

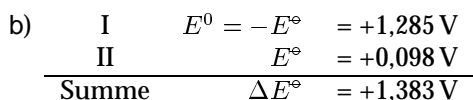
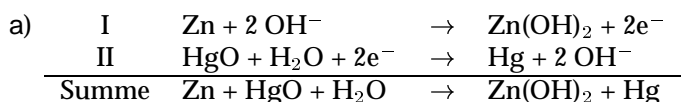
# Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie I

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

## Lösungsblatt 15

5. 11. 2002

### Lösung zu Aufgabe 15.1



Mit  $\Delta G^\circ = -z \cdot F \cdot \Delta E^\circ$  gilt:

$$\Delta G^\circ = -2 \cdot 96484 \text{ C/mol} \cdot 1,383 \text{ V} = -266,9 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

**Konvention:** Mit  $E^\circ$  bezeichnen wir im folgenden immer das Standard-Reduktionspotential einer Halbzelle. Wenn zwei Halbzellen gegeneinander geschaltet werden, muß man das Vorzeichen für die Oxidation umdrehen.

c) Nernst-Gleichung für eine Halbzelle allgemein:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Diese Gleichung gilt für die Reduktion!

Zur Vereinfachung seien nachfolgend die Aktivitäten durch eckige Klammern symbolisiert.

Zn-Seite:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Zn(OH)}_2]}{[\text{Zn}][\text{OH}^-]^2} \\ &= E^\circ - \frac{RT}{F} \ln [\text{OH}^-] \end{aligned}$$

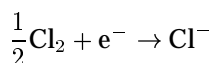
Hg-Seite:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{HgO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Hg}][\text{OH}^-]^2} \\ &= E^\circ - \frac{RT}{F} \ln [\text{OH}^-] + \frac{RT}{2F} \ln [\text{H}_2\text{O}] \end{aligned}$$

Das Potential jeder Halbzelle hängt von der  $\text{OH}^-$ -Konzentration ab. Insgesamt aber ist die Zellspannung konstant, da alle Komponenten fest sind.  $[\text{H}_2\text{O}] = 55 \text{ mol/l}$  ist in guter Näherung konstant. Die Aktivitäten aller Feststoffe sind definitionsgemäß gleich Eins.

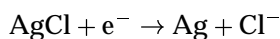
### Lösung zu Aufgabe 15.2

Potential der Chlorelektrode:



$$E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{p(\text{Cl}_2)}}{a(\text{Cl}^-)}$$

Potential der Ag/AgCl-Elektrode:



$$E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{AgCl})}{a(\text{Ag}) \cdot a(\text{Cl}^-)}$$

Gleichsetzen beider Potentiale  $E_1 = E_2$  ergibt

$$E_1^\circ + \frac{RT}{2F} \ln p(\text{Cl}_2) - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-) = E_2^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{AgCl})}{a(\text{Ag}) \cdot a(\text{Cl}^-)}$$

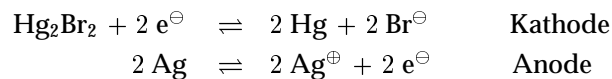
Auflösen nach dem Chlordruck ergibt

$$\begin{aligned} \ln p(\text{Cl}_2) &= \frac{2F}{RT} (E_2^\circ - E_1^\circ) \\ &= \frac{2 \cdot 96484 \text{ C/mol}}{8,31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} \cdot (-1,137 \text{ V}) \\ &= -88,5 \end{aligned}$$

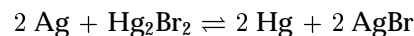
$$\rightarrow \underline{\underline{p(\text{Cl}_2) = 3,643 \cdot 10^{-39} \text{ bar}}}$$

### Lösung zu Aufgabe 15.3

a) Es finden die folgenden Elektrodenreaktionen statt:



Die Gesamtreaktion kann man also wie folgt anschreiben:



b)

$$\Delta E = E_{2\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}} - E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$$

$$E_{2\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}} = \Delta E + E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$$

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$E_{2\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}} / \text{mV}$
15	140,78
25	139,25
35	137,07

c) Mit  $\Delta_r G_m = -zF \Delta E$  folgt:

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$\Delta_r G_m / (\text{kJ/mol})$
15	-12,53
25	-13,13
35	-13,73

d)

$$\left( \frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S_m \quad (8)$$

Eine Auftragung von  $\Delta_r G_m$  gegen  $T$  liefert eine Gerade mit der Steigung  $-\Delta_r S_m$ . Aus der Geradensteigung entnimmt man

$$\Delta_r S_m = \underline{\underline{60 \text{ JK}^{-1}\text{mol}}}$$

e)

$$\Delta_r H_m^\circ = \Delta_r G_m^\circ + T \Delta_r S_m^\circ = \underline{\underline{4,76 \text{ kJ/mol}}}$$

f)

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\circ &= 2\Delta_f G_m^\circ(\text{Hg}) + 2\Delta_f G_m^\circ(\text{AgBr}) - 2\Delta_f G_m^\circ(\text{Ag}) - \Delta_f G_m^\circ(\text{Hg}_2\text{Br}_2) \\ \Delta_f G_m^\circ(\text{Hg}_2\text{Br}_2) &= 2\Delta_f G_m^\circ(\text{AgBr}) - \Delta_r G_m^\circ \\ &= \underline{\underline{-178,79 \text{ kJ/mol}}} \end{aligned}$$