

Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie I

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

Lösungsblatt 17

11. 11. 2003

Lösung zu Aufgabe 17.1

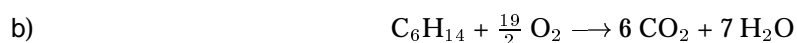


$$\Delta H_R^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -483,66 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_R^\circ = 2S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 2S^\circ(\text{H}_2) - S^\circ(\text{O}_2) = -89,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T \cdot \Delta S_R^\circ = -457,12 \text{ kJ mol}^{-1} = -z \cdot F \cdot E^\circ$$

Hier: $z = 4 \rightarrow \underline{\underline{E^\circ = +1,18 \text{ V}}}$



$$\Delta H_R^\circ = 6\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 7\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{14}) = -3886,67 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_R^\circ = 6S^\circ(\text{CO}_2) + 7S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - S^\circ(\text{C}_6\text{H}_{14}) - \frac{19}{2}S^\circ(\text{O}_2) = +266,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T \cdot \Delta S_R^\circ = -3966,16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Die Zahl der insgesamt übertragenen Elektronen bestimmen wir zweckmäßig anhand des Sauerstoffs: Jedes Molekül nimmt bei der Reduktion 4 Elektronen auf, also werden insgesamt $4 \cdot 19/2 = 38$ Elektronen übertragen.

$$\rightarrow \underline{\underline{E^\circ = \frac{\Delta G_R^\circ}{38F} = +1,08 \text{ V}}}$$

Lösung zu Aufgabe 17.2

a)

$$E = E_{\text{eq}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (1)$$

$$= E_{\text{eq}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (2)$$

Da stromlos gemessen wird, ist $E = 0$ und aus (2) folgt:

$$E_{\text{eq}} = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{0,050,5}{0,0592} \quad (3)$$

$$= \frac{RT}{zF} \cdot 2,303$$

$$= \frac{0,0592}{z}$$

$$z = \frac{0,0592}{E_{\text{eq}}}$$

$$= \frac{0,0592}{0,029} = 2,04$$

$$\approx 2$$

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

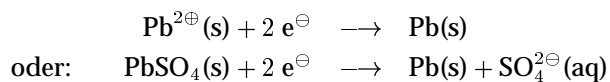
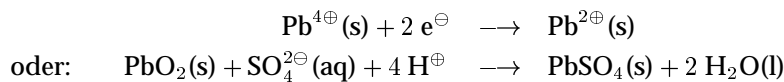
b) Es muß gelten:

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Kl}}$$

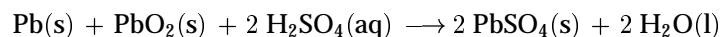
Alle chemischen und elektrochemischen Gleichgewichte müssen sich eingestellt haben.

Lösung zu Aufgabe 17.3

Die im Bleiakкумулятор ablaufenden Teilreaktionen sind:



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



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

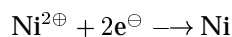
Bei $T = 298,15 \text{ K}$ ist die freie Reaktionsenthalpie

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

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

Lösung zu Aufgabe 17.4

a) Auf beiden Seiten findet die Halbzellenreaktion



statt. Die Nernst-Gleichung für jede der Halbzellen lautet also

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

Der Ausdruck für die Aktivität des Festkörpers wurde hier bewußt *nicht* gleich Eins gesetzt und dann weggelassen, da (wie schon in der Aufgabenstellung erwähnt) für Legierungen $a \neq 1$ gelten kann. Also:

$$E_1 = E_1^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Ni}^{2\oplus})^{(1)}}{a(\text{Ni}^{(1)})}$$

$$E_2 = E_2^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Ni}^{2\oplus})^{(2)}}{a(\text{Ni}^{(2)})}$$

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Ni}^{2\oplus})^{(1)} a(\text{Ni}^{(2)})}{a(\text{Ni}^{(1)}) a(\text{Ni}^{2\oplus})^{(1)}}$$

Da aber die Konzentration der Nickelionen überall gleich hoch ist, gilt

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Ni}^{(2)})}{a(\text{Ni}^{(1)})}$$

b) Einsetzen der Zahlenwerte:

$$0,04\text{V} = \frac{8,31441 \cdot 298,15}{2 \cdot 96484,55} \ln \frac{a_2}{a_1}$$
$$\rightarrow \frac{a_2}{a_1} = 22,54$$

c)

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot (E_2 - E_1) = -7,72 \text{ kJ mol}^{-1}$$