Übungen zur Physikalischen Chemie für Mikrosystemtechnik WS2007/2008

Übungsblatt 13 – Lösungen

A 13.1:

a) L: $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$

R: $2\,AgCl(s) + 2e^- \rightarrow 2\,Ag(s) + 2Cl^-(aq)$

Zelle: $Pt\,|\,H_2(g)\,|\,H^+(aq)\,|\,AgCl(s)\,|\,Ag(s)$

b) L: $2\,Na^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2\,Na(s)$

R: $2\,H_2O(l) + 2e^- \rightarrow 2OH^-(aq) + H_2(g)$

Zelle $Na(s)\,|\,Na^+(aq), OH^-(aq)\,|\,H_2(g)\,|\,Pt$

A 13.2:

$$HgCl_2 \rightleftharpoons Hg^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$$

$$K_L = a_{Hg^{2+}} \cdot a_{Cl^-}^2 \approx \frac{m_{Hg^{2+}}}{m^\ominus} \cdot \frac{m_{Cl^-}^2}{(m^\ominus)^2}$$

$$m_{Hg^{2+}} \overset{!}{=} \ell \qquad m_{Cl^-} = 2\, m_{Hg^{2+}} = 2\ell$$

$$\Rightarrow \quad K_L = \frac{\ell \cdot (2\ell)^2}{(m^\ominus)^3} = \frac{4\ell^3}{(m^\ominus)^3}$$

$$\Rightarrow \quad \ell = \left(\frac{K_L}{4}\right)^{1/3} m^\ominus \qquad m^\ominus = 1\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$$

$$\Delta G_R^\ominus = -RT \ln K_L$$

$$\Delta G_R^\ominus = \sum_{Prod} \nu \Delta G_B^\ominus - \sum_{Ed} \nu \Delta G_B^\ominus =$$

$$= \Delta G_B^\ominus(Hg^{2+}, aq) + 2\Delta G_B^\ominus(Cl^-, aq) - \Delta G_B^\ominus(HgCl_2, s) =$$

$$= \left(164.4 + 2 \cdot (-131.23) - (-178.6)\right)\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}} =$$

$$= +80.54\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G_R^\ominus}{RT} = \frac{-80.54 \cdot 10^3\,\mathrm{J\,mol^{-1}}}{8.314 \cdot 298\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}\,K}} = -32.51$$

$$\Rightarrow \quad K_L = 7.62 \cdot 10^{-15} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\ell = 1.24 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}}$$

A 13.3:

(a) Nernst: $E = E_0 - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \qquad \nu = 2$

$$\Rightarrow \quad E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(a_{H^+}^2 \cdot a_{Cl^-}^2 \right)$$

$$Q = \frac{a_{Ag(s)}^2 \cdot a_{H^+}^2 \cdot a_{Cl^-}^2}{a_{AgCl(s)}^2 \cdot a_{H_2(g)}} \qquad a_{Ag(s)} = a_{AgCl(s)} = a_{H_2(g)} = 1$$

$$a_+^2 \cdot a_-^2 = \gamma_\pm^4 \left(\frac{m_+}{m^\ominus}\right)^2 \left(\frac{m_-}{m^\ominus}\right)^2 = \gamma_\pm^4 \left(\frac{m}{m^\ominus}\right)^4$$

$$m_+ = m_- = m = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\Rightarrow \quad E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln (\gamma_\pm m)^4 = E_0 - \frac{2RT}{F} \ln (\gamma_\pm m)$$

b) $\Delta G_R = -\nu F E = -2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0.4658 \text{ V} =$

$$= 89.89 \text{ kJ mol}^{-1}$$

c) $E_0 = E + \frac{2RT}{F} \ln\left(\gamma_\pm \frac{m}{m^\ominus}\right) =$

$$\log \gamma_\pm = -0.509 \, |z_+ z_-| \, I^{1/2} \qquad \frac{m}{m^\ominus} = 0.01$$

$$z_+ = z_{H^+} = 1 \qquad z_- = z_{Cl^-} = 1 \qquad I = \frac{1}{2}\left(m_+ z_+^2 + m_- z_-^2\right) =$$

$$= \frac{1}{2}(2m) = m$$

$$\log \gamma_\pm = -0.509 \cdot (0.01)^{1/2} = -0.0509 \Rightarrow \gamma_\pm = 0.889$$

$$E_0 = 0.4658 \text{ V} + \overbrace{\frac{2 \cdot 8.314 \cdot 298}{96485}}^{0.0514} \frac{\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}}{\text{C mol}^{-1}} \cdot \overbrace{\ln(0.889 \cdot 0.01)}^{-4.722} = \underline{\underline{0.223 \text{ V}}}$$

A 13.4:

Nach Gl. 10–15 ist jeweils $\ln K = \dfrac{\nu F E^\ominus}{RT}$

a) $\mathrm{Sn(s)} + \mathrm{Sn^{4+}(aq)} \rightleftharpoons 2\,\mathrm{Sn^{2+}(aq)}$

$$\left.\begin{array}{lll} \text{R:} & \mathrm{Sn^{4+}(aq)} + 2\,\mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{Sn^{2+}(aq)} & +0.15\ \mathrm{V} \\ \text{L:} & \mathrm{Sn^{2+}(aq)} + 2\,\mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{Sn(s)} & -0.14\ \mathrm{V} \end{array}\right\} E^\ominus = +0.29\ \mathrm{V}$$

$$\ln K = \frac{(2)\cdot(0.29\ \mathrm{V})}{25.693\ \mathrm{mV}} = 22.\overline{6} \qquad \mathrm{K} = \boxed{6.5 \times 10^9}$$

A 13.5:

b) $\mathrm{C_4H_{10}(g)} + \frac{13}{2}\,\mathrm{O_2(g)} \longrightarrow 4\,\mathrm{CO_2(g)} + 5\,\mathrm{H_2O(l)}$

$$\Delta_\mathrm{R} G^\ominus = 4\,\Delta_\mathrm{B} G^\ominus(\mathrm{CO_2, g}) + 5\,\Delta_\mathrm{B} G^\ominus(\mathrm{H_2O, l}) - \Delta_\mathrm{B} G^\ominus(\mathrm{C_4H_{10}, g})$$

$$= [(4)\cdot(-394.36) + (5)\cdot(-237.13) - (-17.03)]\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \qquad \text{(Tabellen 2.11 und 2.12)}$$

$$= -2746.06\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

Bei dieser Reaktion ist die Anzahl ν der übertragenen Elektronen nicht so direkt erkennbar wie im Teil a). Um ν zu ermitteln, teilen wir die Zellenreaktion in zwei Halbreaktionen auf:

R: $\frac{13}{2}\mathrm{O_2(g)} + 26\,\mathrm{e^-} + 26\,\mathrm{H^+(aq)} \longrightarrow 13\,\mathrm{H_2O(l)}$

L: $4\,\mathrm{CO_2(g)} + 26\,\mathrm{e^-} + 26\,\mathrm{H^+(aq)} \longrightarrow \mathrm{C_4H_{10}(g)} + 8\,\mathrm{H_2O(l)}$

R–L: $\mathrm{C_4H_{10}(g)} + \frac{13}{2}\,\mathrm{O_2(g)} \longrightarrow 4\,\mathrm{CO_2(g)} + 5\,\mathrm{H_2O(l)}$

Also ist $\nu = 26$, und es folgt

$$E = \frac{-\Delta G^\ominus}{\nu F} = \frac{+2746.06\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}}{(2)\cdot(96.485\ \mathrm{kC\ mol^{-1}})} = \boxed{+1.09\ \mathrm{V}}$$