

Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie II

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

Lösungsblatt 17

15. 11. 2005

Lösung zu Aufgabe 17.1

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 17.2

a)

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

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

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

b) Ohmsches Gesetz:

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

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

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):

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

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

Bei sehr kleinem c gilt näherungsweise:

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

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

Lösung zu Aufgabe 17.3

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

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

0,0005 6,771 42,28

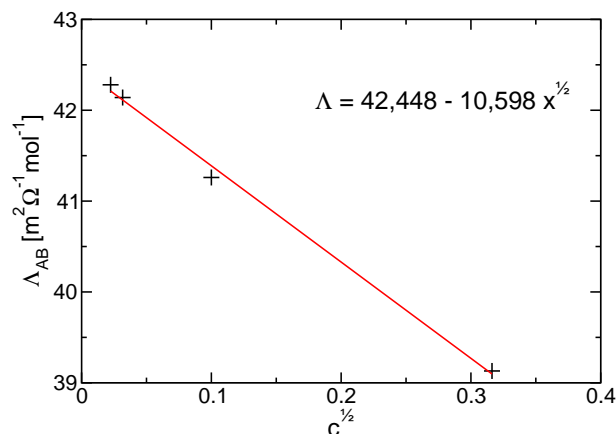
0,001 4,923 42,14

0,01 1,630 41,26

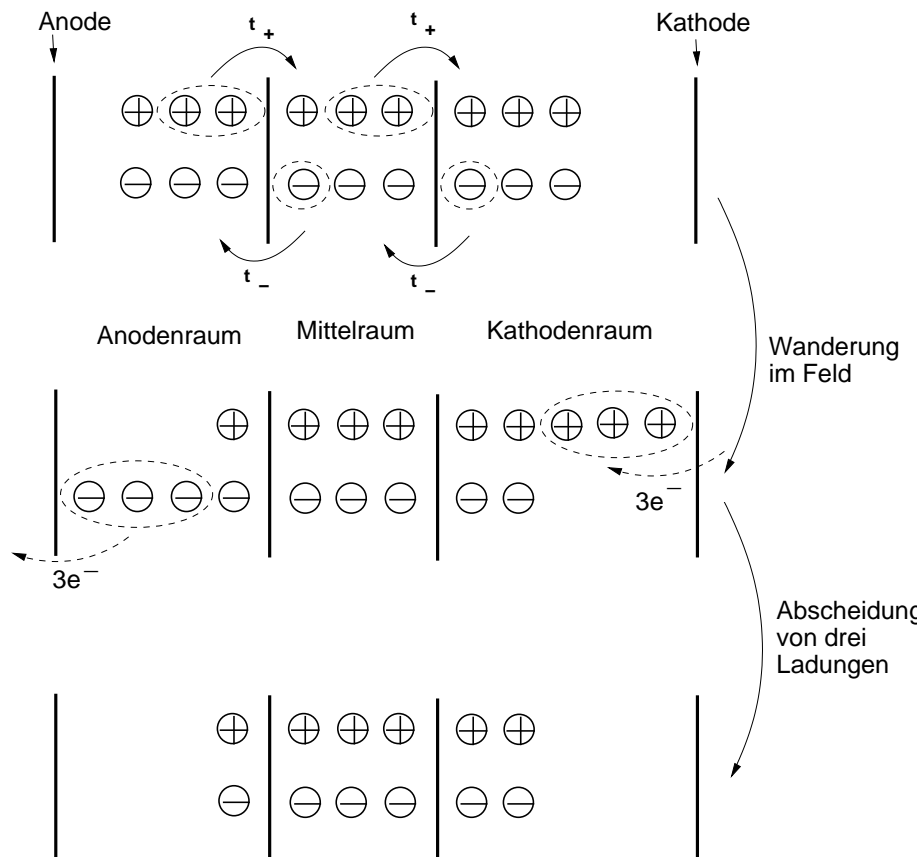
0,1 0,520 39,13

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

Λ von XY nimmt nur wenig ab \rightarrow starker Elektrolyt. Er sollte dem Kohlrausch-Gesetz gehorchen: $\Lambda = \Lambda^0 - k\sqrt{c} \rightarrow$ Auftragung von Λ_{xy} über \sqrt{c} ergibt Gerade mit Achsenabschnitt $\Lambda^0 = 42,45 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$:



Skizze und Stoffbilanz:



b) Bei Durchgang von einer Ladungsmenge Q verschwinden $\Delta n = t^+ \cdot Q/F$ 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

Elektrode 1: SHE, $E_1 = 0$

Elektrode 2: mit Phenol-Lösung, $E_2 = RT/F \ln a(H^+)$

Anmerkung: Druckversion Übungsblatt war falsch, es muß $-0,27\text{ V}$ heißen.

$$\rightarrow \Delta E = E_2 - E_1 = RT/F \ln a(H^+) \rightarrow \ln a(H^+) = -10,514$$

$$\text{pH} = -\log a(H^+) = -\frac{\ln a(H^+)}{\ln 10} = 4,57$$

Dissoziation Phenol: $\Phi\text{OH} \longleftrightarrow \Phi\text{O}^\ominus + \text{H}^\oplus$

$$K_s = \frac{a(\Phi\text{O}^\ominus)a(\text{H}^\oplus)}{a(\Phi\text{OH})}$$

Wegen $a(\Phi\text{O}^\ominus) = a(\text{H}^\oplus)$ gilt:

$$K_s = \frac{a(\text{H}^\oplus)^2}{a_0 - a(\text{H}^\oplus)} = 7,38 \cdot 10^{-8} \rightarrow \underline{\underline{pK_s = -\log K_s = 7,13}}$$