

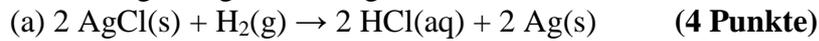
Lösungen zum Übungsblatt 13

zur Vorlesung Physikalische Chemie

WS 2009/2010 Prof. Dr. Bartsch

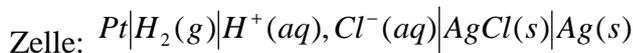
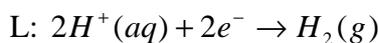
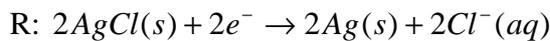
13.1 L (8 Punkte)

Zerlegen Sie die folgenden Zellreaktionen zunächst in Halbzellenreaktionen und entwerfen Sie die zugehörigen Zelldiagramme:

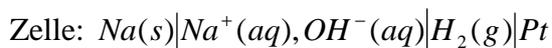
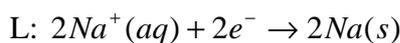
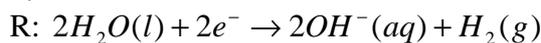


Lösung:

a)



b)



13.2 M (15 Punkte)

Betrachten Sie eine Zelle $\text{Pt}|\text{H}_2(g, P^\circ)|\text{H}^+(aq), \text{Cl}^-(aq)|\text{AgCl}|\text{Ag}$ mit der Zellreaktion $2 \text{AgCl}(s) + \text{H}_2(g) \rightarrow 2 \text{Ag}(s) + 2 \text{HCl}$.

Bei 25°C und $m(\text{HCl}) = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$ ist $E = +0.4658 \text{ V}$.

(a) Berechnen Sie $\Delta_R G$. **(3 Punkte)**

(b) Formulieren Sie die Nernstsche Gleichung für die Zellreaktion als Funktion von γ_{\pm} und m (Molalität). (Gleichung nur aufstellen, nicht ausrechnen) **(6 Punkte)**

(c) Bestimmen Sie γ_{\pm} aus dem Debye-Hückel-Gesetz und berechnen Sie $E^0(\text{AgCl}, \text{Ag})$ mit der Gleichung aus b). **(6 Punkte)**

Lösung:

a)

$$\Delta_R G = -\nu F E = -2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0,4658 \text{ V} = -89,89 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b)

Nernst:
$$E = E^0 - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

$$\nu = 2, \quad Q = \frac{a_{\text{Ag}(s)}^2 \cdot a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{AgCl}(s)}^2 \cdot a_{\text{H}_2(g)}}, \quad a_{\text{Ag}(s)} = a_{\text{AgCl}(s)} = a_{\text{H}_2(g)} = 1$$

$$\rightarrow E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln(a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2)$$

$$a_+^2 \cdot a_-^2 = \gamma_{\pm}^4 \cdot \left(\frac{m_+}{m^\theta}\right)^2 \cdot \left(\frac{m_-}{m^\theta}\right)^2 \quad m_+ = m_- = m = 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$= \gamma_{\pm}^4 \cdot \left(\frac{m}{m^\theta}\right)^4$$

$$\rightarrow E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\gamma_{\pm} \left(\frac{m}{m^\theta} \right) \right)^4 = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln \left(\gamma_{\pm} \left(\frac{m}{m^\theta} \right) \right)$$

c)

Berechnung γ_{\pm} :

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| I^{1/2} \quad z_+ = z_{H^+} = 1; \quad z_- = z_{Cl^-} = 1$$

$$I = \frac{1}{2} (m_+ \cdot z_+^2 + m_- \cdot z_-^2) = \frac{1}{2} \left(2 \frac{m}{m^\theta} \right) = \frac{m}{m^\theta} = 0,01$$

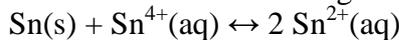
$$\rightarrow \gamma_{\pm} = 10^{-0,509 |z_+ z_-| I^{1/2}} = 10^{-0,509 \cdot (0,01)^{1/2}} = 10^{-0,0509} = 0,889$$

Berechnung E_0 :

$$E^0 = E + \frac{2RT}{F} \ln \left(\gamma_{\pm} \left(\frac{m}{m^\theta} \right) \right) = 0,4658 \text{ V} + \frac{2 \cdot 8,314 \cdot 298}{96485} \cdot \frac{\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{K}}{\text{Cmol}^{-1}} \cdot \ln(0,889 \cdot 0,01) = 0,223 \text{ V}$$

13.3 M (9 Punkte)

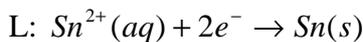
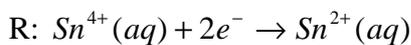
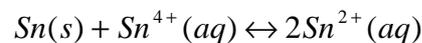
Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



bei 298 K. Gegeben seien die Standardpotentiale der Redoxpaare $E^\circ(\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$ und $E^\circ(\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$. Zerlegen Sie die Reaktion zunächst in Halbzellenreaktionen und ordnen Sie diese den entsprechenden Elektroden zu. Berechnen Sie daraus das Standardpotential der Zellreaktion und daraus über die Nernstsche Gleichung die Gleichgewichtskonstante.

Lösung:

$$\ln K = \frac{\nu F E^0}{RT}$$



$$\left. \begin{array}{l} +0,15 \text{ V} \\ -0,14 \text{ V} \end{array} \right\} E^0 = +0,29 \text{ V}$$

$$\ln K = \frac{\nu F E^0}{RT} = \frac{2 \cdot 0,29 \text{ V}}{25,678 \text{ mV}} = 22,59 \rightarrow K = \exp\{22,59\} = 6,4 \cdot 10^9$$

13.4 M (12 Punkte)

In einer Brennstoffzelle wird durch eine chemische Reaktion ein elektrisches Potential erzeugt; die Reaktanden werden dabei kontinuierlich von außen zugeführt. Gegeben sei eine Zelle, in der Butan ($C_4H_{10}(g)$) zu $CO_2(g)$ und $H_2O(l)$ verbrannt wird.

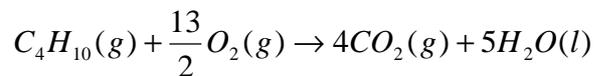
a) Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf (bezogen auf 1 C_4H_{10}) und berechnen Sie die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^\theta$ (5 Punkte)

b) Teilen Sie die Zellreaktion in zwei Halbreaktionen auf, um die Anzahl ν der übertragenen Elektronen zu ermitteln und berechnen Sie dann die Gleichgewichtszellspannung E^0 . (7 Punkte)

Gegeben: Freie Standardbildungsenthalpien $\Delta_B G^\circ(CO_2, g) = -394.36 \text{ kJ mol}^{-1}$,
 $\Delta_B G^\circ(H_2O, l) = -237.13 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta_B G^\circ(C_4H_{10}, g) = -17.03 \text{ kJ mol}^{-1}$.

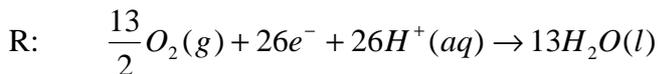
Lösung:

a)

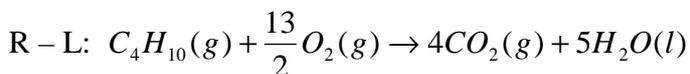


$$\begin{aligned}\Delta_R G^\theta &= 4\Delta_B G^\theta(CO_2, g) + 5\Delta_B G^\theta(H_2O, l) - \Delta_B G^\theta(C_4H_{10}, g) \\ &= [4 \cdot (-394,36) + 5 \cdot (-237,13) - (-17,03)] \text{kJmol}^{-1} \\ &= -2746,06 \text{kJmol}^{-1}\end{aligned}$$

b)



Kontrolle:



→ Anzahl der übertragenen Elektronen $\nu = 26$.

$$E = \frac{-\Delta G^\theta}{\nu F} = \frac{+2746,06 \text{kJmol}^{-1}}{26 \cdot 96485 \text{Cmol}^{-1}} = +1,09 \frac{\text{J}}{\text{As}} = +1,09 \text{V}$$

13.5 L (6 Punkte)

Berechnen Sie die elektrische Energie in J und in kWh, die mindestens erforderlich ist, um 1000 kg Aluminium durch Reduktion von Al^{3+} -Ionen herzustellen. Die zur Elektrolyse benötigte Spannung beträgt 4,50 V.

Lösung:

$$W_{\text{elektr}} = U \cdot I \cdot t$$

$$I \cdot t = Q = z_i n_i F = z(\text{Al}) \cdot \frac{m(\text{Al})}{M(\text{Al})} \cdot F = \frac{3 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}}{27 \text{ g mol}^{-1} \cdot 10^{-3} \text{ kg g}^{-1}} = 1,07 \cdot 10^{10} \text{ C}$$

$$W_{\text{elektr}} = U \cdot I \cdot t = 4,5 \text{ V} \cdot 1,07 \cdot 10^{10} \text{ C} = 4,8 \cdot 10^{10} \text{ VAs} = 4,8 \cdot 10^{10} \text{ J} = 1,31 \cdot 10^4 \text{ kWh}$$

$$\text{Einheiten: } 1 \text{ VAs} = 1 \text{Ws} = 1(10^{-3} \text{ kW}) \cdot \frac{1}{3600} \text{ h} = 2,78 \cdot 10^{-7} \text{ kWh}$$