ominus}) = 149,9 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \quad (\text{I})$$

$$\Lambda_o(\text{KNO}_3) = \Lambda_o(\text{K}^{\oplus}) + \Lambda_o(\text{NO}_3^{\ominus}) = 145,0 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \quad (\text{II})$$

$$\Lambda_o(\text{AgNO}_3) = \Lambda_o(\text{Ag}^{\oplus}) + \Lambda_o(\text{NO}_3^{\ominus}) = 133,4 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \quad (\text{III})$$

(I) – (II) + (III):

$$\Lambda_o(\text{AgCl}) = \Lambda_o(\text{Ag}^{\oplus}) + \Lambda_o(\text{Cl}^{\ominus}) = 138,3 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \quad (\text{IV})$$

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (1)$$

$$c = \frac{\kappa}{\Lambda} \quad (2)$$

Bei sehr kleinem  $c$  gilt näherungsweise:

$$c = \frac{\kappa}{\Lambda_o} = \frac{1,887 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}}{138,3 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}} = 1,364 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \quad (3)$$

$$K_L = c_{\text{Ag}^{\oplus}} \cdot c_{\text{Cl}^{\ominus}} = c^2 = \underline{1,862 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2}$$

### Lösung zu Aufgabe 16.3

a) Berechnung der molaren Leitfähigkeiten  $\Lambda = \kappa / c$ :

$c$  [mol/l]  $\Lambda_{AB}$  [ $10^{-3} \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ]  $\Lambda_{XY}$  [ $10^{-3} \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ]

0,0005 6,771 42,28

0,001 4,923 42,14

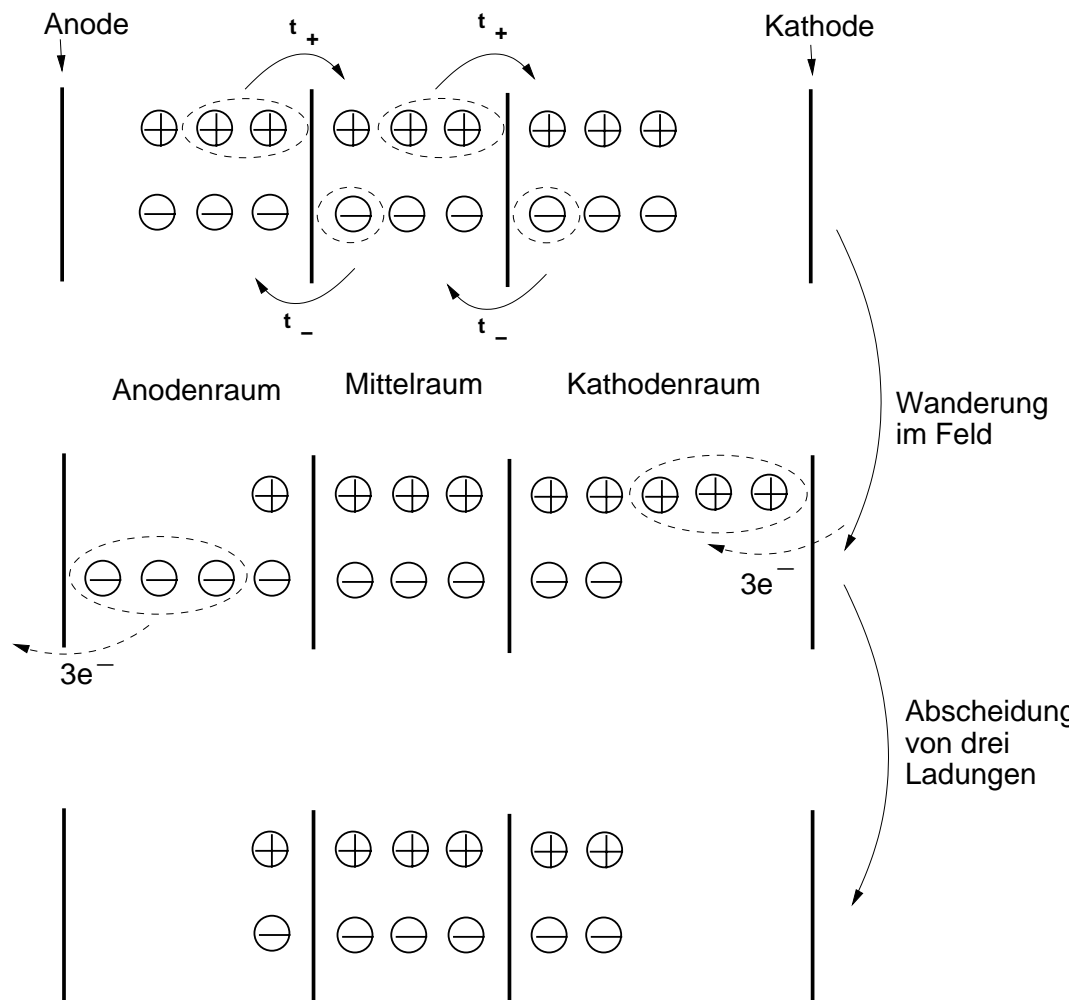
0,01 1,630 41,26

0,1 0,520 39,13

Die molare Leitfähigkeit von AB nimmt mit wachsender Konzentration stark ab  $\rightarrow$  schwacher Elektrolyt.

$\Lambda$  von XY nimmt nur wenig ab  $\rightarrow$  starker Elektrolyt. Er sollte dem Kohlrausch-Gesetz gehorchen:  $\Lambda = \Lambda^0 - k\sqrt{c} \rightarrow$  Auftragung von  $\Lambda_{xy}$  über  $\sqrt{c}$  ergibt Gerade mit Achsenabschnitt  $\Lambda^0 = 42,50 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$

b) Skizze und Stoffbilanz:



Bei Durchgang von einer Ladungsmenge  $Q$  verschwinden  $\Delta n = t^+ \cdot Q / F \text{ mol}$  Elektrolyt aus dem Anodenraum.  $3,00 \text{ g HCl} = 0,082 \text{ mol}$ ,  $Q = 0,1 \text{ F} \rightarrow t^+ = 0,82$   $t^- = 1 - t^+ = 0,18$

### Lösung zu Aufgabe 16.4

a) Berechnung der molaren Leitfähigkeiten unter Annahme von idealem Verhalten ( $\Lambda$  hängt nicht von der Konzentration ab):

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

$\rightarrow \Lambda_{\text{LiCl}} = 115,1 \text{ cm}^2 / \Omega \text{ mol}$ ,  $\Lambda_{\text{LiNO}_3} = 110,2 \text{ cm}^2 / \Omega \text{ mol}$  und  $\Lambda_{\text{KCl}} = 149,9 \text{ cm}^2 / \Omega \text{ mol}$

Molare Leitfähigkeiten sind additiv:  $\Lambda_{\text{KNO}_3} = \Lambda_{\text{KCl}} - \Lambda_{\text{LiCl}} + \Lambda_{\text{LiNO}_3} = 145,0 \text{ cm}^2 / \Omega \text{ mol}$

Leitfähigkeit einer 0,1 m  $\text{KNO}_3$ -Lösung:  $\kappa = 0,1 \text{ mol/l} \cdot \Lambda_{\text{KNO}_3} = 0,0145 \text{ cm}^{-1} / \Omega^{-1}$

b) Zunahme der Grenzleitfähigkeiten von LiBr bis KBr: das Anion ist gleich, der Unterschied kommt also vom Kation. Je größer bei gleicher Ladung der Radius des Kations (inkl. Hydrathülle!) ist, desto kleiner die Leitfähigkeit.  $\text{Li}^+$  hat eine Hydrathülle mit 2 Schalen von Wassermolekülen und ist deshalb das größte hydratisierte Kation. Auch  $\text{Na}^+$  hat noch eine größere Hydrathülle als  $\text{K}^+$ .