

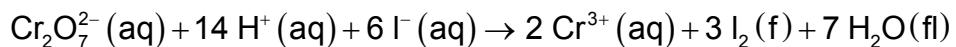
**Institut für Physikalische Chemie**  
**Albert-Ludwigs-Universität Freiburg**  
**Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie II**

**WS 2008/09 Prof. E. Bartsch**

5. Übungsblatt

(L = leicht, M = mittel, S = schwer)

- 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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.

Berechnen Sie die Standard-EMK der Gesamtzelle aus den Tabellenwerten.

- 5.2 L Wie lauten die Gleichungen für die Halbzellen-Reaktionen und die Gesamtreaktionen der folgenden Zellen? Prüfen Sie anhand der beigefügten Tabelle, ob die untenstehenden Zelldiagramme korrekt sind, und verbessern Sie gegebenenfalls. Wie groß sind die EMK's? Wie lauten die Nernst'sche Gleichungen für die Reaktionen?

- a)  $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{HCl}(\text{aq}) \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$
- b)  $\text{Pt} \mid \text{FeCl}_2(\text{aq}), \text{FeCl}_3(\text{aq}) \parallel \text{SnCl}_4(\text{aq}), \text{SnCl}_2(\text{aq}) \mid \text{Pt}$
- c)  $\text{Cu} \mid \text{CuCl}_2(\text{aq}) \parallel \text{MnCl}_2(\text{aq}), \text{HCl}(\text{aq}) \mid \text{MnO}_2 \mid \text{Pt}$
- d)  $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{HCl}(\text{aq}) \parallel \text{HBr}(\text{aq}) \mid \text{AgBr} \mid \text{Ag}$

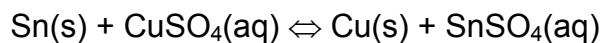
- 5.3 M Entwerfen Sie Zellen für die folgenden Zellreaktionen:

- a)  $\text{AgCl}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCl}(\text{aq}) + \text{Ag}(\text{s})$
- b)  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- c)  $\text{Na}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{NaOH}(\text{aq}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$

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

- a)  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8(\text{aq}) + 2 \text{KI}(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq})$
- b)  $\text{Pb}(\text{s}) + \text{ZnCO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{PbCO}_3(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s})$ .

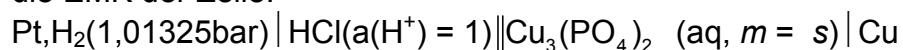
5.5 L Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der folgenden Reaktion bei 298 K.



5.6 M Das Löslichkeitsprodukt von  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  hat bei  $25^\circ\text{C}$  den Wert  $1,3 \cdot 10^{-37}$ . Berechnen Sie

a) die Konzentration an Kupfer-(II)-Ionen in einer gesättigten wässrigen Lösung von  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$

b) die EMK der Zelle:



s ist die Konzentration, die sich durch die Löslichkeit des  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  einstellt.

5.7 M Bei der Temperatur 298 K hat die Zelle



(1) (2)

eine Standard-EMK von  $-0,9509\text{V}$ . Wie groß ist

a) das Löslichkeitsprodukt,

b) die Löslichkeit von AgI in Wasser?

Standard-Elektrodenpotentiale bei T

Elektrode	$E^\ominus / V$	Elektrode	$E^\ominus / V$
$\text{Sm}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sm}$	-3.12	$\text{S} + 2e^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0.48
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3.05	$\text{In}^{3+} + 2e^- \rightarrow \text{In}^+$	-0.44
$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2.93	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.44
$\text{Rb}^+ + e^- \rightarrow \text{Rb}$	-2.93	$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.41
$\text{Cs}^+ + e^- \rightarrow \text{Cs}$	-2.92	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.40
$\text{Ra}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ra}$	-2.92	$\text{In}^{2+} + e^- \rightarrow \text{In}^+$	-0.40
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ba}$	-2.91	$\text{Ti}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	-0.37
$\text{Sr}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sr}$	-2.89	$\text{PbSO}_4 + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.36
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.87	$\text{In}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{In}$	-0.34
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$	-0.28
$\text{La}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{La}$	-2.52	$\text{V}^{3+} + e^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0.26
$\text{Ce}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Ce}$	-2.48	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.23
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.36	$\text{AgI} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.15
$\text{Be}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Be}$	-1.85	$\text{U}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{U}$	-1.79
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.14
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ti}$	-1.63	$\text{In}^+ + e^- \rightarrow \text{In}$	-0.14
$\text{V}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{V}$	-1.19	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.13
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.18	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.08
$\text{Cr}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.91	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.04
$\text{Fe(OH)}_2 + 2e^- \rightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0.88	$\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$	0.00
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.83	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0
$\text{Cd(OH)}_2 + 2e^- \rightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0.81	$\text{AgBr} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.07
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0.15
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.74	$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$	0.16
$\text{U}^{4+} + e^- \rightarrow \text{U}^{3+}$	-0.61	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Bi}$	0.20
$\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^-$	-0.56	$\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.2223
$\text{In}^{3+} + e^- \rightarrow \text{In}^{2+}$	-0.49	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.27
		$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	0.34

Elektrode	$E^\ominus / V$	Elektrode	$E^\ominus / V$
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0.40	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0.49	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33
$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}$	0.52	$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36
$\text{I}_3^- + 2e^- \rightarrow 3\text{I}^-$	0.53	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$	1.40
$\text{I}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0.54	$\text{Mn}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	1.51
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0.62	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.77	$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	1.61
$\text{AgF} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{F}^-$	0.78	$\text{Pb}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	1.67
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}$	0.79	$\text{Au}^+ + e^- \rightarrow \text{Au}$	1.69
$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	0.80	$\text{Co}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	1.81
$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	0.92	$\text{Ag}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Ag}^+$	1.98
$\text{Pu}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Pu}^{3+}$	0.97	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2.05
$\text{Br}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.09	$\text{F}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2.87
$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pt}$	1.20		
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23		