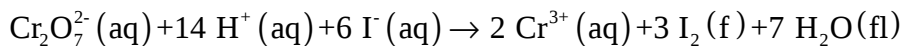


**Institut für Physikalische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg**

**Lösungen zum Übungsblatt 5
zur Vorlesung Physikalische Chemie II
WS 2012/13 Prof. E. Bartsch**

5.1 L Die folgende Redox-Reaktion läuft in der angegebenen Richtung spontan ab:



In zwei verschiedenen, mit einer Salzbrücke verbundenen Behältern werden wässrige Lösungen aus $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 bzw. KI eingefüllt.

- Beschreiben Sie die chemische Reaktion an Anode und Kathode dieser galvanischen Zelle, ermitteln Sie, in welche Richtung sich Elektronen und Ionen bewegen und bestimmen Sie die Vorzeichen der Elektroden.
- Zeichnen Sie schematisch den Aufbau der Zelle und den elektrischen Potentialverlauf.
- Berechnen Sie die Standard-EMK der Gesamtzelle aus den Tabellenwerten.

Lösung:

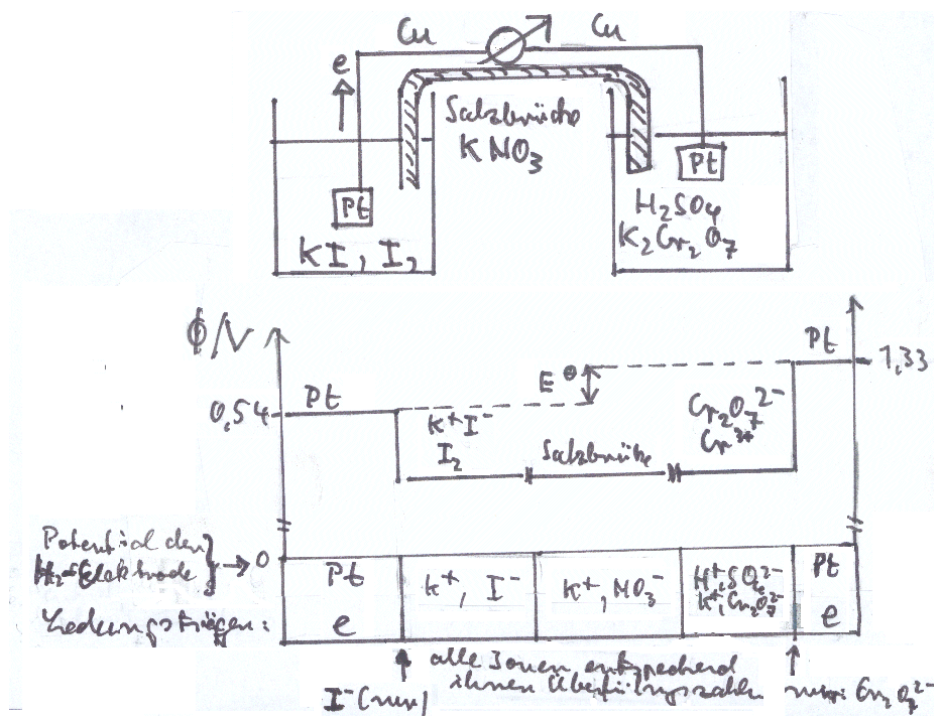
Wir trennen die Gesamtreaktion in zwei Redoxreaktionen auf, die in zwei Halbzellen ablaufen:

	Reaktion	Faktor	$E^\ominus/\text{V}$
L=A:	$\text{I}_2(\text{f}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$	3	0.54
R=K:	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}$	1	1.33
R-L=Z:	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{I}_2(\text{f}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{fl})$		0.79

$$\rightarrow E^\ominus = E_{\text{R}}^\ominus - E_{\text{L}}^\ominus = 0.79 \text{ V}$$

Schematische Schreibweise: $\text{Pt} | \text{I}_2 | \text{I}^- || \text{H}_2\text{SO}_4, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} | \text{Pt}$

Schematischer Aufbau:



Das Potential an der Pt - Elektrode mit $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ist positiver (d.h. dies ist der +Pol) als das an der mit I_2 (d.h. dies ist der -Pol). Die Elektronen im Draht fließen also von links ($\text{Pt}|\text{I}_2|\text{I}^-$) nach rechts ($\text{Pt}|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}$).

Es gilt: $\Delta G^\ominus = -zFE^\ominus$

Da $E^\ominus > 0$ ist $\Delta G^\ominus < 0$, d.h. die Reaktion läuft freiwillig in der angegebenen Richtung ab.

Am + Pol findet also Reduktion statt,

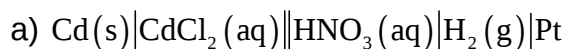
am - Pol findet also Oxidation statt.

Die Elektrode an der Oxidation stattfindet, nennt man Anode (in diesem Fall - Pol), die an der Reduktion stattfindet nennt man Kathode (in diesem Fall + Pol).

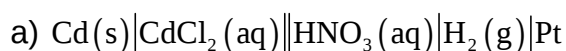
! Diese Nomenklatur stammt ursprünglich von der Elektrolyse. Man legt von außen eine Potentialdifferenz an: Die negativen Ionen (Anionen) wandern zum + Pol, werden dort oxidiert (Anode), die positiven (Kationen +) zum - Pol, werden dort reduziert (Kathode).

	Allgemeine Definition	Elektrolyse	galvanische Zelle
Kathode:	Negative Ladung geht in die Lösung, d.h. an der Elektrode findet eine Reduktion statt	- Pol	+ Pol
Anode:	Negative Ladung verlässt die Lösung, d.h. an der Elektrode findet eine Oxidation statt	+ Pol	- Pol

5.2 L Formulieren Sie die Elektrodenreaktionen und die Zellreaktion der folgenden elektrochemischen Zellen. Berechnen Sie außerdem das Standardzellpotential (= Standard-EMK).



Lösung:



	Reaktionsgleichung:	Faktor	$E^\ominus$
R=K:	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	1	0.00 V
L=A:	$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd(s)}$	1	-0.40 V
R - L:	$\text{Cd(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$		+0.40 V

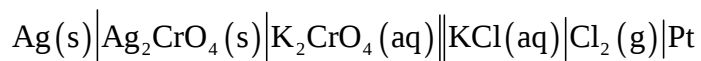


	Reaktionsgleichung:	Faktor	$E^\ominus$
R:	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag(s)} + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$	1	+0.45 V
L:	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	1	+1.36 V
R - L:	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Ag(s)} + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Cl}_2(\text{g})$		-0.91 V

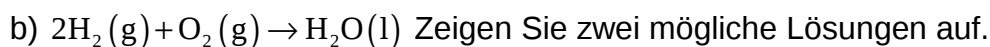
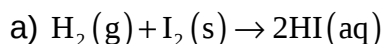
Man erhält eine negative Standardzellspannung. Daran kann man erkennen, dass diese Elektroden so nicht als galvanische Zelle (=Batterie) betrieben werden können, da die Reaktion nicht in dieser Richtung spontan abläuft, sondern in die Gegenrichtung. Daher formuliert man in diesem Fall zweckmäßigerweise für den Betrieb als galvanische Zelle um wie folgt:

	Reaktionsgleichung:	$E^\ominus$
R=K:	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.36 V
L=A:	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag(s)} + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$	+0.45 V
R - L:	$2\text{Ag(s)} + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.91 V

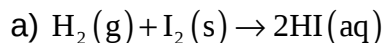
Als Zelldiagramm erhält man dann:



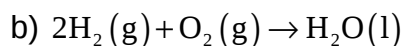
5.3 L Zerlegen Sie die folgenden Zellreaktionen zunächst in Halbzellenreaktionen und entwerfen Sie die zugehörigen Zelldiagramme. Berechnen Sie außerdem die Standardzellspannung.



Lösung:



	Reaktionsgleichung:	Faktor	$E^\ominus$
R=K:	$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	1	+0.54 V
L=A:	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	1	0.00 V
Zelle:	$\text{Pt} \text{H}_2(\text{g}) \text{H}^+(\text{aq}), \text{I}^-(\text{aq}) \text{I}_2(\text{s}) \text{Pt}$		+0.54 V



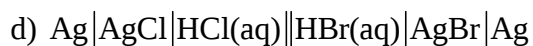
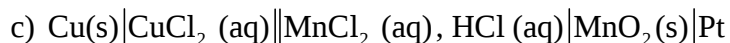
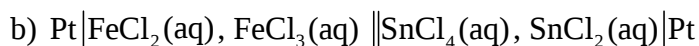
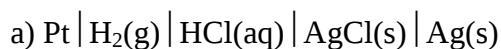
	Reaktionsgleichung:	Faktor	$E^\ominus$
R=K:	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1	+1.23 V
L=A:	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	2	0.00 V
Zelle:	$\text{Pt} \text{H}_2(\text{g}) \text{H}^+(\text{aq}) \text{O}_2(\text{g}) \text{Pt}$		+1.23 V

beziehungsweise:

	Reaktionsgleichung:	Faktor	$E^\ominus$
R:	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$	1	+0.40 V
L:	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	2	-0.83 V
Zelle:	$\text{Pt} \text{H}_2(\text{g}) \text{OH}^-(\text{aq}) \text{O}_2(\text{g}) \text{Pt}$		+1.23 V

Hier hätte man den Faktor nicht unbedingt benötigt, da nur nach dem Zelldiagramm gefragt war und nicht nach der Zellreaktion.

5.4 L Wie lauten die Gleichungen für die Halbzellen-Reaktionen und die Gesamtreaktionen der folgenden Zellen? Wie groß sind die EMK's? Wie lauten die Nernst'schen Gleichungen für die Reaktionen? Nehmen Sie für a) ideales Verhalten an.



Lösung:

a) Nachsehen in der Tabelle zeigt, dass $E^\ominus(\text{Ag}|\text{AgCl}) > E^\ominus(\text{Pt H}_2|\text{H}^+)$.

Damit ergibt sich für die Tabelle:

	Reaktionsgleichung:	Faktor	$E^\ominus$
R=K:	$\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-(\text{aq})$	2	+0.22 V
L=A:	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	1	0.00 V
R-L:	$2 \text{AgCl(s)} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Ag(s)} + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$		+0.22 V

$$\rightarrow E^\ominus = E_K^\ominus - E_A^\ominus = 0.22 \text{ V}$$

Nernst Gleichung:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{x_{\text{Ag}}^2 \{ \text{H}^+ \}^2 \{ \text{Cl}^- \}^2}{x_{\text{AgCl}}^2 \{ P(\text{H}_2) \}} \quad \text{wie im Gräber-Skript; dann } x = 1 \text{ für Reinstoff}$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ag}}^2 \{ \text{H}^+ \}^2 \{ \text{Cl}^- \}^2}{a_{\text{AgCl}}^2 \{ P(\text{H}_2) \}} \quad \text{wie im Atkins; dann } a = 1 \text{ für Reinstoff}$$

$$= 0.22 \text{ V} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2 P^\ominus}{(c^\ominus)^4 P(\text{H}_2)} = 0.22 \text{ V} - \frac{0.059 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2 P^\ominus}{(c^\ominus)^4 P(\text{H}_2)} \quad (\text{für } T=298 \text{ K})$$

Man hätte die Zelle auch folgendermaßen aufbauen können:



In dieser Zelle kann die Cl^- -Konzentration unabhängig von der H^+ -Konzentration variiert werden.

b)

	Reaktionsgleichung:	Faktor	$E^\ominus$
R=K:	$2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+}$	2	+0.77 V
L=A:	$\text{Sn}^{4+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	1	0.15 V
R-L:	$2 \text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$		+0.62 V

$$\rightarrow E^\ominus = E_K^\ominus - E_A^\ominus = 0.62 \text{ V}$$

$$\text{Nernst Gleichung: } E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\{ \text{Fe}^{2+} \}^2 \{ \text{Sn}^{4+} \}}{\{ \text{Fe}^{3+} \}^2 \{ \text{Sn}^{2+} \}} = 0.62 \text{ V} - \frac{0.059}{2} \log \frac{\{ \text{Fe}^{2+} \}^2 \{ \text{Sn}^{4+} \}}{\{ \text{Fe}^{3+} \}^2 \{ \text{Sn}^{2+} \}}$$

c)

	Reaktionsgleichung:	Faktor	$E^\ominus$
R=K:	$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}$	1	+1.23 V
L=A:	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	1	+0.34 V
R-L:	$\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{Cu}(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}$		+0.89 V
	$\rightarrow E^\ominus = E_K^\ominus - E_A^\ominus = 0.89 \text{ V}$		

Nernst Gleichung:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\{\text{Mn}^{2+}\} \{\text{Cu}^{2+}\} x_{\text{H}_2\text{O}}^2}{x_{\text{MnO}_2} x_{\text{Cu}} \{\text{H}^+\}^4}$$

$$= 0.89 \text{ V} - \frac{1}{2} 0.059 \text{ V} \log \frac{\{\text{Mn}^{2+}\} \{\text{Cu}^{2+}\}}{\{\text{H}^+\}^4}$$

d)

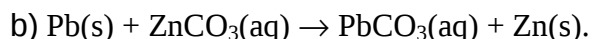
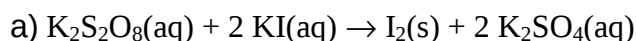
	Reaktionsgleichung:	Faktor	$E^\ominus$
R=K:	$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	1	+0.22 V
L=A:	$\text{AgBr} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	1	+0.07 V
R-L:	$\text{AgCl} + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr} + \text{Cl}^-$		+0.15 V
	$\rightarrow E^\ominus = E_K^\ominus - E_A^\ominus = 0.15 \text{ V}$		

Nernst Gleichung:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{x_{\text{AgBr}} \{\text{Cl}^-\}}{x_{\text{AgCl}} \{\text{Br}^-\}}$$

$$= 0.15 \text{ V} - 0.059 \text{ V} \log \frac{\{\text{Cl}^-\}}{\{\text{Br}^-\}}$$

5.5 L Berechnen Sie aus den in der Tabelle angegebenen Standardpotentialen $\Delta_R G^\ominus$ für die folgenden Reaktionen:



Lösung:

Wir spalten die angegebenen Reaktionen in zwei Redoxreaktionen auf, die in verschiedenen Reaktionsräumen ablaufen.

	Reaktionsgleichung:	Faktor	$E^\ominus$
R=K:	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	1	+2.05 V
L=A:	$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$	1	+0.54 V
R-L:	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2(\text{s})$		+1.51 V

$$\rightarrow E^\ominus = E_K^\ominus - E_A^\ominus = 1.51 \text{ V}$$

$$\Delta_R G^\ominus = -zF E^\ominus = -2 \cdot 96500 \text{ A s mol}^{-1} \cdot 1.51 \text{ V} = -291 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\text{Einheit: } 1 \text{ AsV} = 1 \text{ CV} = 1 \text{ J}$$

b)

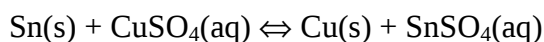
	Reaktionsgleichung:	Faktor	$E^\ominus$
R=K:	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	1	-0.13 V
L=A:	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	1	-0.76 V
R-L:	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$		+0.63 V

$$\rightarrow E^\ominus = E_K^\ominus - E_A^\ominus = 0.63 \text{ V}$$

Pb^{2+} wird also spontan von Zink reduziert. Die angegebene Reaktion verläuft allerdings in die entgegengesetzte Richtung ab. Somit gilt: $E^\ominus = E_A^\ominus - E_K^\ominus = -0.63 \text{ V}$

$$\Delta_R G^\ominus = -zF E^\ominus = -2 \cdot 96500 \text{ A s mol}^{-1} \cdot (-0.63 \text{ V}) = 122 \text{ kJmol}^{-1}$$

5.6 L Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der folgenden Reaktion bei 298 K:



Lösung:

Wir spalten die Reaktion in zwei Redoxreaktionen auf, die in verschiedenen Reaktionsräumen ablaufen.

	Reaktionsgleichung:	Faktor	$E^\ominus$
R=K:	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	1	+0.34 V
L=A:	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	1	-0.14 V
R-L:	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Sn}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$		+0.48 V
	$\rightarrow E^\ominus = E_K^\ominus - E_A^\ominus = 0.48 \text{ V}$		

Wir haben die beiden Gleichungen:

$$\Delta_R G^\ominus = -zFE^\ominus$$

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

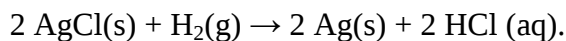
Daraus ergibt sich:

$$\ln K = \frac{zFE^\ominus}{RT} = \frac{2 \cdot 96500 \text{ A s mol}^{-1} \cdot 0.48 \text{ V}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 37.39$$

$$K = 1.72 \cdot 10^{16}$$

$$K = \frac{x(\text{Cu})\{\text{SnSO}_4\}}{x(\text{Sn})\{\text{CuSO}_4\}} = \frac{[\text{SnSO}_4]}{[\text{CuSO}_4]}$$

5.7 M Betrachten Sie eine Zelle $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g}, P^\ominus)|\text{H}^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq})|\text{AgCl}|\text{Ag}$ mit der Zellreaktion:



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

(a) Berechnen Sie $\Delta_R G$.

(b) Formulieren Sie die Nernstsche Gleichung für die Zellreaktion als Funktion von $f_\pm$ und m (Molalität). (Gleichung nur aufstellen, nicht ausrechnen)

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

d) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der Zellreaktion unter diesen Bedingungen.

Lösung:

a)

$$\Delta_R G = -zFE = -2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0.4658 \text{ V} = -89.89 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b)

Nernst:
$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

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

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

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

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

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

c)

Berechnung $f_{\pm}$:

$$\log f_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| I^{1/2} \quad z_+ = z_{H^+} = 1; \quad z_- = z_{Cl^-} = 1$$

$$I = \frac{1}{2} (m_+ \cdot z_+^2 + m_- \cdot z_-^2) = \frac{1}{2} \left(2 \frac{m}{m^{\ominus}} \right) = \frac{m}{m^{\ominus}} = 0.01$$

$$\rightarrow f_{\pm} = 10^{-0.509 |z_+ z_-| I^{1/2}} = 10^{-0.509 \cdot (0.01)^{1/2}} = 10^{-0.0509} = 0.889$$

Berechnung $E^{\ominus}$:

$$E^{\ominus} = E + \frac{2RT}{F} \ln\left(f_{\pm} \left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)\right) = 0.4658 \text{ V} + \frac{2 \cdot 8.314 \cdot 298}{96485} \cdot \frac{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K}}{\text{C mol}^{-1}} \cdot \ln(0.889 \cdot 0.01) = 0.223 \text{ V}$$

d)

$$RT \ln K = -\Delta_R G^{\ominus} = zFE^{\ominus}$$

$$\ln K = \frac{zFE^{\ominus}}{RT} = \frac{2 \cdot 96485 \cdot 0.223}{8.314 \cdot 298} \frac{\text{C mol}^{-1} \text{ V}}{\text{J K mol}^{-1} \text{ K}} = 17.37 \quad (1 \text{ J} = 1 \text{ C} \cdot \text{V})$$

$$\Rightarrow K = e^{17.37} = 3.49 \cdot 10^7$$