



Institut für Physikalische Chemie

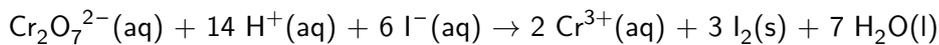
Lösungen zu den Übungen zur Vorlesung „Physikalische Chemie II“ im WS 2015/2016

Prof. Dr. Eckhard Bartsch / Marcel Werner M.Sc.

— Aufgabenblatt 5 vom 27.11.15 —

Aufgabe 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 Reaktionen 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.

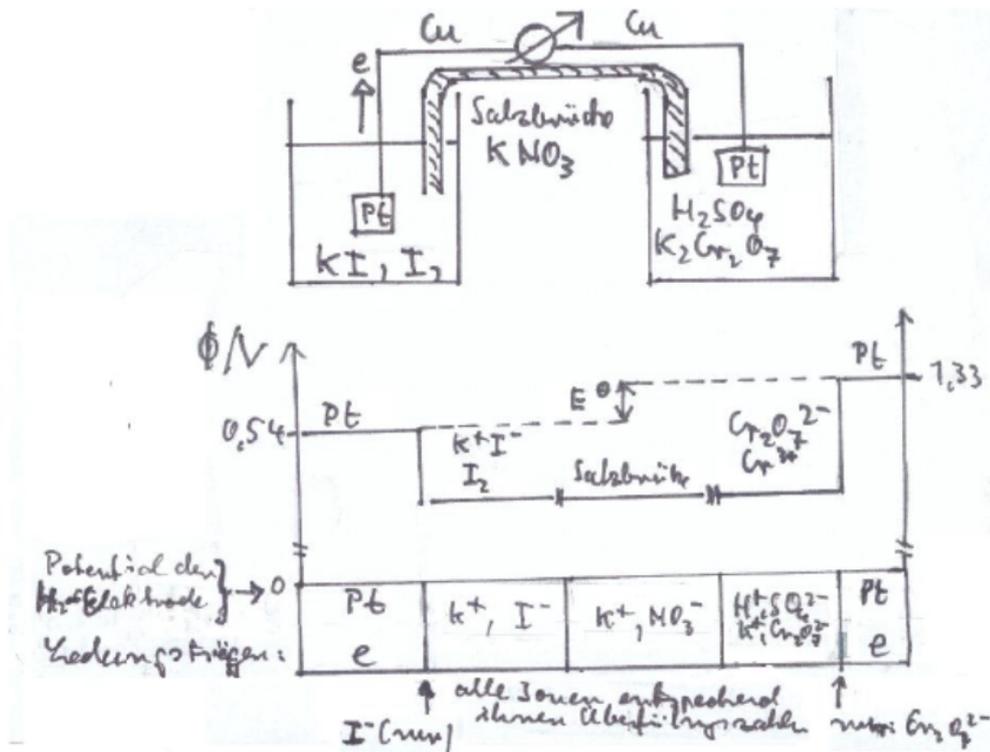
Lösung:

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

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

$$E^\ominus = E^\ominus_R - E^\ominus_L = 0.79 \text{ V}$$

Schematische Schreibweise: $\text{Pt}|\text{I}_2|\text{I}^-||\text{H}^+, \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}|\text{Pt}$



- b) 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: $\Delta G^\circ = -zFE^\circ$

Da $E^\circ > 0$ ist $\Delta G^\circ < 0$, 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 die Oxidation stattfindet, nennt man Anode (in diesem Fall der - Pol), die an der die Reduktion stattfindet, nennt man Kathode (in diesem Fall der + Pol).

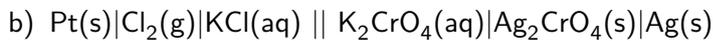
ACHTUNG: Diese Nomenklatur stammt ursprünglich von der Elektrolyse. Man legt von außen eine Potentialdifferenz an: Die negativen Ionen (Anionen) wandern zum + Pol, werden dort oxidiert (Anode), die positiven (Kationen +) zum - Pol, werden dort reduziert (Kathode).

	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

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



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

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 wie folgt um:

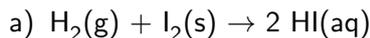
	Reaktionsgleichung	Faktor	E^\ominus/V
R=K:	$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(aq)$	1	+1.36
L=A:	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s) + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag}(s) + \text{CrO}_4^{2-}(aq)$	1	+0.45
R-L:	$2\text{Ag}(s) + \text{CrO}_4^{2-}(aq) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)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

Als Zelldiagramm erhält man dann:

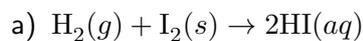


Aufgabe 5 – 3 (L)

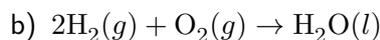
Zerlegen Sie die folgenden Zellreaktionen zunächst in Halbzellen-Reaktionen und entwerfen Sie die zugehörigen Zelldiagramme. Berechnen Sie außerdem die Standardzellspannung.



Lösung:



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



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

beziehungsweise:

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

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

Aufgabe 5 – 4 (L)

Wie lauten die Gleichungen für die Halbzellen-Reaktionen und die Gesamtreaktionen der folgenden Zellen? Wie groß sind die EMKs? Wie lauten die Nernstschen Gleichungen für die Reaktionen? Nehmen Sie für a) ideales Verhalten an.

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

Lösung:

- a) Nachsehen in der Tabelle zeigt, dass $E^\ominus(\text{Ag}|\text{AgCl}) > E^\ominus(\text{Pt}, \text{H}_2|\text{H}^+)$. Damit ergibt sich für die Tabelle:

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

$$E^\ominus = E^\ominus_K - E^\ominus_A = +0.22 \text{ V}$$

Nernst-Gleichung:

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

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

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

b)

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

$$\rightarrow E^\ominus = E^\ominus_K - E^\ominus_A = +0.62 \text{ V}$$

Nernst-Gleichung:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\{ \text{Fe}^{2+} \}^2 \{ \text{Sn}^{4+} \}}{\{ \text{Fe}^{3+} \}^2 \{ \text{Sn}^{2+} \}} = 0.62 \text{ V} - \frac{0.059 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Sn}^{2+}]} \quad (\text{für } T = 298 \text{ K})$$

c)

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

$$\rightarrow E^\ominus = E^\ominus_K - E^\ominus_A = +0.89 \text{ V}$$

Nernst-Gleichung:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\{ \text{Mn}^{2+} \} \{ \text{Cu}^{2+} \} x_{\text{H}_2\text{O}}^2}{x_{\text{MnO}_2} x_{\text{Cu}} \{ \text{H}^+ \}^4} = 0.89 \text{ V} - \frac{0.059 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}] [\text{Cu}^{2+}] (c^\ominus)^2}{[\text{H}^+]^4} \quad (\text{für } T = 298 \text{ K})$$

d)

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

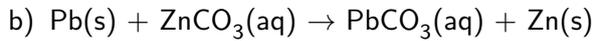
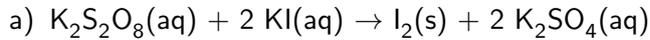
$$\rightarrow E^\ominus = E^\ominus_K - E^\ominus_A = +0.15 \text{ V}$$

Nernst-Gleichung:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{x_{\text{AgBr}}\{\text{Cl}^-\}}{x_{\text{AgCl}}\{\text{Br}^-\}} = 0.15 \text{ V} - 0.059 \text{ V} \log \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Br}^-]} \quad (\text{für } T = 298 \text{ K})$$

Aufgabe 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.

a)

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

$$E^\ominus = E^\ominus_K - E^\ominus_A = +1.51 \text{ V}$$

$$\Delta_R G^\ominus = -zFE^\ominus = -2 \cdot 96500 \text{ Asmol}^{-1} \cdot 1.51 \text{ V} = -291 \text{ kJmol}^{-1}$$

Einheit: 1 AsV = 1 J

b)

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

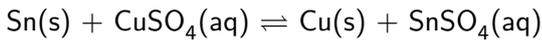
$$E^\ominus = E^\ominus_K - E^\ominus_A = +0.63 \text{ V}$$

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

$$\Delta_R G^\ominus = -zFE^\ominus = -2 \cdot 96500 \text{ Asmol}^{-1} \cdot -0.63 \text{ V} = 122 \text{ kJmol}^{-1}$$

Aufgabe 5 – 6 (L)

Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der folgenden Reaktion bei 298 K:



Lösung:

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

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

$$E^\circ = E^\circ_K - E^\circ_A = +0.48 \text{ V}$$

Wir haben die beiden Gleichungen:

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

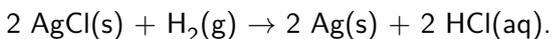
$$\Delta_R G^\circ = -RT \ln K$$

Daraus ergibt sich:

$$\begin{aligned} \ln K &= \frac{zFE^\circ}{RT} = \frac{2 \cdot 96500 \text{ Asmol}^{-1} \cdot 0.48 \text{ V}}{8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 37.39 \\ \Rightarrow K &= 1.72 \cdot 10^{16} \end{aligned}$$

Aufgabe 5 – 7 (M)

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



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

- Berechnen Sie $\Delta_R G$.
- Formulieren Sie die Nernst'sche Gleichung für die Zellreaktion als Funktion von f_{\pm} und m (Molalität) (Gleichung nur aufstellen, keinen Wert berechnen).
- Bestimmen Sie f_{\pm} aus dem Debye-Hückel-Gesetz und berechnen Sie $E^\circ(\text{AgCl}, \text{Ag})$ mit der Gleichung aus b).
- Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der Zellreaktion unter diesen Bedingungen.

Lösung:

a)

$$\Delta_R G = -zFE = -2 \cdot 96500 \text{ Cmol}^{-1} \cdot 0.4658 \text{ V} = -89.90 \text{ kJmol}^{-1}$$

b) Nernst:

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

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

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

$$a_+^2 \cdot a_-^2 = f_\pm^4 \cdot \left(\frac{m_+}{m^\ominus}\right)^2 \cdot \left(\frac{m_-}{m^\ominus}\right)^2 \quad m_+ = m_- = m = 0.01 \text{ molkg}^{-1}$$

$$= f_\pm^4 \cdot \left(\frac{m}{m^\ominus}\right)^4$$

$$\rightarrow E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \left(f_\pm \cdot \left(\frac{m}{m^\ominus}\right) \right)^4 = E^\ominus - \frac{2RT}{F} \ln \left(f_\pm \cdot \left(\frac{m}{m^\ominus}\right) \right)$$

c) Berechnung f_\pm :

$$\log f_\pm = -0.509 |z_+ z_-| \sqrt{\frac{I}{m^\ominus}}$$

$$z_+ = z_{\text{H}^+} = 1; \quad z_- = z_{\text{Cl}^-} = 1$$

$$I = \frac{1}{2} (m_+ \cdot z_+^2 + m_- \cdot z_-^2) = \frac{1}{2} (2m) = m = 0.01 \text{ mol/kg}$$

$$\log f_\pm = -0.509 |1 \cdot 1| \sqrt{\frac{0.01 \text{ mol/kg}}{1 \text{ mol/kg}}} = 0.0509$$

$$\rightarrow f_\pm = 10^{-0.0509} = 0.889$$

Berechnung E^\ominus :

$$E^\ominus = E + \frac{2RT}{F} \ln \left(f_\pm \cdot \left(\frac{m}{m^\ominus}\right) \right) = 0.4658 \text{ V} + \frac{2 \cdot 8.314 \cdot 298 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K}}{96500 \text{ Cmol}^{-1}} \cdot \ln(0.889 \cdot 0.01) = 0.223 \text{ V}$$

d)

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

$$\ln K = \frac{zFE^\ominus}{RT} = \frac{2 \cdot 96500 \cdot 0.223 \text{ Cmol}^{-1} \text{ V}}{8.314 \cdot 298 \text{ JKmol}^{-1} \text{ K}} = 17.4 \quad (1\text{J} = 1\text{C} \cdot \text{V})$$

$$K = \exp(17.4) = 3.60 \cdot 10^7$$