Institut für Physikalische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Lösungen zum Übungsblatt 4
zur Vorlesung Physikalische Chemie II
WS 2012/13 Prof. E. Bartsch

4.1 L Formulieren Sie die Zellreaktion und die Elektrodenreaktionen der folgenden elektrochemischen Zellen:

a) $Zn(s)\,|\,ZnSO_4(aq)\,||\,AgNO_3(aq)\,|\,Ag(s)$

b) $Cd(s)\,|\,CdCl_2(aq)\,||\,HNO_3(aq)\,|\,H_2(g)\,|\,Pt$

c) $Pt\,|\,Fe^{3+}(aq),\,Fe^{2+}(aq)\,||\,Sn^{4+}(aq),Sn^{2+}(aq)\,|\,Pt$

Lösung:

Vorgehensweise: wir schreiben zunächst die Halbzellenreaktionen für Anode (L = linke Elektrode) und Kathode (R = rechte Elektrode) als Reduktionsreaktionen auf. Da aber an der Anode eine Oxidationreaktion abläuft, müssen wir für die Aufstellung der Zellreaktion (Z) die Richtung der Reaktion hier umkehren. Dies machen wir über die Merkregel Z = K – A = Rechte Elektrode – Linke Elektrode = R – L. Um die Zahl der übertragenen Elektronen auszugleichen, führen wir einen Faktor ein, mit dem die Reaktionsgleichungen multipliziert werden müssen:

a)

	Reaktion	Faktor
L = A:	$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$	1
R = K:	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	2
R-L=Z:	$2Ag^+(aq) + Zn(s) \longrightarrow 2Ag(s) + Zn^{2+}(aq)$	

b)

	Reaktion	Faktor
L = A:	$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cd(s)$	1
R = K:	$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$	1
R-L=Z:	$2H^+(aq) + Cd(s) \longrightarrow H_2(g) + Cd^{2+}(aq)$	

c)

	Reaktion	Faktor
L = A:	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	2
R = K:	$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	1
R-L=Z:	$Sn^{4+}(aq) + 2Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Sn^{2+}(aq) + 2Fe^{3+}(aq)$	

4.2 L Entwerfen Sie Zellen für die folgenden Zellreaktionen:

a) $AgCl(s) + \frac{1}{2}H_2(g) \rightarrow HCl\ (aq) + Ag(s)$

b) $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$

c) $Na(s) + H_2O(l) \rightarrow NaOH(aq) + \frac{1}{2}H_2(g)$

(6 Punkte)

Lösung:

Wir müssen die Gesamtreaktion aufspalten in zwei Redoxreaktionen, die in getrennten Reaktionsräumen ablaufen können (Halbzellen).

a) L = A: $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2$

R = K: $AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$

Zelle: $Pt\left|H_2\right|H^+\left\|Cl^-\right|AgCl\left|Ag\right.$

Alternativ $Pt, H_2\left|H^+\right\|Cl^-\left|AgCl\right|Ag$ nach Erkenntnissen der modernen Oberflächenchemie ist die reagierende Spezies in kleinen Mengen in Platin „gelöster“ Wasserstoff

b) L = A: $2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$

R = K: $\frac{1}{2}O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2O$

Zelle: $Pt\left|H_2\right|H^+\left\|H^+, H_2O\right|O_2\left|Pt\right.$

Alternativ $Pt, H_2\left|H^+\right\|H^+, H_2O\left|O_2\right., Pt$ wie beim Wasserstoff ist nimmt auch der Sauerstoff in Form von im Metall „gelösten“ Molekülen an der Reaktion teil

c) L = A: $Na^+ + e^- \rightarrow Na$

R = K: $H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^-$

Zelle: $\underbrace{Hg, Na}_{\text{Na-amalgan}}\left|Na^+(aq)\right\|H_2O, OH^-\left|H_2, Pt\right.$

4.3 M Berechnen Sie die Löslichkeit von Quecksilber(II)-chlorid in Wasser (in mol kg^{-1}) bei 25°C aus der freien Standardbildungsenthalpie. Beziehen Sie die Löslichkeit auf das Quecksilberion. Nehmen Sie als Vereinfachung ideales Verhalten an.
Gegeben sind: $\Delta_f G^0$ (Hg^{2+},aq) = 164.4 kJ mol^{-1}, $\Delta_f G^0$ (Cl^-,aq) = -131.23 kJ mol^{-1} und $\Delta_f G^0$ ($HgCl_2$,s) = -178.6 kJ mol^{-1}.

L**ösung:**

Wir stellen zuerst die Reaktionsgleichung und das Massenwirkungsgesetz auf:

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

$$K_L = \frac{a_{Hg^{2+}(aq)} \cdot a^2_{Cl^-(aq)}}{\underbrace{a_{HgCl_2(s)}}_{a_{HgCl_2(s)}=1}} = a_{Hg^{2+}(aq)} \cdot a^2_{Cl^-(aq)} \approx \frac{m_{Hg^{2+}(aq)}}{m^\ominus} \cdot \frac{m^2_{Cl^-(aq)}}{(m^\ominus)^2}$$

Die Löslichkeit des Hg^{2+}-Ions ist die Molalität dieses Ions in einer gesättigten $HgCl_2$-Lösung:

$$m_{Hg^{2+}} = \ell$$

Aus $\quad m_{Cl^-} = 2m_{Hg^{2+}} \quad \Rightarrow m_{Cl^-} = 2\ell$

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

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

Um die Löslichkeitskonstante zu berechnen, verwenden wir den Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstante und der freien Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G^\ominus$:

$$\Delta_R G^\ominus = -RT \ln K_L$$

$\Delta_R G^\ominus$ erhalten wir als Differenz der Summe der freien Standardbildungsenthalpien der Produkte minus der entsprechenden Summe der Edukte:

$$\Delta_R G^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\ominus = \Delta_f G^\ominus_{Hg^{2+}(aq)} + 2\Delta_f G^\ominus_{Cl^-(aq)} - \Delta_f G^\ominus_{HgCl_2(s)} =$$

$$= \left(164.4 + 2 \cdot (-131.22) - (-178.6)\right) \text{kJ mol}^{-1} = 80.54\,\text{kJ mol}^{-1}$$

Einsetzen in die Gleichung $\Delta_R G^\ominus = -RT \ln K_L$ ergibt

$$\ln K_L = -\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT} = \frac{-80.54\ \cancel{\text{kJ}}\ \cancel{\text{mol}^{-1}}}{8.314\ \cancel{\text{J}}\ \cancel{\text{K}^{-1}}\ \cancel{\text{mol}^{-1}} \cdot 298\ \cancel{\text{K}}} \cdot \frac{10^3\ \cancel{\text{J}}}{\cancel{\text{kJ}}} = -32.51$$

$$\Rightarrow K_L = 7.62 \cdot 10^{-15} \quad \Rightarrow \ell = \left(\frac{7.62 \cdot 10^{-15}}{4}\right)^{1/3} m^\ominus = 1.24 \cdot 10^{-5}\,\text{mol kg}^{-1}$$

4.4 L Berechnen Sie die Radien der Ionenatmosphäre nach der Debye–Hückeltheorie für einen 1,1 Elektrolyten und einen 1,3 Elektrolyten jeweils für die Salzkonzentration von 0.5 M und $5 \cdot 10^{-3}$ M (M = mol L^{-1}).

Lösung:

Der „Radius der Ionenwolke“ ist der Parameter β der Debye–Hückel–Theorie

$$\beta = \left(\frac{\varepsilon_0 \, \varepsilon_r \, k_B T}{2 \, N_A e^2 I} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Wir betrachten eine wässrige Lösung $\left(\varepsilon(H_2O) = 78\right)$ bei $T = 300 \text{ K}$ und setzen alle Konstanten ein:

$$\beta = \left(\frac{8.8 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2\text{s}^2 \text{ J}^{-1}\text{m}^{-1} \cdot 78 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{2 \cdot 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \left(1.6 \cdot 10^{-19}\right)^2 \text{ A}^2\text{s}^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{I} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Einheiten:

$$\left[\frac{\cancel{A^2} \, \cancel{s^2} \, \cancel{J^1} \, m^{-1} \, \cancel{J} \, \cancel{K^{-1}} \, \cancel{K}}{mol^{-1} \, \cancel{A^2} \, \cancel{s^2}} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{\text{mol L}^{-1}} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{\text{mol } \cancel{L} \, 10^{-3} \text{m}^3}{\text{m mol}} \right]^{\frac{1}{2}} = \sqrt{10^{-3}} \text{m}$$

Wir beziehen den Zahlenfaktor $\sqrt{10^{-3}}$ in den Vorfaktor mit ein und erhalten:

$$\beta = 3.04 \cdot 10^{-10} \text{m} \frac{1}{\sqrt{I}}$$

wobei der Zahlenwert von I in den üblichen Einheiten mol L^{-1} einzusetzen ist, ohne dass die Einheit selbst eingesetzt wird, da diese bereits im Vorfaktor enthalten ist..

Beispiel NaCl = 0.5 M:

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 \, c_i = \frac{1}{2} \left(1^2 \cdot 0.5 + (-1)^2 \, 0.5 \right) = 0.5 \text{ M}$$

$$\beta = 3.04 \cdot 10^{-10} \text{m} \frac{1}{\sqrt{0.5}} = 4.3 \cdot 10^{-10} \text{m} = 0.43 \text{ nm}$$

Für den 1,3 Elektrolyten ergibt sich folgende Rechnung:

$$MA_3 \rightleftharpoons M^{3+} + 3A^-$$

Für die Berechnung der Ionenstärke folgt damit:

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 \, c_i = \frac{1}{2} \left(3^2 \cdot 1 \cdot 0.5 + (-1)^2 \, 3 \cdot 0.5 \right) = 3 \text{ M}$$

$$\beta = 3.04 \cdot 10^{-10} \text{m} \frac{1}{\sqrt{3}} = 1.76 \cdot 10^{-10} \text{m} = 0.17 \text{ nm}$$

Wir erstellen eine Tabelle:

c / M	Elektrolyttyp	$\frac{1}{2}\sum z_i^2 c_i / M$	β/nm
$5\cdot10^{-1}$	1,1	$5\cdot10^{-1}$	0.43
$5\cdot10^{-3}$	1,1	$5\cdot10^{-3}$	4.3
$5\cdot10^{-1}$	1,3	3.0	0.17
$5\cdot10^{-3}$	1,3	$3\cdot10^{-2}$	1.76

In der Vorlesung wurde folgende Gleichung mit Tabelle ausgegeben

Für den speziellen Fall wässriger Lösungen bei 298 K [$\varepsilon_r(H_2O)$ = 78.30]:

$$\beta(H_2O, 298K) = 1.358\cdot10^{-8}(\text{mol/m})^{1/2}\left(\sum_i z_i^2 c_i\right)^{-1/2}$$

Tabelle 1.6-8 Radius der Ionenwolke im Wasser bei 298 K für verschiedene Salztypen (z^+, z^- bzw. z^-, z^+) in Abhängigkeit von der Konzentration.

c / mol dm^{-3}	Salztyp $\beta(1,1)$/nm	$\beta(1,2)$/nm	$\beta(2,2)$/nm	$\beta(1,3)$nm
10^{-1}	0.96	0.55	0.48	0.39
10^{-2}	3.04	1.76	1.52	1.24
10^{-3}	9.6	5.55	4.81	3.93
10^{-4}	30.4	17.6	15.2	12.4

Wenn hiermit gerechnet wird, dann muss die Konzentration in mol/m^3 umgerechnet werden; d.h. vor dem Wurzelziehen müssen die Konzentrationswerte mit 1000 multipliziert werden. Außerdem wird hier nicht die Ionenstärke berechnet, sondern der Vorfaktor ½ aus der Definition der Ionenstärke wurde in die Konstante eingerechnet.

4.5 L Berechnen Sie die Ionenstärke und den mittleren Aktivitätskoeffizienten von 10^{-3} mol kg^{-1} $CaCl_2$ in Wasser bei 25°C.

Lösung:

Für einen (2,1)-Elektrolyten ist $z_+ = 2$ und $z_- = 1$. Damit ergibt sich für die Ionenstärke

$$I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 m_i = \frac{1}{2}\left(2^2\cdot10^{-3} + (-1)^2\cdot2\cdot10^{-3}\right) = 3\cdot10^{-3}\,\text{mol kg}^{-1}$$

Damit erhält man für den mittleren Aktivitätskoeffizienten

$$\lg f_\pm = -0.509\cdot|z_+z_-|\cdot\sqrt{I/m^\ominus} = -0.509\cdot2\cdot\sqrt{0.003} = -0.0558$$

$$f_\pm = 10^{-0.0558} = 0.88\,.$$

4.6 L Die Löslichkeit von Silberchlorid in Wasser bei 25°C beträgt $\ell = 1.274\cdot10^{-5}\,\text{mol kg}^{-1}$. Berechnen Sie

a) Die freie Standard-Reaktionsenthalpie der Reaktion $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$ (Prüfen Sie dabei explizit, inwieweit sich die Salzlösung ideal verhält).
b) die Löslichkeit von Silberchlorid in 0.02 mol kg^{-1} K_2SO_4(aq). Vergleichen Sie das Ergebnis mit der Löslichkeit in reinem Wasser und erklären Sie den Unterschied.

Lösung:

a) Die Gleichgewichtskonstante für die Auflösungsreaktion ist allgemein gegeben durch

$$K_L = a_{Ag^+(aq)} \cdot a_{Cl^-(aq)} = f_\pm^2 \left(\ell / m^\ominus\right)^2$$

Um zu prüfen, ob sich die Lösung ideal verhält, berechnen wir zunächst den mittleren Aktivitätskoeffizienten nach

$$\lg f_\pm = -0.509 \cdot |z_+ z_-| \cdot \sqrt{I / m^\ominus} \ .$$

Die Ionenstärke der Lösung ist

$$I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 m_i = \frac{1}{2}\left(1^2 \cdot \ell + (-1)^2 \cdot \ell\right) = \ell = 1.274 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{mol\,kg^{-1}} .$$

Einsetzen in den Ausdruck für $\lg f_\pm$ ergibt

$$\lg f_\pm = -0.509 \cdot 1 \cdot \sqrt{1.274 \cdot 10^{-5}} = -1.82 \cdot 10^{-3}$$

$$\Rightarrow f_\pm = 0.996$$

Die Lösung verhält somit in sehr guter Näherung ideal. Unter Berücksichtigung des mittleren Aktivitätskoeffizienten erhält man für die Löslichkeitskonstante den Wert

$$K_L = f_\pm^2 \left(\ell / m^\ominus\right)^2 = (0.996)^2 \cdot (1.274 \cdot 10^{-5})^2 = 1.61 \cdot 10^{-10} .$$

Die freie Standardreaktionsenthalpie ist

$$\Delta_R G^\ominus = -RT \ln K_L = -2.48\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}} \cdot \ln(1.61 \cdot 10^{-10}) = +55.9\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

b) Aufgrund der geringen Löslichkeit von AgCl nehmen wir in erster Näherung an, dass wir den Beitrag von AgCl zur Ionenstärke der Lösung vernachlässigen können. Die Ionenstärke der K_2SO_4-Lösung beträgt dann

$$I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 m_i = \frac{1}{2}\left(1^2 \cdot 2 \cdot 0.02 + (-2)^2 \cdot 0.02\right)\mathrm{mol\,kg^{-1}} = 0.06\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}.$$

Damit erhalten wir für den mittleren Aktivitätskoeffizienten

$$\lg f_\pm = -0.509 \cdot |z_+ z_-| \cdot \sqrt{I / m^\ominus} = -0.509 \cdot 1 \cdot \sqrt{0.06} = -0.12 ;$$

$$\Rightarrow f_{\pm} = 0.76.$$

Daraus ergibt sich für die Löslichkeit des AgCl

$$\frac{\ell}{m^{\ominus}} = \frac{(K_L)^{1/2}}{f_{\pm}} = \frac{\left(1.61 \cdot 10^{-10}\right)^{1/2}}{0.76} = 1.7 \cdot 10^{-5}.$$

Die Löslichkeit von AgCl in 0.02 mol kg^{-1} K_2SO_4-Lösung beträgt also $1.7 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ und ist damit um ca. 30% größer als in reinem Wasser ($\ell = 1.274 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$). Durch die Anwesenheit von K^+ und SO_4^{2-} bildet verstärkt eine Ionenwolke um die Ag^+- und Cl^--Ionen, wodurch deren chemische Potentiale und damit deren freie Enthalpie herabgesetzt wird. Dadurch löst sich AgCl in der Elektrolytlösung besser als in reinem Wasser.