

Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie I

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

Lösungsblatt 16

2. 11. 2004

Lösung zu Aufgabe 16.1

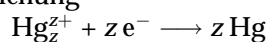
a)

$$\underline{\underline{\Delta G^\circ = -zF\Delta E^\circ = -4 \cdot 96485 \text{ C/mol} \cdot 0,4 \text{ V} = -153,38 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

b) Die Zahl der transferierten Elektronen ist um den Faktor Vier geringer – damit nimmt ΔG° um eben diesen Faktor ab, während die Zellspannung gleich bleibt! Mit anderen Worten, ΔG° ist eine extensive, ΔE° eine intensive Größe.

Lösung zu Aufgabe 16.2

a) Für jede Halbzelle mit der Halbgleichung



gilt:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \\ &= E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln [\text{Hg}_z^{z+}] \end{aligned}$$

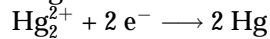
Die letzte Zeile gilt, weil die Aktivität fester Stoffe definitionsgemäß gleich Eins ist. Schaltet man nun zwei gleiche Halbzellen I und II gegeneinander, so ist deren Potentialdifferenz

$$\Delta E = E_{II} - E_I = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Hg}_z^{z+}]_{II}}{[\text{Hg}_z^{z+}]_I}$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{RT}{zF} \ln \frac{0,5}{0,05} \\ &= \frac{RT}{zF} \cdot 2,303 \\ &= \frac{0,0592}{z} \\ z &= \frac{0,0592}{\Delta E} \\ &= \frac{0,0592}{0,029} = 2,04 \\ &\approx 2 \end{aligned}$$

Da $z = 2$ ist, handelt es sich also um ein Hg_2^{2+} -Ion.

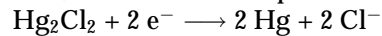
b) Halbgleichung für die Reduktion zu Hg:



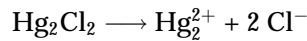
Nernst-Gleichung hierfür (siehe auch Teil a):

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Hg}_2^{2+})$$

Die Aktivität bzw. Konzentration des Hg_2^{2+} -Ions ist jedoch wegen der Schwerlöslichkeit von Hg_2Cl_2 z.B. in einer 1-molaren KCl-Lösung sehr gering. Daher enthält obige Halbgleichung nicht die volle chemische Wahrheit, sondern der komplette Prozeß lautet eher



Bei bekannter Konzentration von KCl drückt man die Aktivität von Hg_2^{2+} zweckmäßig mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes aus:



$$K_L = \frac{a(\text{Hg}_2^{2+}) a(\text{Cl}^-)^2}{a(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}$$

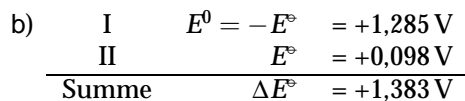
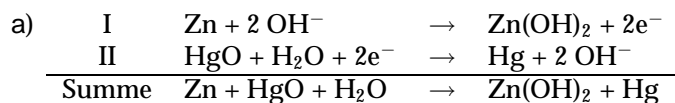
Nun beachten wir wieder, daß wir die Aktivitäten fester Stoffe – also auch die von Hg_2Cl_2 – definitionsgemäß gleich Eins setzen können:

$$\rightarrow a(\text{Hg}_2^{2+}) = \frac{K_L}{a(\text{Cl}^-)^2}$$

Damit lautet die Nernst-Gleichung, ausgedrückt durch die Chlorid-Konzentration und das Löslichkeitsprodukt:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_L}{a(\text{Cl}^-)^2}$$

Lösung zu Aufgabe 16.3



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

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

Konvention: Mit E° bezeichnen wir 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 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 16.4

a) Definition der Ionenstärke für eine Verbindung $\text{M}_a^{z\oplus} \text{X}_b^{z\ominus}$:

$$I = \frac{1}{2} (az_{\oplus}^2 + bz_{\ominus}^2) \frac{m}{m^\circ} \quad (1)$$

Dabei ist m die Molalität und $m^\circ = 1 \text{ mol kg}^{-1}$.

Für die Ionenstärke der Lösung gilt:

$$I = I(\text{KCl}) + I(\text{CuSO}_4) \quad (2)$$

Für KCl ist $|z_{\oplus}| = |z_{\ominus}| = 1$ und $a = b = 1$. Damit folgt aus (1):

$$I(\text{KCl}) = \frac{1}{2} (1^2 + 1^2) \frac{m_{\text{KCl}}}{m^\circ} = \frac{m_{\text{KCl}}}{m^\circ} \quad (3)$$

Für CuSO_4 ist $|z_{\oplus}| = |z_{\ominus}| = 2$ und $a = b = 1$.

$$I(\text{CuSO}_4) = \frac{1}{2} (2^2 + 2^2) \frac{m_{\text{CuSO}_4}}{m^\circ} = 4 \frac{m_{\text{CuSO}_4}}{m^\circ} \quad (4)$$

Setzt man (3) und (4) in (2) ein, so erhält man mit $m_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ mol/kg}$ und $m_{\text{CuSO}_4} = 0,2 \text{ mol/kg}$ die Ionenstärke I der Lösung:

$$I = 0,1 + 4 \cdot 0,2 = \underline{0,9}$$

b) In Aufgabenteil a) Gleichung (3) und (4) wurden die Ionenstärken $I(\text{KCl})$ und $I(\text{CuSO}_4)$ berechnet. Setzt man (3) = (4), so erhält man als Bedingung für die Molalitäten:

$$I(\text{KCl}) = I(\text{CuSO}_4) \quad (5)$$

$$\frac{m_{\text{KCl}}}{m^\circ} = 4 \cdot \frac{m_{\text{CuSO}_4}}{m^\circ} \quad (6)$$

$$4 \cdot m_{\text{CuSO}_4} = m_{\text{KCl}} \quad (7)$$

$$m_{\text{CuSO}_4} = \frac{m_{\text{KCl}}}{4} \quad (8)$$

$$m_{\text{CuSO}_4} = \frac{1,0 \text{ mol/kg}}{4} = \underline{0,25 \text{ mol/kg}}$$

c) Debye-Hückel-Grenzgesetz:

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 |z_{+} z_{-}| \sqrt{I} \quad (9)$$

Für NaCl ist $|z_{+} z_{-}| = 1$. Die Ergebnisse, welche man damit aus Gleichung (9) erhält, sind nachfolgend in tabellarischer Form dargestellt:

$\frac{m}{m^{\circ}}$	\sqrt{I}	$\gamma_{\pm}(\text{ber.})$	$\gamma_{\pm}(\text{exp.})$	$\log \gamma_{\pm}(\text{exp.})$
0,001	0,032	0,964	0,9649	-0,0155
0,002	0,045	0,949	0,9519	-0,0214
0,005	0,071	0,920	0,9275	-0,0327
0,010	0,100	0,889	0,9024	-0,0446
0,020	0,141	0,847	0,8712	-0,0599

Trägt man $\log \gamma_{\pm}$ gegen \sqrt{I} auf, so sieht man, daß die berechnete und die experimentelle Kurve für ein kleines I gut übereinstimmen:

