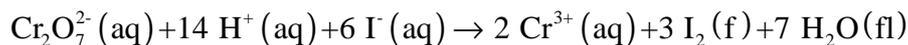


**Institut für Physikalische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg**

**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.

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

- $\text{Cd}(\text{s}) | \text{CdCl}_2(\text{aq}) || \text{HNO}_3(\text{aq}) | \text{H}_2(\text{g}) | \text{Pt}$
- $\text{Pt} | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{KCl}(\text{aq}) || \text{K}_2\text{CrO}_4(\text{aq}) | \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$

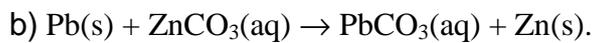
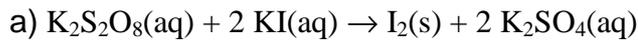
5.3 L Zerlegen Sie die folgenden Zellreaktionen zunächst in Halbzellenreaktionen und entwerfen Sie die zugehörigen Zelldiagramme. Berechnen Sie außerdem die Standardzellspannung.

- $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{aq})$
- $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ Zeigen Sie zwei mögliche Lösungen auf.

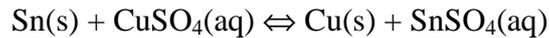
5.4 L Wie lauten die Gleichungen für die Halbzellen-Reaktionen und die Gesamtreaktionen der folgenden Zellen? Wie groß sind die EMK's? Wie lauten die Nernst'schen Gleichungen für die Reaktionen? Nehmen Sie für a) ideales Verhalten an.

- $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$
- $\text{Pt} | \text{FeCl}_2(\text{aq}), \text{FeCl}_3(\text{aq}) || \text{SnCl}_4(\text{aq}), \text{SnCl}_2(\text{aq}) | \text{Pt}$
- $\text{Cu}(\text{s}) | \text{CuCl}_2(\text{aq}) || \text{MnCl}_2(\text{aq}), \text{HCl}(\text{aq}) | \text{MnO}_2(\text{s}) | \text{Pt}$
- $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{HCl}(\text{aq}) || \text{HBr}(\text{aq}) | \text{AgBr} | \text{Ag}$

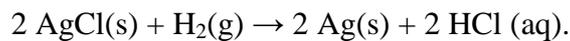
5.5 L Berechnen Sie aus den in der Tabelle angegebenen Standardpotentialen $\Delta_{\text{R}}G^{\ominus}$ für die folgenden Reaktionen:



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



5.7 M Betrachten Sie eine Zelle $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g}, P^{\circ})|\text{H}^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq})|\text{AgCl}|\text{Ag}$ 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 $\Delta_{\text{R}}G$.

(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.

Standardpotentiale bei 298 K. In alphabetischer Reihenfolge

Reduktions-Halbreaktion	E^\ominus/V	Reduktions-Halbreaktion	E^\ominus/V
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.80	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0.54
$\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^+$	+1.98	$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$	+0.53
$\text{AgBr} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0.0713	$\text{In}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{In}$	-0.14
$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.22	$\text{In}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{In}^+$	-0.40
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	+0.45	$\text{In}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{In}^+$	-0.44
$\text{AgF} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{F}^-$	+0.78	$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{In}$	-0.34
$\text{AgI} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.15	$\text{In}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{In}^{2+}$	-0.49
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2.93
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1.69	$\text{La}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{La}$	-2.52
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1.40	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.05
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}$	-2.91	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.36
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Be}$	-1.85	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.18
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bi}$	+0.20	$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	+1.51
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1.09	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0.76	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.87	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0.56
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0.81	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0.60
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.40	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{Ce}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ce}$	-2.48	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.23
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1.61	$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0.49
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.36	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0.80
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0.89	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$\text{ClO}_2^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1.23	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0.10
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0.36	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0.40
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0.28	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+1.81	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$	-0.56
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.91	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.08
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2.07
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.74	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1.24
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.41	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.13
$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cs}$	-2.92	$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	+1.67
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.52	$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.36
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.34	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	+1.20
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0.16	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Pu}^{3+}$	+0.97
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2.87	$\text{Ra}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ra}$	-2.92
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.44	$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Rb}$	-2.93
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.04	$\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0.48
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.77	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2.05
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0.36	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.14
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0, per Definition	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0.15
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.83	$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sr}$	-2.89
$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.60	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$	-1.63
$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.63	$\text{Ti}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	-0.37
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.78	$\text{Ti}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$	0.00
$\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	+3.0	$\text{Tl}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Tl}$	-0.34
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$	+0.79	$\text{U}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{U}$	-1.79
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.27	$\text{U}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{U}^{3+}$	-0.61
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	+0.86	$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{V}$	-1.19
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0.92	$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0.26
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+0.62	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76

P. W. Atkins, "Physikalische Chemie", dritte, korrigierte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2001