

Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie I

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

Lösungsblatt 14

29. 10. 2002

Lösung zu Aufgabe 14.1

- a) Bezeichnet man die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation mit K_c , so gilt für den 1:1-Elektrolyten Essigsäure, der in der Konzentration c vorliegt (mit $c^\circ = 1 \text{ mol l}^{-1}$):

$$K_c = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (1)$$

Der Elektrolyt hätte, wenn er (hypothetisch) vollständig dissoziiert wäre, die molare Leitfähigkeit Λ'_m ; weil aber in Wirklichkeit in der Lösung nur der Bruchteil α ionisiert ist, messen wir nur die molare Leitfähigkeit Λ_m , für die gilt:

$$\Lambda_m = \alpha \Lambda'_m \quad (2)$$

Λ'_m läßt sich durch Λ_m° annähern. Es gilt dann:

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\circ} \quad (3)$$

Mit (3) und (1) folgt aus den im Aufgabentext angegebenen Werten für α und K_c :

$c/\text{mol l}^{-1}$	K_c	α
0,0005	$1,8159 \cdot 10^{-5}$	0,1733
0,001	$1,8142 \cdot 10^{-5}$	0,1259
0,01	$1,8163 \cdot 10^{-5}$	0,0417
0,1	$1,7953 \cdot 10^{-5}$	0,0133

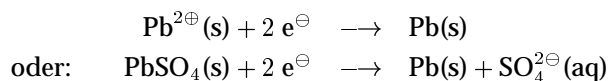
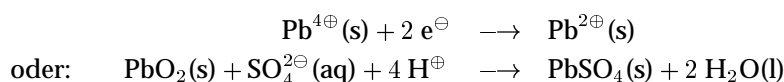
- b) Für den 1:1-Elektrolyten Salzsäure gilt nach (3) und (1):

$c/\text{mol l}^{-1}$	K_c	α
0,0005	$6,1308 \cdot 10^{-2}$	0,9920
0,001	$8,6795 \cdot 10^{-2}$	0,9887
0,01	0,2813	0,9668
0,1	1,0314	0,9182

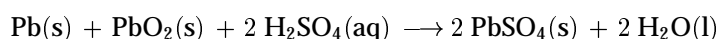
Salzsäure ist im Gegensatz zur Essigsäure ein starker Elektrolyt und praktisch immer vollständig dissoziiert ($\alpha \approx 1$). Das Verdünnungsgesetz nach Ostwald gilt nur für schwache Elektrolyte (also nicht für die Salzsäure!). Am Beispiel der Essigsäure erkennt man sehr gut die Gültigkeit dieses Gesetzes. Für alle Konzentrationen erhält man hier eine (bei konstanten Temperaturen) konstante Dissoziationskonstante K_c .

Lösung zu Aufgabe 14.2

Die im Bleiakkumulator ablaufenden Teilreaktionen sind:



Die Gesamtreaktion lautet also ($z = 2$):



$$\begin{aligned}
\Delta_r H_m^\circ &= 2\Delta_f H_m^\circ(\text{PbSO}_4) + 2\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_m^\circ(\text{PbO}_2) - 2\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4) \\
&= 2 \cdot (-918,4 \text{ kJ/mol}) + 2 \cdot (-285,8 \text{ kJ/mol}) - (-276,6 \text{ kJ/mol}) \\
&\quad - 2 \cdot (-907,5 \text{ kJ/mol}) \\
&= \underline{\underline{-316,8 \text{ kJ/mol}}} \\
\Delta_r S_m^\circ &= 2S_m^\circ(\text{PbSO}_4) + 2S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) - S_m^\circ(\text{Pb}) - S_m^\circ(\text{PbO}_2) - 2S_m^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4) \\
&= 2 \cdot 147,3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} + 2 \cdot 69,9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} - 64,9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \\
&\quad - 76,6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} - 2 \cdot 17,2 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \\
&= \underline{\underline{258,5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}}}
\end{aligned}$$

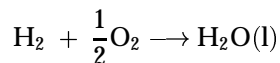
Bei $T = 298,15 \text{ K}$ ist die freie Reaktionsenthalpie

$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T\Delta_r S_m^\circ = -393,87 \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_r G_m^\circ &= -zF\Delta E^0 \\
E^0 &= -\frac{\Delta_r G_m^\circ}{zF} \\
&= \underline{\underline{2,04 \text{ V}}}
\end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 14.3

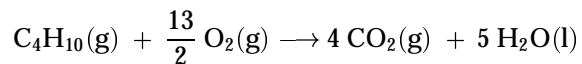
a) Die Zellenreaktion lautet



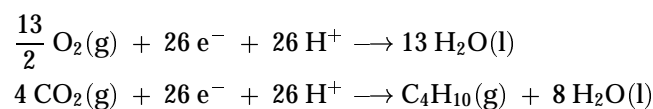
mit $\Delta_r G^\ominus = \Delta_B G^\ominus(\text{H}_2\text{O, l}) = -237,13 \text{ kJ/mol}$ ergibt sich

$$\Delta E = \frac{-\Delta_B G^\ominus}{zF} = 1,23 \text{ V}$$

b) Die Gesamtreaktion für die Verbrennung von Butan beträgt:



Um die Zahl der übertragenen Elektronen zu ermitteln, muß die Reaktion in zwei Halbreaktionen zerlegt werden:



Damit ist $z = 26$ und es ergibt sich:

$$\Delta E = \frac{-\Delta_R G^\ominus}{zF} = 1,09 \text{ V}$$