

# Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie I

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

## Lösungsblatt 17

9. 11. 2004

### Lösung zu Aufgabe 17.1

Zellkonstante:

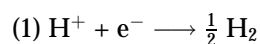
$$C = \frac{l}{A} = 0,622 \text{ cm}^{-1}$$

Spezifische Leitfähigkeit:

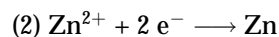
$$\kappa = \frac{1}{\varrho} = \frac{C}{R} = \frac{C \cdot I}{U} = 7,78 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

### Lösung zu Aufgabe 17.2

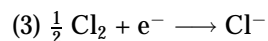
Im Reaktionsgefäß können prinzipiell folgende Halbreaktionen ablaufen (Überspannungen werden zunächst vernachlässigt):



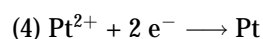
$$E = 0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+)}{\sqrt{p(\text{H}_2)}}$$



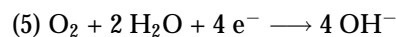
$$E = -0,76 \text{ V} + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Zn}^{2+})$$



$$E = +1,36 \text{ V} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{p(\text{Cl}_2)}}{a(\text{Cl}^-)}$$

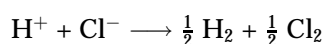


$$E = +1,2 \text{ V} + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Pt}^{2+})$$

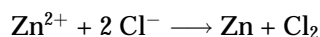


$$E = +0,4 \text{ V} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p(\text{O}_2)}{a(\text{OH}^-)^4}; \quad a(\text{H}_2\text{O}) \approx \text{const.}$$

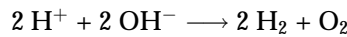
(1) und (2) können an der Kathode, (3), (4) und (5) (bzw. ihre Umkehrreaktionen) an der Anode ablaufen. Damit kommen folgende Redoxpaare bei der Elektrolyse in Frage:



$$\Delta E_{13} = -1,36 \text{ V} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+)a(\text{Cl}^-)}{\sqrt{p(\text{H}_2)}\sqrt{p(\text{Cl}_2)}}$$



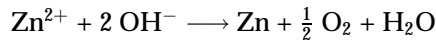
$$\Delta E_{23} = -2,16 \text{ V} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+}) \ln a(\text{Cl}^-)^2}{p(\text{Cl}_2)}$$



$$\Delta E_{15} = -0,4 \text{ V} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a(\text{H}^+)^4 a(\text{OH}^-)^4}{p(\text{H}_2)^2 p(\text{O}_2)}$$



$$\Delta E_{14} = -1,2 \text{ V} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{H}^+)^2}{p(\text{H}_2) a(\text{Pt}^{2+})}$$



$$\Delta E_{25} = -1,16 \text{ V} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+}) a(\text{OH}^-)^2}{p(\text{O}_2)}$$



$$\Delta E_{24} = -1,96 \text{ V} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Pt}^{2+})}{a(\text{Zn}^{2+})}$$

Intuitiv wird man davon ausgehen können, daß diejenigen Reaktionen mit dem negativeren Potential erst dann ablaufen werden, wenn die Edukte derjenigen mit dem weniger negativen Potential aufgebraucht sind. Die letzte Reaktion z.B. wird wohl auch bei einer sehr hohen Klemmenspannung in wäßriger Lösung nicht ablaufen, könnte allerdings in Salzsämelzen eine Rolle spielen. Einige der Reaktionen würden die Lösung saurer oder basischer machen; man kann hier mit der Nernst-Gleichung argumentieren, hat dann aber das Problem der (kleinen) Gleichgewichtsgasdrücke, deren Wert nicht bekannt ist.

Besonders interessant ist die Beobachtung, daß Platin selbst für Gase, deren Redoxpotential viel positiver ist, als inerte Elektrode fungieren kann und sich nicht auflöst. Ursache ist eine dünne Schicht aus Platinoxid, die das Metall chemisch passiviert, Elektronentransport aber weiterhin ermöglicht. Da die Kristallstrukturen von Pt und  $\text{PtO}_2$  zueinander „passen“, löst sich diese Schicht, anders als beim rostenden Eisen, nicht ab, sondern bleibt an der Elektrodenoberfläche haften.

- Die Überspannung von  $\text{H}_2$  an platinisiertem Platin ist gleich Null. Daher wird bei einer Zellspannung ab ca. 1,2 V (Nernst-Gleichung mit  $a(\text{H}^+) = a(\text{OH}^-) = 10^{-7}$ ) die Elektrolyse des Wassers ablaufen, evtl. auch erst bei einer höheren Zellspannung, da Sauerstoff an Platin sehr wohl eine Überspannung besitzt. Bei höherer Spannung beginnt neben der Entwicklung von Sauerstoff auch die Entwicklung von Chlorgas an der Anode.
- Die Überspannung von  $\text{H}_2$  an Zink ist so hoch, daß sich an der Kathode Zn abscheiden kann, bevor sich  $\text{H}_2$  entwickelt. (Ohne diesen Effekt würde auch das Daniell-Element, bei dem Cu und Zn mit ihren korrespondierenden Salzlösungen in Reihe geschaltet werden, nicht funktionieren.) Der weitere Verlauf der Elektrolyse ist gleich dem in Aufgabenteil a) beschrieben.

### Lösung zu Aufgabe 17.3

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  
→ schwacher Elektrolyt.

$\Lambda$  von XY nimmt nur wenig ab

→ starker Elektrolyt. Er sollte dem Kohlrausch-Gesetz gehorchen:

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

Um dies zu überprüfen, tragen wir  $\Lambda_{XY}$  in einer für die lineare Regression geeigneten, d.h. linearisierten Form auf, also nicht gegen  $c$ , sondern gegen  $\sqrt{c}$ . Die Wertepaare lauten damit

$i$	$x_i$	$y_i$
1	0,02236	42,28
2	0,03162	42,14
3	0,10000	41,26
4	0,31623	39,13

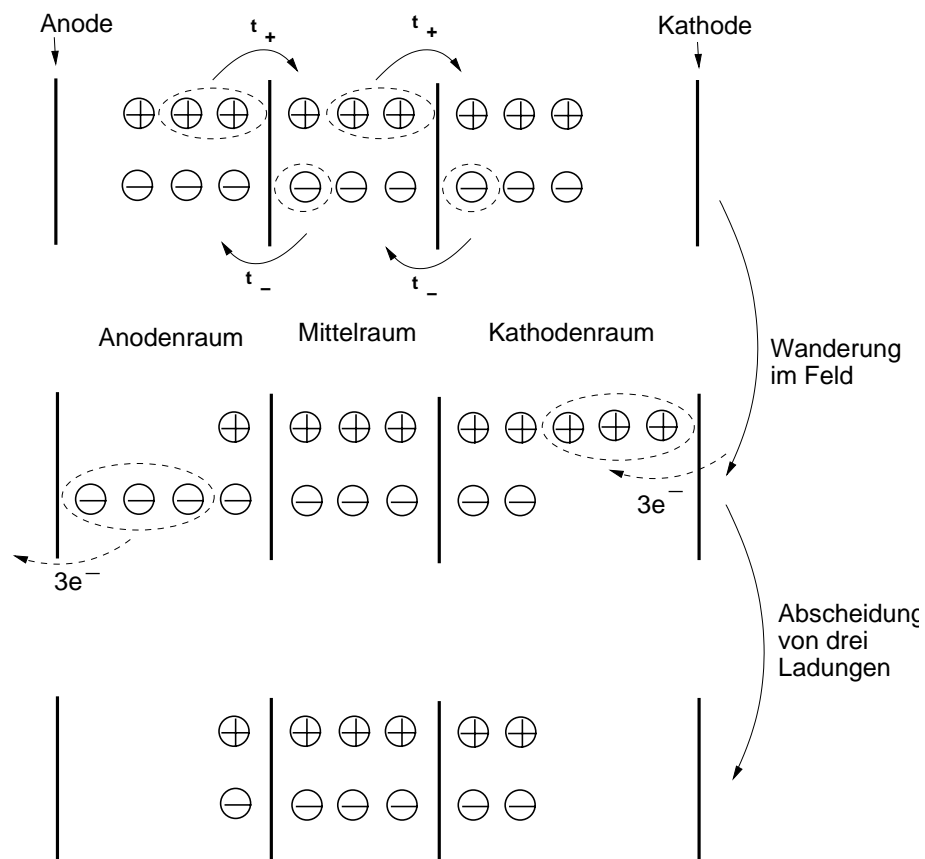
Die für die Regression benötigten Summen sind

$$\sum_i x_i = 0,47021; \sum_i x_i^2 = 0,11150; \sum_i y_i = 164,81; \sum_i x_i y_i = 18,77793$$

Der Achsenabschnitt liefert  $\Lambda_0$  (die Steigung den Parameter  $k$ , der aber hier nicht gefragt ist):

$$\Lambda_0 = 42,45 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1};$$

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 17.4

a) (i) Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dc}{dt} = -k$$

$\rightarrow k$  hat die Dimension Konzentration/Zeit, also  $\underline{\underline{\text{Ms}^{-1}}}$ , wobei  $M = \text{mol/l}$ .

(ii) Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c$$

$\rightarrow k$  hat die Dimension (Konzentration/Zeit)/Konzentration, also  $\underline{\underline{\text{s}^{-1}}}$ .

(iii) Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c^2$$

$\rightarrow k$  hat die Dimension (Konzentration/Zeit)/Konzentration<sup>2</sup>, also  $\underline{\underline{\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}}}$ .

- b) Eine Elementarreaktion hat keine weiteren Zwischenschritte mehr, sondern läuft auf der molekularen Ebene so ab, wie es die Reaktionsgleichung angibt.  $A + B \rightarrow C$  bedeutet also nicht nur allgemein, daß 1 mol A und 1 mol B zu 1 mol C reagieren, sondern auch, daß 1 Molekül A und 1 Molekül B zusammenstoßen, um ein Molekül C zu bilden, und daß man mit dieser Kenntnis das Geschwindigkeitsgesetz sofort hinschreiben kann.