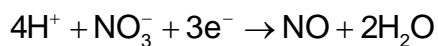
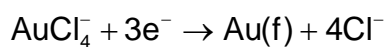
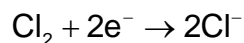
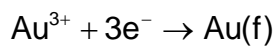
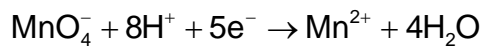


**Institut für Physikalische Chemie  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg**

**Lösungen zum Übungsblatt 4  
zur Vorlesung Physikalische Chemie II  
WS 2007/08 Prof. P. Gräber**

4.1 Wir haben die folgenden chemischen Reaktionen:



Wir nehmen jetzt an, dass bei allen Reaktionen Edukte und Produkte in der gleichen Konzentration vorliegen:

- a. Welche der in den Halbreaktionen vorkommenden Substanz ist das beste Oxidationsmittel? Welche ist das beste Reduktionsmittel?
- b. Wird metallisches Gold durch Permanganat oxidiert?
- c. Wird Salpetersäure durch Permanganat reduziert?
- d. Wird metallisches Gold in Gegenwart von  $\text{Cl}^-$ -Ionen durch Salpetersäure oxidiert?
- e. Wird reines Chlorgas in Gegenwart von Wasser durch metallisches Gold reduziert?
- f. Wird metallisches Gold durch Chlor oxidiert, wenn  $\text{Cl}^-$ -Ionen anwesend sind?
- g. Werden Chlorid-Ionen durch Permanganat oxidiert?

**Lösung:**

Wir sehen die Elektrodenpotentiale in der Tabelle nach

	Reaktion	$E^\ominus / \text{V}$
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1	1,51
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au(f)}$	2	1,40
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	3	1,36
$\text{AuCl}_4^- + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au(f)} + 4\text{Cl}^-$	4	0,99
$4\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	5	0,96

a)  $\text{MnO}_4^-$  ist das beste Oxidationsmittel und NO ist das beste Reduktionsmittel

b) Ja

	Reaktion	Faktor	$E^\ominus / \text{V}$
1	$3 \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	3	1,51
2	$1 \text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow 1 \text{Au(f)}$	5	1,40
1-2	$3 \text{MnO}_4^- + 24 \text{H}^+ + 5 \text{Au(f)} \rightarrow 3 \text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{Au}^{3+}$		0,11

$E^\ominus > 0$ , daraus folgt  $\Delta_R G^\ominus < 0$ , d.h. die Reaktion läuft in angegebener Richtung ab.

c) Nein

	Reaktion	Faktor	$E^\ominus / \text{V}$
1	$3 \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	3	1,51
2	$4 \text{H}^+ + 1 \text{NO}_3^- + 3 \text{e}^- \rightarrow 1 \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	5	0,96
1-2	$3 \text{MnO}_4^- + 24 \text{H}^+ + 5 \text{NO} + 10 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O} + 20 \text{H}^+ + 5 \text{NO}_3^-$ $3 \text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 5 \text{NO} \rightarrow 3 \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{NO}_3^-$		0,55

$E^\ominus > 0$ , daraus folgt  $\Delta_R G^\ominus < 0$ , d.h. die Reaktion läuft in angegebener Richtung ab, d.h. NO wird durch  $\text{MnO}_4^-$  zu Salpetersäure oxidiert.

d) Nein

	Reaktion	Faktor	$E^\ominus / \text{V}$
1	$\text{AuCl}_4^- + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Au(f)} + 4 \text{Cl}^-$	1	0,99
2	$4 \text{H}^+ + \text{NO}_3^- + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	1	1,96
1-2	$\text{AuCl}_4^- + \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Au(f)} + 4 \text{Cl}^- + 4 \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$		0,03

$E^\ominus > 0$ , daraus folgt  $\Delta_R G^\ominus < 0$ , d.h. die Reaktion läuft in angegebener Richtung ab, d.h.  $\text{Au}^{3+}$  wird zu Au reduziert.

e) Nein

	Reaktion	Faktor	$E^\ominus / \text{V}$
1	$1 \text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow 1 \text{Au(f)}$	2	1,40
2	$1 \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	3	1,36
1-2	$2 \text{Au}^{3+} + 6 \text{Cl}^- \rightarrow 2 \text{Au(f)} + 3 \text{Cl}_2$		0,04

$E^\ominus > 0$ , daraus folgt  $\Delta_R G^\ominus < 0$ , d.h. die Reaktion läuft in angegebener Richtung ab, d.h.  $\text{Au}^{3+}$  oxidiert  $\text{Cl}^-$ .

f) Ja

	Reaktion	Faktor	$E^\ominus / \text{V}$
1	$\overset{3}{1} \text{Cl}_2 + \overset{6}{2} \text{e}^- \rightarrow \overset{6}{2} \text{Cl}^-$	3	1,36
2	$\overset{2}{1} \text{AuCl}_4^- + \overset{6}{3} \text{e}^- \rightarrow \overset{2}{1} \text{Au(f)} + \overset{8}{4} \text{Cl}^-$	2	0,99
1-2	$3\text{Cl}_2 + 2\text{Au(f)} + 8\text{Cl}^- \rightarrow 6\text{Cl}^- + 2\text{AuCl}_4^-$		0,37

$E^\ominus > 0$ , daraus folgt  $\Delta_R G^\ominus < 0$ , d.h. die Reaktion läuft in angegebener Richtung ab, d.h. Au wird durch  $\text{Cl}_2$  oxidiert.

g) Ja

	Reaktion	Faktor	$E^\ominus / \text{V}$
1	$\overset{2}{1} \text{MnO}_4^- + \overset{16}{8} \text{H}^+ + \overset{10}{5} \text{e}^- \rightarrow \overset{2}{1} \text{Mn}^{2+} + \overset{8}{4} \text{H}_2\text{O}$	2	1,51
2	$\overset{5}{1} \text{Cl}_2 + \overset{10}{2} \text{e}^- \rightarrow \overset{10}{2} \text{Cl}^-$	5	1,36
1-2	$2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 10\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{Cl}_2$		0,15

$E^\ominus > 0$ , daraus folgt  $\Delta_R G^\ominus < 0$ , d.h. die Reaktion läuft in angegebener Richtung ab.

- 4.2 Die Chromverzierungen eines Autos bestehen (wenn nicht aus Kunststoff) aus einem Eisenkern, der erst mit einer dicken Nickelschicht, dann mit einer Chromschicht überzogen ist. Wie müsste man die Metalle zunehmender Oxidierbarkeit anordnen? Welchen Sinn hat der Chromüberzug? Welchen Sinn hat die Nickelschicht?

### Lösung:

Die Standardelektrodenpotentiale sind:

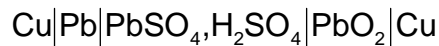
Reaktion	$E^\ominus / \text{V}$
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,23
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,74

Chrom hat das negativste Elektrodenpotential, d.h. es wird am leichtesten oxidiert; Nickel das höchste, d.h. es wird am schwierigsten oxidiert.

Reihenfolge: Cr > Fe > Ni

Die Nickelschicht bietet dem Eisen mechanischen Schutz, die Chromschicht ist ein elektrochemischer Schutz gegen Korrosion und liefert eine attraktive Oberfläche.

- 4.3 Ein Bleiakku besteht aus mehreren in Serie geschalteten elektrochemischen Zellen. Schematisch schreibt man eine Zelle folgendermaßen:



Welche chemischen Reaktionen finden statt? In welcher Richtung fließen die Elektronen? Was ist Anode, Kathode, +Pol, -Pol? Wie groß ist das Standardpotential? Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante? Wie lautet die Nernst-Gleichung?

**Lösung:**

	Reaktion	Faktor	$E^\ominus / \text{V}$
1	$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1	1,69
2	$\text{PbSO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4$	1	- 0,36
1-2	$\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$		2,05

Das Potential der  $\text{PbO}_2$ -Elektrode ist positiver als das der Pb-Elektrode. Also ist die  $\text{PbO}_2$ -Elektrode der +Pol, die Pb-Elektrode der -Pol.

Kathode = Elektrode, an der Reduktion stattfindet,  
Anode = Elektrode, an der Oxidation stattfindet.

Das Pb wird zu  $\text{Pb}^{2+}$  oxidiert, daher ist die Pb-Elektrode die Anode, die  $\text{PbO}_2$ -Elektrode die Kathode.

Die Standardpotentiale sind in der Tabelle gegeben:

Nernst Gleichung:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{x^2(\text{PbSO}_4) x^2(\text{H}_2\text{O})}{x(\text{PbO}_2) x(\text{Pb}) \{\text{H}_2\text{SO}_4\}^2}$$

$$= E^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \{\text{H}_2\text{SO}_4\}$$

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K = -z F E^\ominus$$

$$\ln K = \frac{z F E^\ominus}{RT} = \frac{2 \cdot 96500 \text{ A s mol}^{-1} \cdot 2,05 \text{ V}}{8,314 \text{ A s V mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 159,7$$

$$K = 2,274 \cdot 10^{65}$$

- 4.4 Wie groß ist die Kraft, die zwei  $\text{Na}^+$  Ionen im Vakuum im Abstand von 0,1 nm aufeinander ausüben? Welche elektrische Arbeit wird benötigt, um die beiden Ionen aus unendlichem Abstand auf 0,1 nm Abstand zu bringen? Wie lauten die Antworten, wenn diese Betrachtungen in Wasser durchgeführt werden ( $\epsilon(\text{H}_2\text{O}) = 80$ )?

**Lösung:**

Die Kraft wird durch das Coulombgesetz beschrieben:

$$F = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$$

$$= -\frac{1}{4\pi \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}} \frac{(1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C})(1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C})}{(0,1 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2}$$

$$= -2,31 \cdot 10^{-8} \text{ N}$$

$$W = \int_{\infty}^r F dr = -\frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\infty}^r \frac{dr}{r^2} = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$= \frac{(1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2}{4\pi \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2} \cdot 0,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 2,3 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

**Vorzeichen:** Dem System zugeführte Arbeit ist positiv. Nähert man gleiche Ladungen an, muss man dem System Arbeit zuführen. Bei Integration des Coulombgesetzes entsteht negatives Vorzeichen. Um bei gleichsinnigen Ladungen positives Vorzeichen von  $W$  zu erhalten, muss man im Coulombgesetz negatives Vorzeichen einführen.

Das Coulombgesetz für Ladungen in Materie unterscheidet sich nur durch die Dielektrizitätskonstante (relative Permittivität):

$$F = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$$

Wir erhalten:

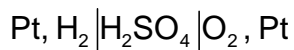
$$F(\text{Materie}) = \frac{F(\text{Vakuum})}{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2,3 \cdot 10^{-8} \text{ N}}{80} = 2,9 \cdot 10^{-10} \text{ N}$$

$$W(\text{Materie}) = \frac{W(\text{Vakuum})}{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2,3 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{80} = 2,9 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

- 4.5 In einer Brennstoff-Zelle wird chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt; dabei wird der Umweg über Verbrennung, Dampferzeugung, Antrieb einer Turbine und Umwandlung mechanischer in elektrische Energie vermieden. Wie sieht das Zellschema aus? Welche EMK kann man maximal in einer Zelle erreichen, in der Wasserstoff und Sauerstoff bei Atmosphärendruck (1,013 bar) und 298 K an der Oberfläche eines Katalysators miteinander reagieren? Wie viel elektrische Arbeit kann man maximal pro mol  $\text{H}_2$  (g) gewinnen?

**Lösung:**

**Zellschema (sauer):**



	Reaktion	Faktor	$E^\ominus / \text{V}$
1	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1	1,23
2	$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	1	0
1-2	$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$		1,23

**Zellschema (basisch):**



	Reaktion	Faktor	$E^\ominus / \text{V}$
1	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{OH}^-$	1	0,40
2	$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	1	- 0,83
1-2	$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$		1,23

$$\Delta_R G^\ominus = -z F E^\ominus = -2 \cdot 96500 \text{ Asmol}^{-1} \cdot 1,23 \text{ V} = -237,4 \text{ kJmol}^{-1}$$

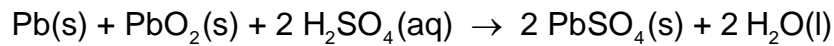
Diese Energie wird in einem Arbeitsspeicher gespeichert:

$$W_{(\text{max})} = |\Delta_R G^\ominus| = 237,4 \text{ kJmol}^{-1}$$

- 4.6 Die Temperaturabhängigkeit des Standardelektrodenpotentials für einen Bleiakku ist durch folgenden Zusammenhang gegeben:

$$E^{\ominus} = a + bT + cT^2 \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} a &= 2,1384 \text{ V} \\ b &= -3,021 \cdot 10^{-4} \text{ VK}^{-1} \\ c &= 8,5 \cdot 10^{-7} \text{ VK}^{-2} \end{aligned}$$

Berechnen Sie  $\Delta G^{\ominus}$ ,  $\Delta S^{\ominus}$ ,  $\Delta H^{\ominus}$  und  $\Delta C_p^{\ominus}$  bei 25°C für die Reaktion:



**Lösung:**

$$E^{\ominus} = a + bT + cT^2 \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} a &= 2,1384 \text{ V} \\ b &= -3,021 \cdot 10^{-4} \text{ VK}^{-1} \\ c &= 8,5 \cdot 10^{-7} \text{ VK}^{-2} \end{aligned}$$

$$\Delta_R G^{\ominus} = -z F E^{\ominus}$$

$$\begin{aligned} &= -2 \cdot 96500 \text{ Asmol}^{-1} \left( 2,1384 \text{ V} - 3,021 \cdot 10^{-4} \text{ VK}^{-1} \cdot 298 \text{ K} + 8,5 \cdot 10^{-7} \text{ VK}^{-2} \cdot (298)^2 \text{ K}^2 \right) \\ &= -409,8 \text{ kJmol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta S^{\ominus} = z F \left( \frac{dE^{\ominus}}{dT} \right)$$

$$\begin{aligned} E^{\ominus} &= a + bT + cT^2 \\ \frac{dE^{\ominus}}{dT} &= b + 2cT \end{aligned}$$

$$= z F (b + 2cT)$$

$$\begin{aligned} &= 2 \cdot 96500 \text{ Asmol}^{-1} \left( -3,021 \cdot 10^{-4} \text{ VK}^{-1} + 2 \cdot 8,5 \cdot 10^{-7} \text{ VK}^{-2} \cdot 298 \text{ K} \right) \\ &= 39,5 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta H^{\ominus} = \Delta G^{\ominus} + T \Delta S^{\ominus} = -409,8 \text{ kJmol}^{-1} + 298 \text{ K} \cdot 39,5 \cdot 10^{-3} \text{ kJmol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$= -398 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta C_p^\ominus = \left( \frac{d\Delta H^\ominus}{dT} \right)_p = \frac{d(\Delta G^\ominus + T\Delta S^\ominus)}{dT} = \frac{d\Delta G^\ominus}{dT} + \Delta S^\ominus + T \frac{d\Delta S^\ominus}{dT}$$

$$= -zF \frac{dE^\ominus}{dT} + zF \frac{dE^\ominus}{dT} + zFT \frac{d\left(\frac{dE^\ominus}{dT}\right)}{dT}$$

$$= zFT \frac{d^2E^\ominus}{dT^2}$$

$$E^\ominus = a + bT + cT^2$$

$$\frac{dE^\ominus}{dT} = b + 2cT$$

$$\frac{d^2E^\ominus}{dT^2} = 2c$$

$$= 2 \cdot 96500 \text{ Asmol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot 2 \cdot 8,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-2} \text{ V}$$

$$= 97,76 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$



- 4.7 Für die Dissoziationsenthalpie des Wassers findet man in der Literatur unterschiedliche Angaben. Da genaue Zahlenwerte sehr wichtig sind, wurden von C.P. Bezboruah, M.F.G.F.C. Camoes, A.K. Covington und J.V. Dobson sorgfältige Messungen der EMK der Zelle  $\text{Pt}|\text{H}_2(101325 \text{ Pa})|\text{NaOH}, \text{NaCl}|\text{AgCl}|\text{Ag}$  ausgeführt (J. chem. Soc. Faraday Trans. I 69,949 (1973)). Mit  $m(\text{NaOH}) = 0,0100 \text{ mol kg}^{-1}$  und  $m(\text{NaCl}) = 0,01125 \text{ mol kg}^{-1}$  wurden die folgenden Messwerte erhalten:

$\vartheta/^\circ\text{C}$	20,0	25,0	30,0
$E/\text{V}$	1,04774	1,04864	1,04942

Berechnen Sie für diese Temperaturen die  $\text{pK}_w$  -Werte sowie für  $25^\circ\text{C}$  die Dissoziationsenthalpie und die Dissoziationsentropie des Wassers.

### Lösung:

	Reaktion	Faktor	$E^\ominus / \text{V}$
1	$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	2	0,2223
2	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	1	0
1-2	$2\text{AgCl}(\text{f}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Ag}(\text{f}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$		0,2223

Nernstgleichung:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\{a(\text{H}^+)\}^2 \{a(\text{Cl}^-)\}^2 x_{\text{Ag}}^2}{x_{\text{AgCl}}^2 \{p(\text{H}_2)\}}$$

Mit  $x_{\text{Ag}} = 1$  ,  $x_{\text{AgCl}} = 1$  ,  $\{p(\text{H}_2)\} = 1$  erhalten wir

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \{a(\text{H}^+)\} \{a(\text{Cl}^-)\}$$

Die Wasserstoffelektrode taucht in eine NaOH Lösung eine, wir ersetzen daher  $\{a(\text{H}^+)\}$  durch die Gleichgewichtskonstante der Wasserdissociation (Ionenprodukt):

$$K_w = \{a(\text{H}^+)\} \{a(\text{OH}^-)\} , \quad \{a(\text{H}^+)\} = \frac{K_w}{\{a(\text{OH}^-)\}}$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_w \{a(\text{Cl}^-)\}}{\{a(\text{OH}^-)\}} = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{RT}{F} \ln \frac{\{a(\text{Cl}^-)\}}{\{a(\text{OH}^-)\}}$$

Die Definition des pH Wertes ist:

$$\text{pH} = -\lg \{a(\text{H}^+)\}$$

Entsprechend definiert man

$$\text{pK}_w = -\lg K_w$$

Damit erhalten wir

$$E = E^\ominus + 2,303 \frac{RT}{F} \text{p}K_w - \frac{RT}{F} \ln \frac{\{a(\text{Cl}^-)\}}{\{a(\text{OH}^-)\}}$$

Wir ersetzen die Aktivitäten durch die Konzentrationen:

$$\{a(\text{Cl}^-)\} = \frac{m(\text{Cl}^-) \cdot f(\text{Cl}^-)}{m^\ominus}, \quad \{a(\text{OH}^-)\} = \frac{m(\text{OH}^-) \cdot f(\text{OH}^-)}{m^\ominus}$$

Die Aktivitätskoeffizienten sind in etwa gleich (in der Debye-Hückel-Näherung sind sie exakt gleich), d.h.  $f(\text{Cl}^-) \approx f(\text{OH}^-)$  und wir erhalten

$$E = E^\ominus + 2,303 \frac{RT}{F} \text{p}K_w - \frac{RT}{F} \ln \frac{m(\text{Cl}^-)}{m(\text{OH}^-)}$$

Wir lösen nach  $\text{p}K_w$  auf:

$$\text{p}K_w = (E - E^\ominus) \frac{F}{2,303RT} + \frac{1}{2,303} \ln \frac{0,01125}{0,0100}$$

Wir erhalten für 298 K

$$\text{p}K_w = (1,04864 \text{ V} - 0,2223 \text{ V}) \frac{1}{0,0591 \text{ V}} + 0,0511 = 14,03$$

T / K	293	298	303
E / V	1,04774	1,04864	1,04942
pK <sub>w</sub>	14,28	14,03	13,8

$$\begin{aligned} 1) \quad \Delta G^\ominus &= -RT \ln K_w = -RT \cdot 2,303(-\text{p}K_w) \\ &= 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot 2,303 \cdot 14,03 \\ &= 80,0 \text{ kJmol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2) \quad \left( \frac{d \ln K_w}{dT} \right) &= \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} \rightarrow \int_{K_w(1)}^{K_w(2)} d \ln K_w = \frac{\Delta H^\ominus}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT \\ \ln K_{w(2)} - \ln K_{w(1)} &= -\frac{\Delta H^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ \Delta H^\ominus &= -R \frac{\ln K_{w(2)} - \ln K_{w(1)}}{\left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = 2,303 \cdot R \frac{\text{p}K_{w(2)} - \text{p}K_{w(1)}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \\ \Delta H^\ominus &= 2,303 \cdot R \frac{14,03 - 13,8}{\left( \frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{303 \text{ K}} \right)} = 72,7 \text{ kJmol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 3) \quad \Delta G^\ominus &= \Delta H^\ominus - T \Delta S^\ominus \\ \Delta S^\ominus &= \frac{\Delta H^\ominus - \Delta G^\ominus}{T} = \frac{72,7 \text{ kJmol}^{-1} - 80,0 \text{ kJmol}^{-1}}{298 \text{ K}} = -24,5 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \end{aligned}$$