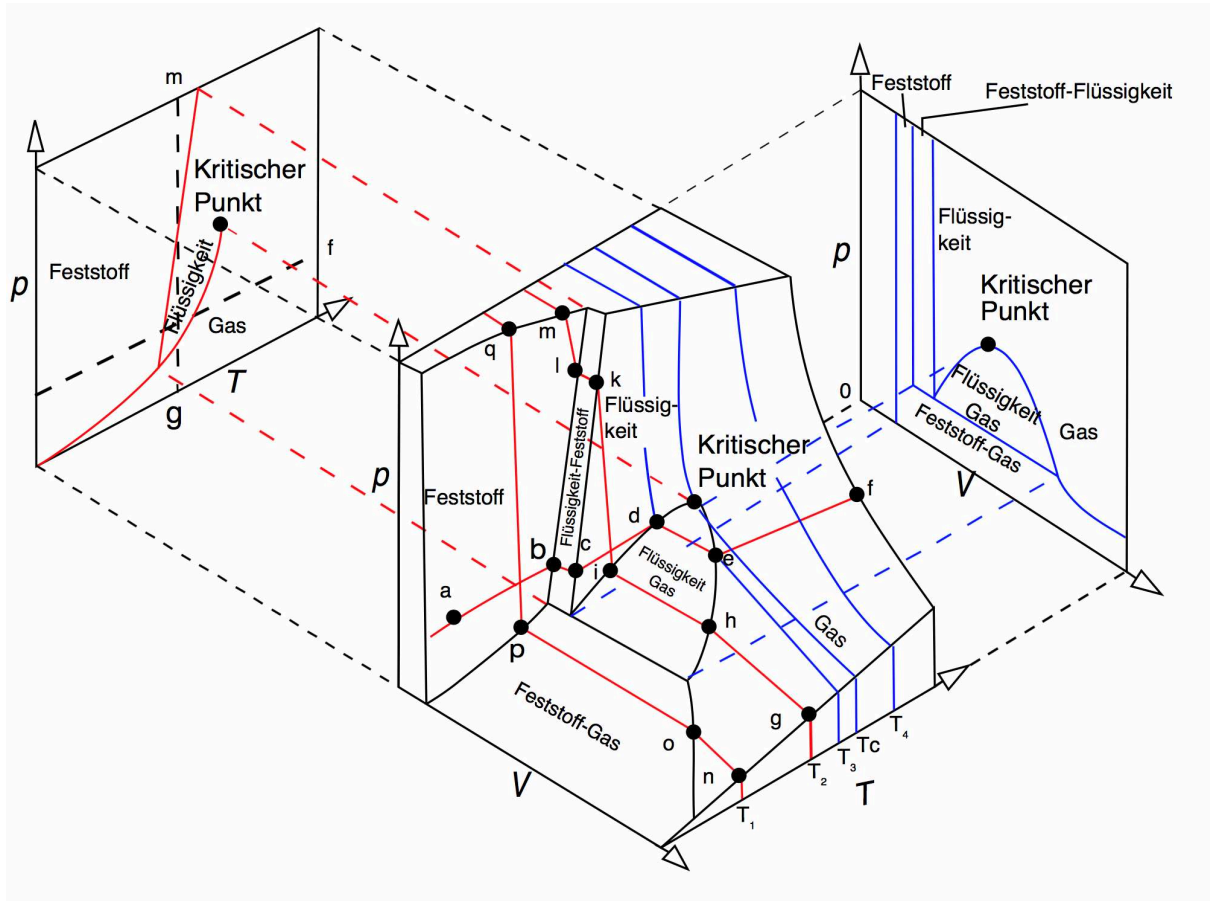




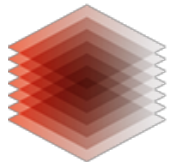
Physikalische Chemie



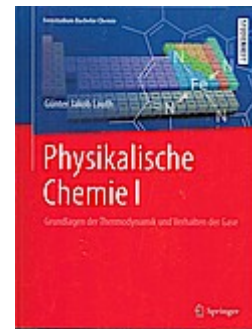
Abbildungen und Texte dieses Dokuments sind entnommen aus:

- Lauth G J (2016) Physikalische Chemie I-01 **Gase**
[Studienbrief zum Fernstudium Chemie](#) Springer Verlag
- Lauth G J (2016) Physikalische Chemie I-02 **Thermodynamik**
[Studienbrief zum Fernstudium Chemie](#) Springer Verlag
- Lauth G J (2016) Physikalische Chemie I-03 **Phasengleichgewichte**
[Studienbrief zum Fernstudium Chemie](#) Springer Verlag
- Lauth G J (2016) Physikalische Chemie I-04 **Kinetik**
[Studienbrief zum Fernstudium Chemie](#) Springer Verlag
- Lauth G J (2016) Physikalische Chemie I-05 **Elektrochemie**
[Studienbrief zum Fernstudium Chemie](#) Springer Verlag

Beim Zitieren ist das Copyright der Primärliteratur zu beachten.



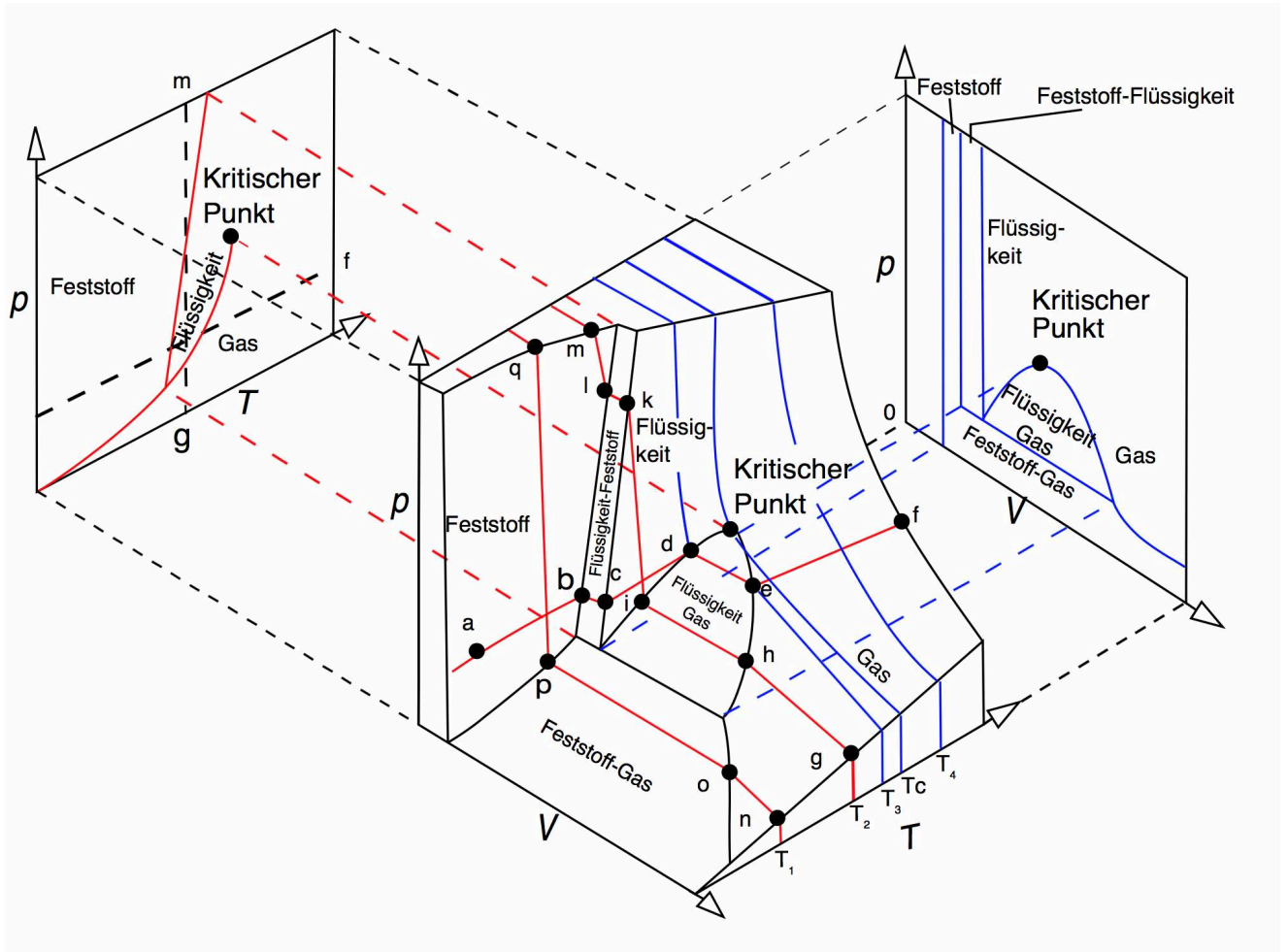
TIB AV-PORTAL



Physikalische Chemie I

Grundlagen der Thermodynamik und Verhalten der Gase

2	Wie beschreiben wir Chemie mit Zahlen?	
2.1	Wie beschreiben wir einen reinen Stoff mit Zahlen?	
2.2	Wie beschreiben wir Zustandsänderungen mit Zahlen? .	
2.3	Wie beschreiben wir Energieaustausch mit Zahlen?	
3	Wie beschreiben wir ein Gas makroskopisch?	
4	Wie beschreiben wir ein Gas mikroskopisch?	
5	Wie beschreiben wir Abweichungen vom idealen Verhalten? .	
6	Wie erzeugen wir flüssige Luft?.	
7	Wie schnell geht Stofftransport ohne Strömung.	
8	Wie schnell geht Wärmetransport ohne Strömung	
9	Warum braucht man mehr Kraft, wenn man schneller umrührt	



Fragen

1. Markieren Sie in einem Phasendiagramm von Kohlendioxid folgende Prozesse:
 - a. Kohlendioxid-Gas wird – ausgehend von Standardbedingungen – isotherm durch Kompression komplett verflüssigt.
 - b. Kohlendioxid-Gas wird – ausgehend von Standardbedingungen – isobar bis zur kompletten Erstarrung abgekühlt..

Wie viel Wärme wird bei der Knallgasreaktion frei?

Die Knallgasreaktion ist ein chemischer Prozess. Der Anfangszustand besteht z. B. aus 1 mol Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ mol Sauerstoffgas bei 1 bar und 25 °C, der Endzustand aus 1 mol flüssigem Wasser bei 1 bar und 25 °C.





Beispiel 1 zur Vorzeichenkonvention

Wenn wir mit einer Luftpumpe einen Fahrradreifen aufpumpen,

Beispiel 2 zur Vorzeichenkonvention

Wir erwärmen 1 kg Wasser bei einem konstanten Druck von 1 bar in einem offenen Gefäß von 20 °C auf 30 °C. Das System (das Wasser) dehnt sich aus und leistet

Volumenarbeit bei der Kompression von 1 g Luft.

Wir komprimieren Luft isobar bei 1 bar von 858,7 mL auf 855,8 mL. Bei der Kompression erniedrigt sich das Volumen um $\Delta V = V_f - V_i = -2,9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$.

Fragen

- Ein Polystyrol-Block (2 kg, Temperatur 50 °C, $\langle c_p \rangle = 1,3 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$) wird unter isobaren Bedingungen in ein Wasserbad (10 kg, Temperatur 20 °C, $\langle c_p \rangle = 4,18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$) gegeben. Nach einiger Zeit hat sich das thermische Gleichgewicht eingestellt. Berechnen Sie die ausgetauschte Wärme q .

Ermittlung der Molmasse eines Gases mithilfe des idealen Gasgesetzes

Die Summenformel eines Stickoxids soll ermittelt werden. 4,1 g des Gases nehmen bei -3 °C und 1 bar ein Volumen von 1 L ein. Wir ermitteln zunächst die Molmasse

Fragen

- In einem Behälter befinden sich 2,8 g Stickstoff (N_2) und 3,2 g Sauerstoff (O_2) (ideale Gase) bei Standardbedingungen. Berechnen Sie die Dichte ρ und das Molvolumen \bar{V} dieser Mischung.



Temperatur, thermische Energie und Geschwindigkeit verschiedener Gasteilchen

Bei Raumtemperatur (300 K) beträgt die mittlere Translationsenergie der Gasteil-

Stoßfrequenz eines Argonatoms in der Luft

Der Stoßquerschnitt σ kann aus dem Teilchendurchmesser d geometrisch abgeschätzt werden als $\pi \cdot d^2$. Argonatome besitzen bei SATP-Standardbedingungen eine mittlere Geschwindigkeit von 400 m/s und wie jedes ideale Gas eine Teilchendichte von $2,5 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$. Der Atomradius von Argon beträgt 0,17 nm, der geometrische Stoßquerschnitt ist also $0,36 \text{ nm}^2$. Damit errechnet sich eine Stoßfrequenz von

Fragen

- In einem Behälter befinden sich 2,8 g Stickstoff (N_2) und 3,2 g Sauerstoff (O_2) (ideale Gase) bei Standardbedingungen.
Welche mittlere Translationsenergie $\langle E_{\text{trans}} \rangle$ besitzen die Stickstoff-Moleküle?
- Gasförmiges Ethylen befindet sich bei Standardbedingungen in einem Behälter. Berechnen Sie
 - die mittlere freie Weglänge $\langle \lambda \rangle$ der Ethylenmoleküle.
 - die Stoßfrequenz $\langle z \rangle$, mit der ein Wandatom pro Sekunde von Ethylenmolekülen getroffen wird. (Stoßquerschnitt des Ethylenmoleküls: $0,5 \text{ nm}^2$, Radius eines Wandatoms: $0,3 \text{ nm}$)

Fragen

- Berechnen Sie die Dichte von Kohlendioxid an seinem kritischen Punkt
 - mit der idealen Gasgleichung.
 - mit der van der Waals'schen Gasgleichung..



Fragen

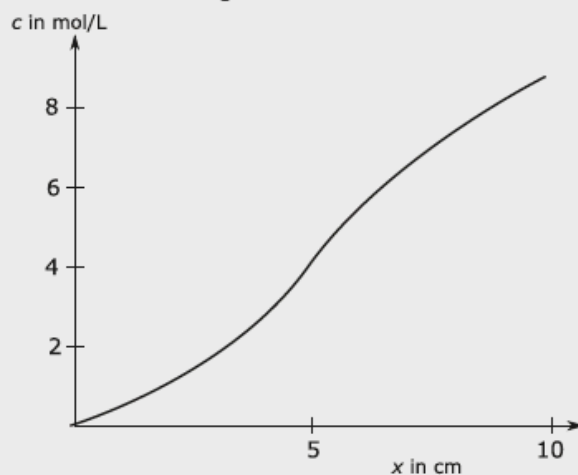
7. Kohlendioxidgas soll durch **adiabatische Drosselung** (Joule-Thomson-Experiment) von 300 K auf 250 K abgekühlt werden. Der Enddruck p_f soll 1 bar betragen. Kohlendioxid kann als van der Waals'sches Gas behandelt werden. Welcher Anfangsdruck p_i ist zu wählen?

Diffusion von Zucker in Tee

Wie weit diffundieren Zuckermoleküle in Tee in einer Sekunde?

Fragen

8. In einem ruhenden Medium existiert zu einem Zeitpunkt t ein S-förmiges Konzentrationsprofil (• Abb. 7.1).

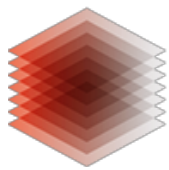


An welcher Stelle ist die **Stoffmengenflussdichte** $\frac{dn}{A \cdot dt}$ am größten?

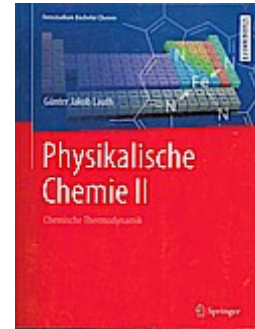
An welcher Stelle ist die **zeitliche Änderung der Konzentration** $\frac{dc}{dt}$ am größten?

Fragen

9. Ein Fenster mit den Abmessungen 1 m x 1 m besteht aus einer einfachen Glasscheibe mit einer Dicke von 4 mm. Auf der Außenseite beträgt die Temperatur 18 °C; auf der Innenseite 20 °C. Wie viel Wärme q wird pro Sekunde durch die Glasscheibe transportiert?



TIB AV-PORTAL



Physikalische Chemie II

Chemische Thermodynamik

2	Wie viel Energie steckt in einem System?	
3	Wie viel Energie steckt in einem Gas?	
3.1	Thermische Energie und Molekülstruktur	
4	Wie viel Arbeit benötigen wir für die Kompression eines Gases? . .	
5	Wie viel Wärme können wir in Arbeit umwandeln?	
6	Wie machen wir aus isobarer Wärme eine Zustandsgröße?	
7	Wie viel Wärme wird bei chemischen Reaktionen frei?	
8	Wie viel Chaos steckt in einem System?	
9	Wann und wie ändert sich das Chaos in einem System?	
10	Wie misst man die Instabilität eines Systems?	
11	Welche Parameter ändern die freie Enthalpie?	
12	Bei welchem Reaktionsstand hat die Instabilität ein Minimum? . .	
13	Wie verändert die Temperatur die Lage des Gleichgewichts?	
14	Wie können wir Gleichgewichte verschieben?	



Thermische Energie und Molwärme eines zweiatomigen Gases

Für Chlor ergeben sich zusammengefasst drei Freiheitsgrade der Translation, zwei Freiheitsgrade der Rotation und ein Freiheitsgrad der Oszillation und nach energie-

Fragen

1. 2 L eines einatomigen Gases befinden sich bei $p_I = 2$ bar und $T_I = 400$ K. Das Gas wird isotherm reversibel auf 4 L expandiert (= Prozess I). Das Gas wird isochor auf 800 K erwärmt. (II). Anschließend wird das Gas isotherm reversibel auf 2 L komprimiert (III) und isochor auf den Ausgangszustand abgekühlt (IV).
 - Stellen Sie die Größen Volumen, Druck und Temperatur für alle vier Zustände in einer Tabelle zusammen und stellen Sie die vier Prozesse im pV -Diagramm dar.
 - Berechnen Sie für jeden Teilschritt die umgesetzte Arbeit ($w_I, w_{II}, w_{III}, w_{IV}$).

Adiabatenkoeffizient eines einatomigen Gases

Der Gleichverteilungssatz ordnet jedem Freiheitsgrad eine mittlere kinetische Energie von $\frac{1}{2}RT$ zu. Damit errechnet sich die isochore Molwärme einatomiger

Fragen

2. 1 kg Wasserdampf (Ausgangstemperatur: 450 °C) wird adiabatisch reversibel von 10 bar auf 1 bar entspannt. Betrachten Sie den Wasserdampf als ideales Gas.
 - Berechnen Sie Temperatur T_f und Volumen V_f des Dampfes nach dem Prozess.
 - Berechnen Sie die umgesetzte Wärmemenge q_{rev} , die umgesetzte Volumenarbeit $w_{pV,rev}$ sowie die Entropieänderung ΔS_{rev} .
 - Skizzieren Sie die Zustandsänderung in einem pV -Diagramm.

Fragen

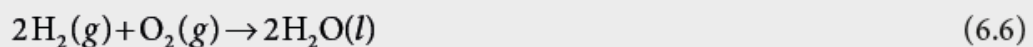
3. Eine Carnot'sche Wärmepumpe nimmt bei 0 °C eine Wärmemenge q_{low} auf, transportiert diese („pumpt“) mithilfe einer Arbeit w_{rev} auf ein höheres Temperaturniveau (25 °C) und gibt dort eine Wärmemenge q_{high} ab.
 - Wie viel Arbeit w_{rev} benötigt die Maschine, um bei der höheren Temperatur $q_{high} = -500$ kJ abzugeben?
 - Wie groß ist der Wirkungsgrad η der Maschine ($\eta = -w_{rev}/q_{high}$)?



4. Ein Kohlekraftwerk, welches zwischen $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (überhitzter Wasserdampf) und $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Kondensator) arbeitet und 80% des theoretisch möglichen (reversiblen) Wirkungsgrades besitzt, gibt pro Sekunde eine elektrische Arbeit von 50 MJ ab. Erstellen Sie die Energiebilanz dieses Kraftwerks:
- Wie groß ist die pro Sekunde aufgenommene Wärme q_{high} ?
 - Wie groß ist die pro Sekunde abgegebene Abwärme q_{low} ?

Reaktionsenergie und Reaktionsenthalpie

Betrachten wir beispielsweise die Knallgasreaktion:



bei der 3 mol gasförmiger Stoffe zu 2 mol Flüssigkeit umgesetzt werden, deren Volumen relativ zum Gasvolumen vernachlässigbar ist. Hier ist:

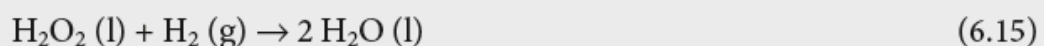
Hess'scher Satz für Phasenumwandlungsenthalpien

Die Umwandlung von festem zu flüssigem Wasser bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ benötigt 6 kJ/mol. Die Umwandlung dieses flüssigen Wassers bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu Wasserdampf (verdunsten) benötigt 45 kJ/mol. Die direkte Verdunstung des festen Wassers benötigt nach dem Hess'schen Satz:

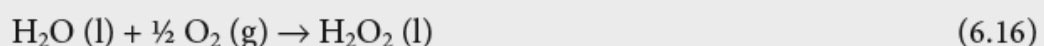
Fragen

5. Die isobaren Bildungsreaktion von 1 g flüssigem Wasserstoffperoxid aus den gasförmigen Elementen ist mit einer Reaktionswärme $q(\text{I}) = -5,59\text{ kJ}$ verbunden. Die isobare Bildungsreaktion von 1 g flüssigem Wasser aus den Elementen ist mit einer Reaktionswärme $q(\text{II}) = -15,83\text{ kJ}$ verbunden. Ermitteln Sie aus diesen Daten

- die Reaktionswärme q_1 der Reaktion:



- die Reaktionswärme q_2 der Reaktion:



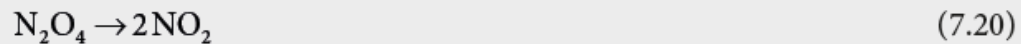
Berechnung einer Reaktionsenthalpie (exotherme Reaktion)

Bei der Verbrennung von 1 mol Propan entstehen 3 mol Kohlendioxid und 4 mol Wasser; die entsprechenden molaren Bildungsenthalpien müssen mit diesen stöchiometrischen Umsatzzahlen multipliziert werden.



Berechnung einer Reaktionsenthalpie (endotherme Reaktion)

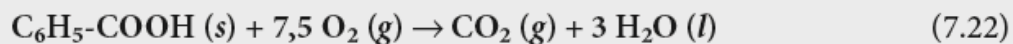
Wir betrachten eine weitere Reaktion hinsichtlich ihrer Enthalpie, die Dissoziation von Distickstofftetroxid:



Wie viel Wärme wird bei diesem Prozess frei oder benötigt?

Fragen

6. Bei der isobaren Verbrennung von Benzoesäure zu Kohlendioxid und flüssigem Wasser wird bei 25 °C pro Formelumsatz:



eine Wärme von 3224 kJ frei.

- Berechnen Sie die molare Bildungsenthalpie $\Delta_{\text{form}}H$ von Benzoesäure.
 - Berechnen Sie die spezifische Verbrennungswärme q_{sp} von Benzoesäure.
7. Hydrazin ist eine gasförmige Verbindung der Summenformel N_2H_4 (mit N-N-Einfachbindung).
- Schätzen Sie die molare Bildungsenthalpie $\Delta_{\text{form}}H$ von Hydrazin aus Bindungsenthalpien ab.
 - Skizzieren Sie ein Enthalpiediagramm.

Verdampfungsentropie von Wasser

Um 1 mol Wasser bei 100 °C zu verdampfen, müssen 40,7 kJ Wärme zugeführt werden. Die Temperatur ist bei diesem Prozess konstant, und wir können die einfache Clausius'sche Formel für die Berechnung der Verdampfungsentropie verwenden:

Fragen

8. 100 g Quecksilber werden bei Standarddruck bis zum Sieden erhitzt und bei der Siedetemperatur verdampft. Berechnen Sie für den Verdampfungsprozess die Änderungen
- der Enthalpie $\Delta_{\text{vap}}H$ und
 - der Entropie $\Delta_{\text{vap}}S$.



Ermittlung der Reaktionsentropie

Wir wollen die Dissoziation von N_2O_4 zu 2NO_2 (ein endothermer Prozess) hinsichtlich der Entropieänderung diskutieren: Die Produkte besitzen eine höhere Entropie als die Reaktanten (Edukte), der Prozess ist also nicht nur endotherm (Enthalpiezunahme), sondern auch endotrop (Entropiezunahme). $\Delta_{rxn}S$ ist positiv; in

Wir wollen eine weitere Reaktion thermodynamisch diskutieren. Die Knallgasreaktion:



ist – energetisch betrachtet – eine exotherme Reaktion. Die Enthalpie nimmt während der Reaktion ab (exotherm: $\Delta_{rxn}H^\circ < 0$).

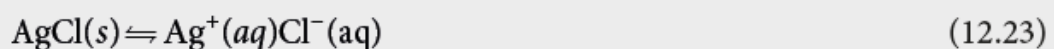
Wir betrachten den Prozess aus der Entropieperspektive: Wir starten mit zwei Gasen (zwei entropiereichen Spezies) als Reaktanten und erhalten 2 mol Flüssigkeit als Produkt (mit relativ geringer Entropie). Die Reaktion verläuft also unter Entropieverringernung – ein exotroper Prozess.

Anwendung der Maxwell'schen Beziehungen

Wir wollen die Druckabhängigkeit der Entropie bei konstanter Temperatur ermitteln. Aus \circ Tab. 11.2 entnehmen wir eine passende Gleichung und kombinieren sie

Löslichkeitsprodukt – Gleichgewichtskonstante einer Dissoziationsreaktion

Die Dissoziation eines schwerlöslichen Salzes in Wasser ist eine typische Gleichgewichtsreaktion. Silberchlorid löst sich in Wasser gemäß:



Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante ist wie folgt zu formulieren:

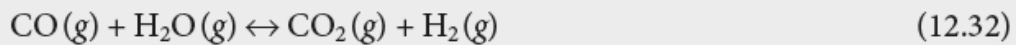
Standardtrieb und Gleichgewichtskonstante

Für den Zerfall von Distickstofftetroxid errechnet sich ein Standardtrieb $\Delta_{rxn}G^\circ$ von +5 kJ/mol. Wir haben hier den Fall einer endergonischen Gesamtreaktion: Die reinen Produkte (2NO_2) sind weniger stabil als die reinen Reaktanten (N_2O_4). Das Gleichgewicht liegt auf der linken Seite. Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante nutzen wir die eben abgeleitete Gleichung:

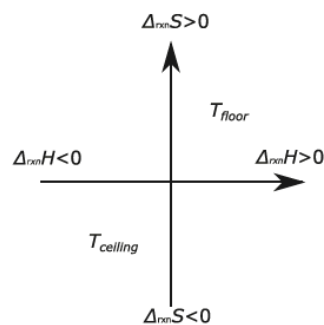


Fragen

9. Diskutieren Sie die „Wassergas-Shift-Reaktion“:

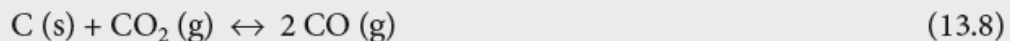


- Ist die Reaktion zum Kohlendioxid bei 25 °C endotherm oder exotherm?
- Ist die Reaktion zum Kohlendioxid bei 25 °C endergonisch oder exergonisch?

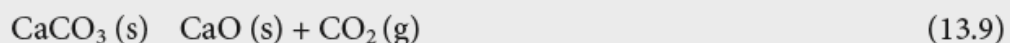


Fragen

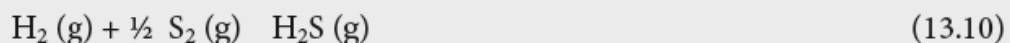
10. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_{GG} für das Boudouard-Gleichgewicht bei 500 °C und bei 900 °C (Ulich'sche Näherung):



11. Ab welcher Temperatur $T_{zerr.}$ beginnt sich Calciumcarbonat (CaCO_3) zu zersetzen ($p = 1 \text{ bar}$)? Verwenden Sie zur Rechnung die Daten für 25 °C (Ulich'sche Näherung)?



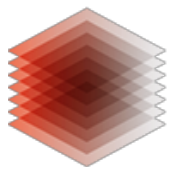
12. Die Bildungsreaktion von Schwefelwasserstoff:



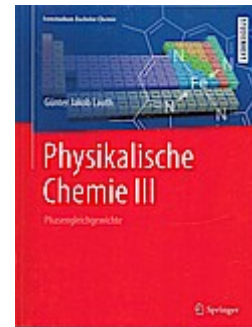
verläuft exotherm ($\Delta_{rxn}H = -89 \text{ kJ/mol}$) und besitzt bei 900 °C eine Gleichgewichtskonstante von $28.26 \text{ bar}^{-1/2}$. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_{eq} bei 1000 °C

Verschiebung eines Gleichgewichts

Der Zerfall von N_2O_4 ist endotherm, die Enthalpie H nimmt bei dieser Reaktion zu – Wärme wird verbraucht. Diese Reaktion ist auch endochor – das Volumen V nimmt bei dieser Reaktion zu – ($\Delta_{rxn}V^\circ > 0$).



TIB AV-PORTAL



Physikalische Chemie III

Phasengleichgewichte

- 2 Wie beschreiben wir Zweiphasengebiete im Zustandsdiagramm?
- 3 Wie wohl fühlt sich eine Komponente in einer Phase?
- 4 Wie gut vertragen sich die Komponenten A und B?
- 5 Wie verändert sich eine Mischung A/B bei Zugabe von A?
- 6 Die Phasen sind paritätisch mit Komponenten besetzt.
- 7 Bei welcher Temperatur siedet bzw. gefriert eine Lösung?
- 8 Das Lösemittel wandert freiwillig in die konzentriertere Lösung.
- 9 Zustandsdiagramme eines idealen Zweikomponentensystems
- 10 Wie liest man Siedediagramme?
- 11 Heterogenes Gemenge oder homogene Mischung?
- 12 Liquiduslinie und Soliduslinie sind homogen fallend.
- 13 Was passiert an den invarianten Punkten im Phasendiagramm?
- 14 Wie liest man das Gibbs'sche Dreiecksdiagramm?



Thermodynamische und kinetische Bedingung für Phasengleichgewicht

Berechnung der Schmelzdruckkurve von Wasser nach Clapeyron

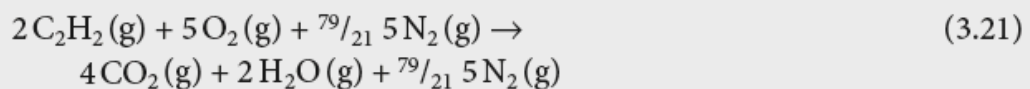
Wasser besitzt bei 273 K eine molare Schmelzenthalpie von 6000 J/mol; das Volumen verringert sich beim Schmelzen um 1,6 mL/mol. Damit errechnet sich die Steigung der Schmelzdruckkurve zu:

Berechnung des Dampfdrucks mit der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung

Mithilfe der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung können wir den Druck in einem Gasfeuerzeug ausrechnen; dieser entspricht dem Dampfdruck von flüssigem Butan bei 25 °C. Aus der Literatur entnehmen wir die Verdampfungsenthalpie von Butan (22.400 J/mol) und den Siedepunkt von Butan bei einem Druck von 1 bar (273,5 K). Wir setzen diese Werte in die integrierte Clausius-Clapeyron'sche Gleichung ein und erhalten für 298 K einen Dampfdruck von:

Fragen

1. Acetylen (C_2H_2) wird bei 1 bar stöchiometrisch mit Luft (21 % O_2 , 79 % N_2) verbrannt.



- Wie viel Wärme q_p wird bei der Reaktion frei (Ulich'sche Näherung, d. h., die Daten aus der Tabelle können auch bei 100 °C verwendet werden)?
- Bei welcher Temperatur T_{dew} des Abgases kondensiert das darin enthaltene Wasser? Benutzen Sie zur Ermittlung des Dampfdruckes p^* von Wasser bei der Temperatur T die Antoine-Gleichung:

$$\log\left(\frac{p^*}{Torr}\right) = A - \frac{B}{C+T} \quad (3.22)$$



Fragen

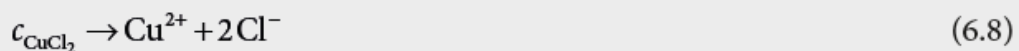
2. 1 L Benzol und 1 L Toluol werden bei 25 °C zusammengeschüttet und gemischt (ideale Mischung).
- Skizzieren Sie das Siedediagramm des Systems bei 1,013 bar (1 atm).
 - Kennzeichnen Sie folgende drei Aussagen als richtig oder falsch:
 - „Die Enthalpie H der Mischung ist größer als die Summe der Enthalpien der reinen Komponenten.“
 - „Die Entropie S der Mischung ist größer als die Summe der Enthalpien der reinen Komponenten.“
 - „Die freie Enthalpie G der Mischung ist größer als die Summe der Enthalpien der reinen Komponenten.“

Beschreibung einer Lösung aus 1 mmol Kupferchlorid und 1 L Wasser

Die Lösung besitzt eine Stoffmengenkonzentration von:

$$c_{\text{CuCl}_2} = \frac{1 \text{ mmol}}{1 \text{ L}} = 1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \quad (6.7)$$

Kupferchlorid dissoziiert vollständig ($\alpha = 1$) in Ionen:



Sauerstoffgehalt von Wasser, welches mit Luft im Gleichgewicht steht

Von größter Bedeutung in der Natur ist die Löslichkeit des Sauerstoffs im Wasser. Mit der Henry'schen Beziehung können wir das Sauerstoffvolumen berechnen, das bei 23 °C in Wasser im Gleichgewicht mit Luft gelöst ist. Mit $K_H = 4,58 \cdot 10^9 \text{ Pa}$ und einem Sauerstoffpartialdruck in der Luft von 0,21 bar errechnet sich:

Fragen

3. In einem Behälter befinden sich bei Standardbedingungen 5 L Luft und 5 L Wasser, die miteinander im Gleichgewicht stehen.
- Berechnen Sie die Stoffmenge von O_2 (n_{O_2}) in der flüssigen Phase.



Fragen

4. Aus gesättigter wässriger Lösung wird Iod durch Schwefelkohlenstoff (CS_2) bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ extrahiert. Berechnen Sie die restliche Iodkonzentration in 1 L Raffinat nach zehnmaliger Extraktion mit jeweils 5 mL frischem CS_2 .

Gefrierpunktserniedrigung einer wässrigen Lösung

Wir können den Gefrierpunkt von Wasser senken, wenn wir darin Substanzen auflösen. Wir lösen 1,7 L Glykol (ein bekanntes Frostschutzmittel) in 3,3 L Wasser und erhalten eine Lösung mit der Molalität:

Herstellung einer physiologischen Kochsalzlösung

Der osmotische Druck des Blutplasmas entspricht dem einer 0,9%igen Kochsalzlösung:

σ

Fragen

5. 200 g Glucose (Traubenzucker, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) werden in 2 L (2 kg) Wasser gelöst. Die Lösung hat ein Volumen von 2,1 L. Glucose dissoziiert in Wasser nicht.
- Berechnen Sie den Gefrierpunkt T_{fus} und den Siedepunkt T_{vap} der Lösung
 - Berechnen Sie den osmotischen Druck Π der Lösung bei $25\text{ }^\circ\text{C}$.
 - Welche Zusammensetzung hat eine Kochsalzlösung (Natriumchlorid, NaCl), die zu dieser Zuckerlösung isotonisch ist.

Bei der Diskussion von Phasendiagrammen empfiehlt sich folgendes Vorgehen:

- Wie ist die *Dimensionierung* des Diagramms?
(Welche Größe ist konstant? Siede-, Dampfdruck- oder Gleichgewichtsdia-
gramm?
In welcher Einheit ist die Zusammensetzung angegeben (Mol-%, Massen-%, ...?)
- Wo liegen die *homogenen Bereiche* im Diagramm?
(Lage der Binodalen; Bezeichnung der Binodalen; Lage der Konoden)
- Wo liegen die *invarianten Punkte* im Diagramm?
(Eutektika, Peritektika, ... Wie lautet die eutektische/peritektische Reaktion?)



Berechnung des Siedediagramms eines idealen Zweikomponentensystems

Wir wollen ausrechnen, welche Mischung IBA/IPA bei Standarddruck (1 bar) genau bei 373 K siedet.

Eine Mischung siedet dann, wenn der Druck über der Flüssigkeit – also die Summe der Dampfdrücke – gleich dem Außendruck ist:

$$p^{\circ} = p_{IBA}^*(T)x_{IBA} + p_{IPA}^*(T)(1-x_{IBA}) \quad (10.1)$$

Bei 373 K beträgt der Dampfdruck des reines IPA 1,89 bar und der Dampfdruck des reinen IBA 0,75 bar:

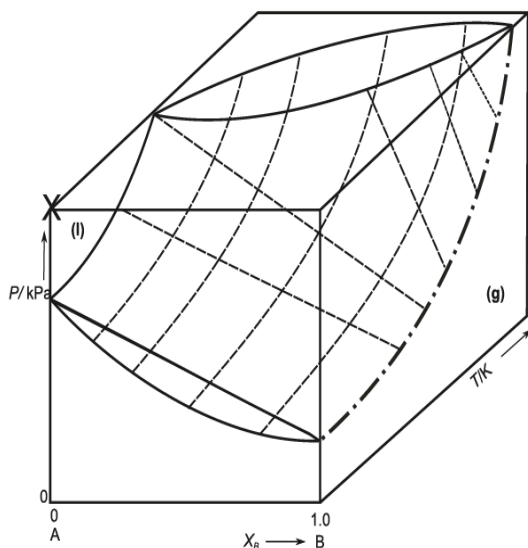


Abb. 9.1 pTx-Diagramm einer idealen Mischung

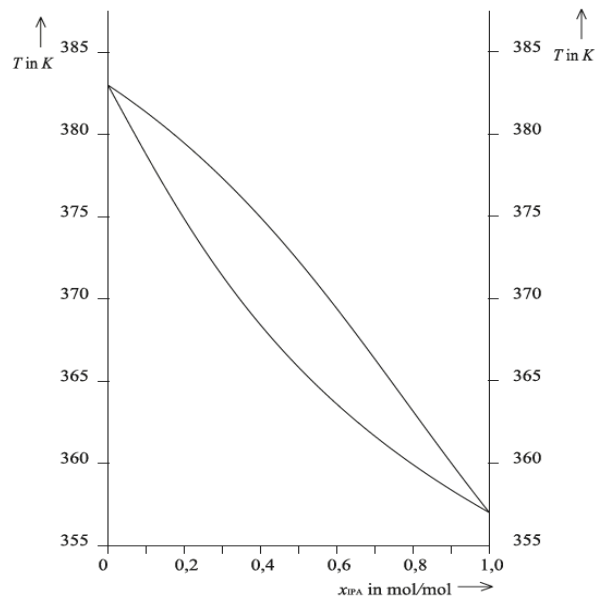


Abb. 10.1 Siedediagramm des Systems IBA/IPA bei p°

Diskussion des Siedeverhaltens einer Mischung anhand eines Phasendiagramms (Bsp. © Abb. 10.1)

Wie siedet eine flüssige 50:50-Mischung aus Isopropanol (IPA) und Isobutanol (IBA)?

Anwendung des Hebelgesetzes in einem Phasendiagramm (Bsp. © Abb. 10.1)

Wir stellen eine Mischung aus 65 Mol.-% IPA und 35 Mol.-% IBA her und bringen diese Mischung auf 365 K.



Mischungslücke im Phasendiagramm (► Atkins, Abb. 5-41)

Hexan und Nitrobenzol bilden ein Zweikomponentensystem mit oberer kritischer Mischungstemperatur.

Fragen

6. Toluol ($C_6H_5CH_3$) und Wasser (H_2O) sind in flüssiger Phase nicht mischbar. In ein evakuiertes Gefäß (Volumen: 100 L) werden 10 kg Toluol und 10 kg Wasser gegeben. Dieses System wird auf 70 °C erwärmt.

Geben Sie die Zusammensetzung aller Phasen in diesem System an.

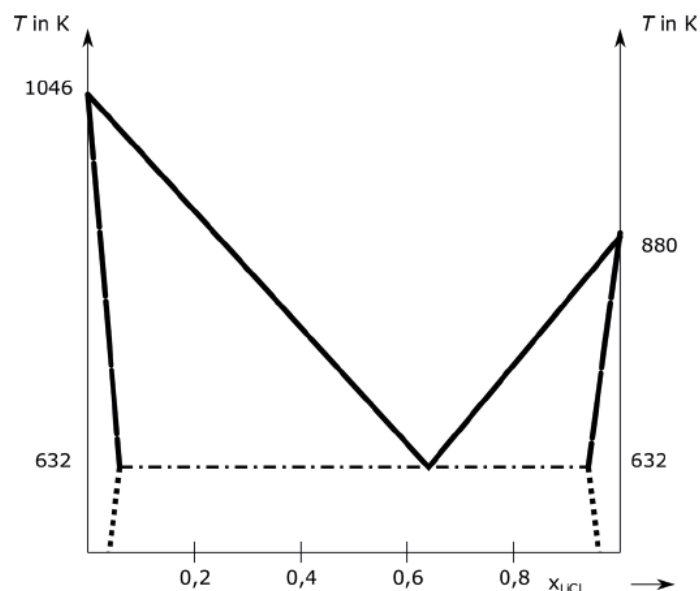


Abb. 13.1 Phasendiagramm Lithiumchlorid/Kaliumchlorid mit Eutektikum

Fragen

7. Gegeben ist das Schmelzdiagramm des Systems Lithiumchlorid/Kaliumchlorid (© Abb. 13.1).
- Eine Schmelze mit 40 Mol-% LiCl- und 60 Mol-% KCl-Gehalt wird abgekühlt und beginnt zu erstarren. Welche Zusammensetzung hat der auskristallisierende Feststoff?
 - Eine feste Mischung mit 40 Mol-% LiCl- und 60 Mol-% KCl-Gehalt wird erwärmt und beginnt zu schmelzen. Welche Zusammensetzung hat die Schmelze?

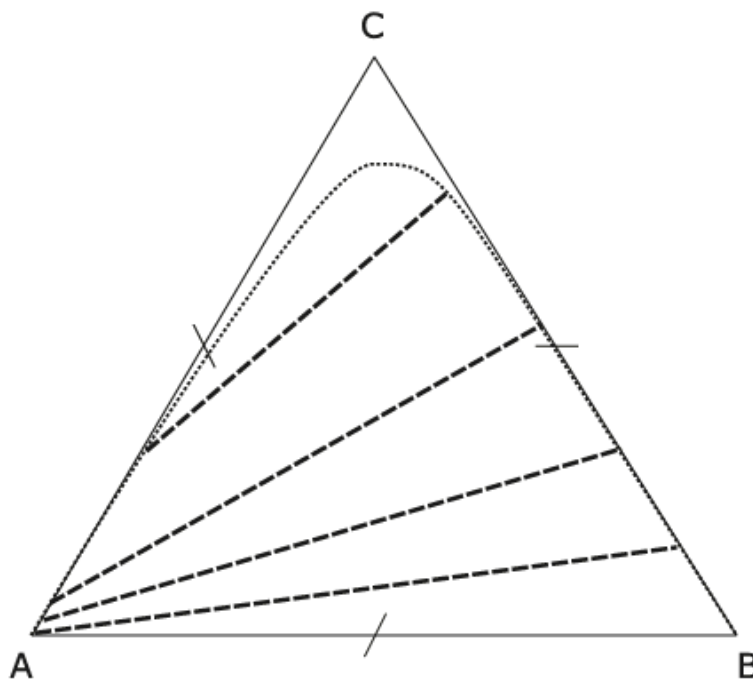


Abb. 14.2 Gibbs'sches Dreiecksdiagramm mit Binodale und Konoden

Diskussion einer Dreikomponentenmischung im Gibbs'schen Dreiecks-Diagramm (© Abb. 14.2)

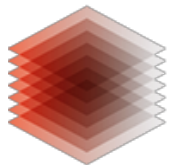
Wir geben gleiche Teile Wasser und Toluol zusammen und erhalten ein heterogenes Gemenge (I). Wenn wir zu diesem Gemenge ein bisschen Essigsäure zugeben, kommen wir zum Zustand II – ebenfalls ein heterogenes Gemenge. Wenn wir ermitteln wollen, aus welchen Phasen das Gemenge besteht, müssen wir die Konode befragen: Die Konode schneidet an zwei Punkten die Binode. Das Gemenge besteht aus einer organischen Phase und einer wässrigen Phase, die nebeneinander vorliegen. Es gilt das Hebelgesetz: Das Mengenverhältnis ist genauso groß wie das Verhältnis des linken Hebelarms zum rechten Hebelarm.

Wenn wir weiter Essigsäure zugeben, kommen wir zum Zustand III, hier wird das System wieder homogen – wir haben eine Art kritischen Punkt erreicht.

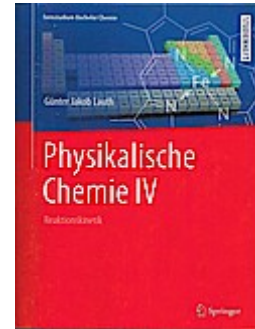
Das Gibbs'sche Dreiecksdiagramm kann als Grundlage zur Auslegung von Extraktionen dienen.

Fragen

- Die Abbildung zeigt das Gibbs'sche Dreiecksdiagramm des Systems Toluol/Wasser/Essigsäure (© Abb. 14.2).
 - 7 Teile Wasser, 2 Teile Essigsäure und 11 Teile Toluol werden gemischt.
 - Ermitteln Sie Masse und Zusammensetzung der „wässrigen“ und „organischen“ Phase (Skizze im Diagramm).



TIB AV-PORTAL



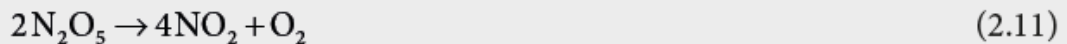
Physikalische Chemie IV

Reaktionskinetik

- 2 Wie beeinflusst die Konzentration der Reaktanten die Reaktionsgeschwindigkeit?
- 3 Ist die Reaktionsgeschwindigkeit oder die Halbwertszeit konstant?
- 4 Warum wird die Halbwertszeit immer länger?
- 5 Wie beeinflusst die Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit? . . .
- 6 Der Übergangszustand bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit . .
- 7 Bei Elementarreaktionen sind Molekularität und Ordnung gleich . .
- 8 Im Gleichgewicht sind Hin- und Rückreaktion gleich schnell
- 9 Der langsamste Teilschritt ist geschwindigkeitsbestimmend
- 10 Der schnellste Teilschritt ist geschwindigkeitsbestimmend

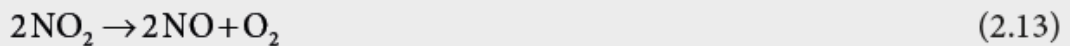


Bei der Untersuchung des Zerfalls von Distickstoffpentoxid in Stickstoffdioxid und Sauerstoff:



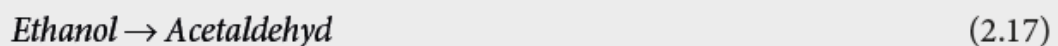
wurde festgestellt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Konzentration des Reaktanten ist: Wenn wir die N_2O_5 -Konzentration verdoppeln, verdoppelt sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Wenn wir die Konzentration von N_2O_5 halbieren, halbiert sich die Reaktionsgeschwindigkeit:

Für den Zerfall von Stickstoffdioxid in Stickstoffmonoxid und Sauerstoff wurde experimentell festgestellt, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit sehr viel stärker als proportional ändert, wenn wir die Konzentration ändern:



Tatsächlich führt eine Verdoppelung der NO_2 -Konzentration zu einer Vervierfachung der Geschwindigkeit; bei einer Verdreifachung der NO_2 -Konzentration verneunfacht sich die Reaktionsgeschwindigkeit. Wir haben einen quadratischen Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration:

Die enzymatische Zersetzung von Ethanol im Blut:



hat eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit. Egal wie hoch die Konzentration von Ethanol ist – die Reaktionsgeschwindigkeit ist immer dieselbe:

Fragen

1. In der folgenden Tabelle (© Tab. 2.1) sind die Anfangsgeschwindigkeiten r_0 der Reaktion:



für eine Temperatur von 298 K angegeben:

Das Geschwindigkeitsgesetz dieser Reaktion lautet:

$$r = k \cdot [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b \quad (2.19)$$

Ermitteln Sie die Reaktionsordnungen a und b und die Geschwindigkeitskonstante k .



$c_{A,0} / \text{mol/L}$	$c_{B,0} / \text{mol/L}$	$r_0 / \text{mol} / (\text{L} \times \text{s})$
0.30	0.30	0.12
0.60	0.60	0.24
0.90	0.30	0.36
0.30	0.90	0.12

Halbwertszeit bei einer Reaktion Nullter Ordnung

Wir betrachten den Abbau von Alkohol im Blut – eine Reaktion nullter Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante $k_0 = 0,1 \frac{\text{‰}}{\text{h}}$.

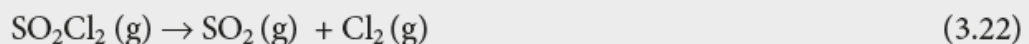
C14-Methode als Beispiel für eine Reaktion erster Ordnung

Der radioaktive Zerfall ist ein weiteres Beispiel für eine Reaktion erster Ordnung. Das Kohlenstoff-Isotop $^{14}_6\text{C}$ zerfällt gemäß:



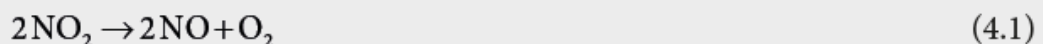
Fragen

2. Sulfurylchlorid zersetzt sich bei höheren Temperaturen in Schwefeldioxid und Chlor. Die Reaktion besitzt eine konstante Halbwertszeit:



Berechnen Sie die Zusammensetzung der Gasmischung nach 5 Stunden, wenn die Reaktion isochor bei 500 °C durchgeführt wird und von reinem Sulfurylchlorid mit einem Ausgangsdruck von $p^\circ = 1 \text{ bar}$ ausgegangen wird.

Die Kinetik des Zerfalls von Stickstoffdioxid:



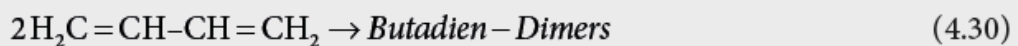
wurde experimentell untersucht. Die Konzentrationen des NO_2 nimmt während der Reaktion in der Art und Weise ab, dass die Halbwertszeit immer länger wird. Wenn die Konzentration auf die Hälfte absinkt, geht die Geschwindigkeit auf ein Viertel zurück. Wenn die Konzentration auf ein Drittel absinkt, geht die Geschwindigkeit auf ein Neuntel zurück.



Fragen

3. Bei einer Reaktion werden die Anfangskonzentrationen aller Edukte verdoppelt.
- Wie ändern sich die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit und die Anfangshalbwertszeit der Reaktion, wenn die Reaktion nach einer Kinetik erster Ordnung verläuft?
 - Wie ändern sich die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit und die Anfangshalbwertszeit der Reaktion, wenn die Reaktion nach einer Kinetik zweiter Ordnung verläuft?

4. Butadien kann dimerisieren:



Bei 305 °C liegt zunächst reines Butadien mit einer Konzentration von 0,05 mol/L vor. Berechnen Sie

- den Butadien-Umsatz nach 30 Minuten
 - die Anfangshalbwertszeit $t_{1/2}$ der Reaktion
 - die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit r°
5. Ameisensäureethylester kann mit Lauge zu Ethanol und Formiat verseift werden:



- In einer Lösung von 1 l Gesamtvolumen befinden sich 1 mol NaOH und 1 mol Ester.
Nach welcher Zeit t sind 75 % des Esters verseift?
- Die Konzentration der Natronlauge wird bei sonst gleichen Bedingungen verdoppelt.
Nach welcher Zeit t' sind 75 % Esterumsatz erreicht?

Ermittlung der Aktivierungsenergie nach Arrhenius

Der Zerfall von Ethylamin:



erfolgt nach einer Kinetik erster Ordnung. Die Reaktion wurde bei verschiedenen Temperaturen untersucht und dann wurden die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten gegen die Kehrwerte der Temperaturen in der Arrhenius-Auftragung aufgetragen (© Tab. 5.1).

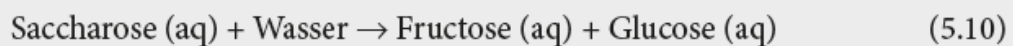


Tab. 5.1 Kinetik des Ethylamin-Zerfalls bei verschiedenen Temperaturen

T	k_1	$\frac{1}{T}$	$\ln\{k\}$
500 °C	$0,0978 \frac{1}{s}$	$0,00129 \frac{1}{K}$	-2,32
520 °C	$0,1928 \frac{1}{s}$	$0,00126 \frac{1}{K}$	-1,65
540 °C	$0,3770 \frac{1}{s}$	$0,00123 \frac{1}{K}$	-0,98

Fragen

6. Die „Rohrzuckerinversion“:



verläuft nach einer Kinetik erster Ordnung und besitzt bei 30 °C eine Halbwertszeit von 10 min. Bei 50 °C verringert sich die Halbwertszeit auf 2,9 min.

Berechnen Sie die Aktivierungsenergie E_A der Reaktion..

Anwendung der Eyring-Theorie auf Ionenreaktionen

Eine zweifach positiv geladene Kobaltkomplexion soll mit dem einfach negativen Hydroxidion reagieren. Wir haben die Wahl zwischen mehreren Lösemitteln unterschiedlicher Polarität. Wir wissen zwar nicht viel über die Eigenschaften des Übergangszustands, aber wir wissen sicher, dass er einfach positiv geladen ist. Ein po-

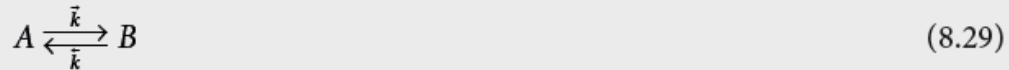
Tab. 8.1 Kinetische und thermodynamische Daten der Iodwasserstoff-Synthesereaktion nach Bodenstein

T	\bar{k}	\bar{k}	K_{eq}
500 K	$2,1 \cdot 10^{-10} \frac{m^3}{mols}$	$1,7 \cdot 10^{-12} \frac{m^3}{mols}$	129
600 K	$2,1 \cdot 10^{-7} \frac{m^3}{mols}$	$2,8 \cdot 10^{-9} \frac{m^3}{mols}$	78
700 K	$3,0 \cdot 10^{-5} \frac{m^3}{mols}$	$5,5 \cdot 10^{-7} \frac{m^3}{mols}$	55



Fragen

7. Gegeben ist eine Gleichgewichtsreaktion:



$$\bar{k}(298 \text{ K}) = 3,7 \frac{1}{\text{h}}; \overrightarrow{E}_A = 9,86 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \bar{k}(298 \text{ K}) = 2,7 \frac{1}{\text{h}}; \overleftarrow{E}_A = 19,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}};$$

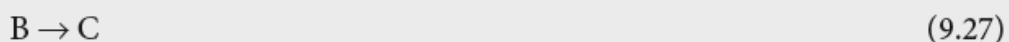
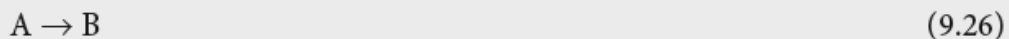
- Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstanten \bar{k}' und \bar{k}'' bei 398 K
- Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstanten K_{eq} bei 298 K und 398 K.

8. Die Dehydratisierung von -Hydroxy-Buttersäure zu -Butyrolacton verläuft in beiden Richtungen als Reaktion erster Ordnung:



Die Anfangskonzentration der Buttersäure beträgt 1 mol/L.

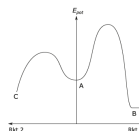
- Berechnen Sie die Zeit t , nach der sich die Konzentration der -Hydroxy-Buttersäure auf 0,5 mol/L halbiert hat.
 - Berechnen Sie den maximal möglichen Umsatz dieser Gleichgewichtsreaktion.
9. Bei einem industriellen Prozess (Reaktor: diskontinuierlich betriebener Rührkessel) entsteht aus der Substanz A (Ausgangskonzentration: 1 mol/L) das Wertprodukt B , welches selbst wieder zu dem (wertlosen) Produkt C weiterreagiert:

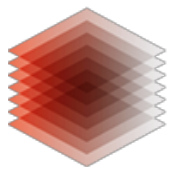


- Skizzieren Sie den Konzentrationsverlauf $c = f(t)$ aller Reaktanden mit der Zeit.
- Zu welchem Zeitpunkt t muss die Reaktion abgebrochen werden, damit die Konzentration von B ein Maximum aufweist?
Berechnen Sie die zu dieser Zeit vorliegende Konzentration c_B .

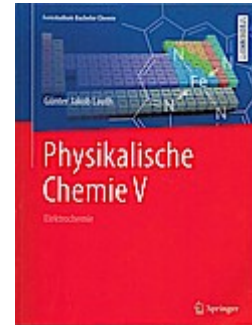
10. Eine Konkurrenzreaktion besitzt ein Reaktionsprofil wie in \odot Abb. 10.2.

- Unter welchen Bedingungen entsteht aus dem Ausgangsstoff das Produkt B ?
- Unter welchen Bedingungen entsteht aus dem Ausgangsstoff das Produkt C ?





TIB AV-PORTAL



Physikalische Chemie V

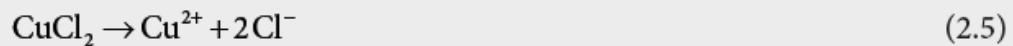
Elektrochemie

- 2 Wie leiten Metalle und Elektrolyte den elektrischen Strom?
- 3 Wie stark wird ein Ion in einem Elektrolyt abgeschirmt?
- 4 Wie gut leiten Elektrolyte den Strom?
- 5 Wie schnell bewegen sich Ionen im elektrischen Feld?
- 6 Was passiert mit den Ionen an den Elektroden?
- 7 Wie groß ist der Potentialsprung an der Phasengrenze?
- 8 Die Kathode ist freiwillig positiv
- 9 Wie groß ist der Potentialsprung zwischen zwei Elektrolyten?
- 10 Eine endergonische Reaktion wird elektrochemisch erzwungen



Elektrochemische Wertigkeit und van't Hoff'scher Faktor von Kupferchlorid

Kupferchlorid dissoziiert vollständig ($\alpha = 1$) in Kupferionen und Chloridionen:



Ionenstärke einer 0,001 molaren Kupferchloridlösung

In einer 0,001 molaren Kupferchloridlösung sind folgende Ionen vorhanden

- Kupferionen mit einer Einwaagekonzentration und Ladungszahl von:

$$c_{\text{Cu}^{2+}} = 0,001 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad z_{\text{Cu}^{2+}} = +2 \quad (3.3)$$

- Chloridionen mit einer Einwaagekonzentration und Ladungszahl von:

$$c_{\text{Cl}^{2-}} = 0,002 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad z_{\text{Cl}^{2-}} = -1 \quad (3.4)$$

- Protonen und Hydroxidionen mit einer Konzentration von ca. 10^{-7} mol/L. Diese Konzentration ist so gering, dass wir sie für die nachfolgende Rechnung vernachlässigen.

Aktivitätskoeffizient und Aktivität einer 0,001 molaren Kupferchloridlösung

Prinzipiell lassen sich mit dem Grenzgesetz zwar auch individuelle Aktivitätskoeffizienten (f_+ , f_-) berechnen. Da Anionen und Kationen aber nie alleine auftreten, können wir immer nur sog. mittlere Aktivitätskoeffizienten f_+ messen.

Wir setzen die Ladungszahlen und die Ionenstärke in das Debye-Hückel'sche Grenzgesetz ein.

Fragen

1. Aus 1 g NaCl, 1 g Na_2SO_4 und Wasser werden 1 L Salzlösung hergestellt. NaCl dissoziiert vollständig in Na^+ und Cl^- Ionen; Na_2SO_4 dissoziiert vollständig in Na^+ und SO_4^{2-} Ionen

Berechnen Sie die Konzentration c_{NaCl} und die Aktivität a_{NaCl} der Natriumchloridlösung.

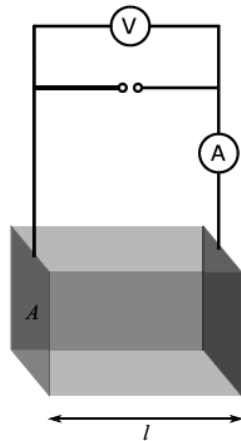


Abb. 4.1 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

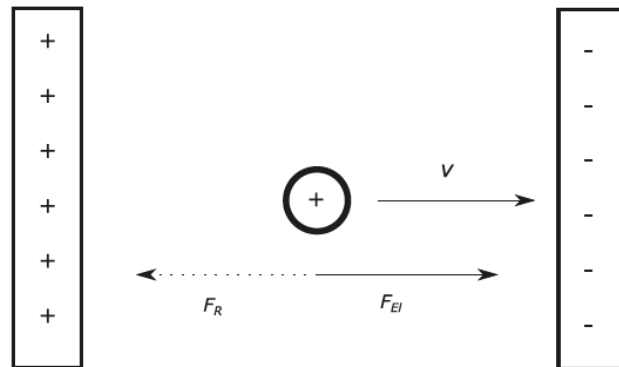


Abb. 5.1 Ion im elektrischen Feld

Ermittlung der spezifischen Leitfähigkeit und der Äquivalentleitfähigkeit eines Elektrolyten

Wenn wir 10 L 0,1 molare Kaliumchloridlösung in den eben beschriebenen Versuchsaufbau geben, steht die Flüssigkeit nur 1 cm hoch im Behälter. Die Elektroden berühren den Elektrolyten über eine Fläche von 0,01 m². Wenn wir eine Spannung von 10 V anlegen, messen wir eine Stromstärke von 0,112 A. Der Widerstand des Mediums ist also:

Überföhrungszahlen

In einer Kaliumchloridlösung befinden sich Kaliumionen und Chloridionen. In sehr verdünnter Lösung bewegen sich die Ionen unabhängig voneinander. Aus Tab. 4.1 entnehmen wir die Grenzleitfähigkeiten der Ionen zu:

$$\lambda_{\text{K}^+} = 73,5 \frac{\text{Scm}^2}{\text{mol}} \quad \lambda_{\text{Cl}^-} = 76,3 \frac{\text{Scm}^2}{\text{mol}} \quad (4.17)$$

Fragen

2. Berechnen Sie die spezifische Leitfähigkeiten κ_E sowie die pH-Werte ($\text{pH} = -\log \{c_{\text{H}^+}\}$) folgender Säurelösungen bei 25 °C:
 - 1 mmol Schwefelsäure (idealer Elektrolyt) in 1 L Wasser.
 - 1 mmol Essigsäure (H₃C-COOH) in 1 L Wasser.
 - In beiden Fällen kann die Wirkung der Ionenwolke vernachlässigt werden.



Driftgeschwindigkeit eines Kaliumions im elektrischen Feld

Im letzten Kapitel haben wir die Leitfähigkeit einer Kaliumchloridlösung berechnet. Bei Anlegen einer Spannung von 10 V und einem Abstand der Elektroden von 1 m fließt durch die Lösung ein Strom von 0,112 A.

Die Feldstärke im Inneren des Elektrolyten können wir mithilfe der einfachen Gleichung eines Plattenkondensators ermitteln:

$$E = \frac{U}{d} = \frac{10\text{V}}{1\text{m}} = 10 \frac{\text{V}}{\text{m}} \quad (5.6)$$

Die Beweglichkeit des Kaliumions berechnen wir aus dessen Leitfähigkeit. Wir verwenden den Tabellenwert der Grenzleitfähigkeit für unendliche Verdünnung:

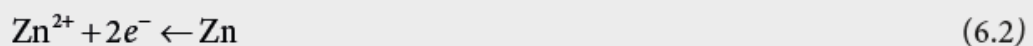
$$u_{\text{K}^+} = \frac{\lambda_{\text{K}^+}}{F} = \frac{0,00735 \frac{\text{Sm}^2}{\text{mol}}}{96485 \frac{\text{As}}{\text{mol}}} = 7,62 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{V} \cdot \text{s}} \quad (5.7)$$

Fragen

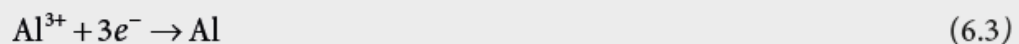
3. Eine verdünnte Lithiumchlorid-Lösung befindet sich in einem elektrischen Feld der Feldstärke 1 V/cm. Berechnen Sie die Driftgeschwindigkeiten v_+ und v_- der Lithium- und der Chloridionen sowie deren Überföhrungszahlen t_+ und t_- .

Anode und Kathode in technischen Zellen

Beim Betrieb einer Zink-Kohle-Batterie löst sich das Zink freiwillig auf:



Zur Herstellung von Aluminium wird flüssige Aluminiumoxidschmelze elektrolysiert:





Elektrolyse und Faraday'sches Gesetz

Wir lassen ein Strom von 1 A einen Tag lang fließen. Dies entspricht einer Stoffmenge an Elektronen von:

$$n = \frac{It}{F} = \frac{1 \text{ A} \cdot 60 \cdot 60 \cdot 24 \text{ s}}{96485 \frac{\text{As}}{\text{mol}}} = 0,9 \text{ mol} \quad (6.5)$$

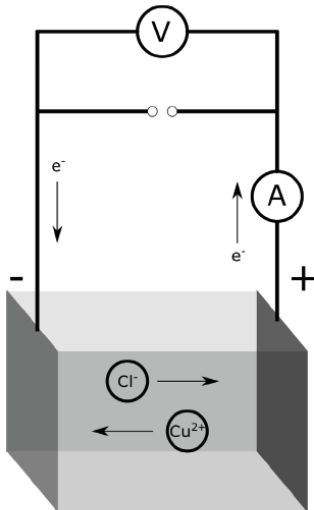
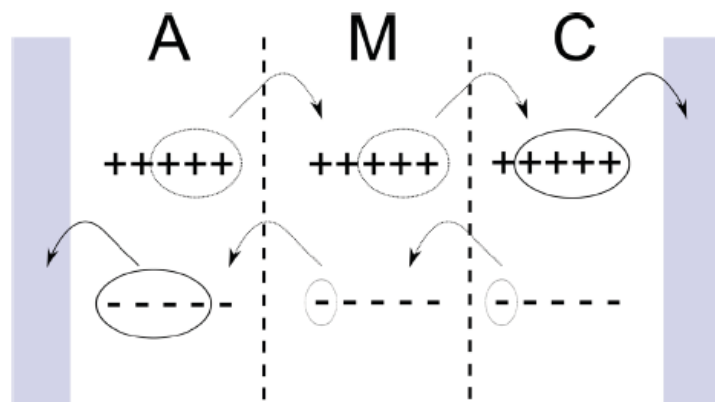


Abb. 6.1 Elektrolyse einer Kupferchloridlösung



Bilanzierung der Elektrolyse von Salzsäure nach Hittorf

Wir leiten 4 mol Elektronen durch die Elektrolysezelle. An der Anode werden 4 mol Chloridionen und an der Kathode 4 mol Protonen entladen.

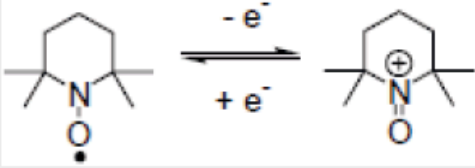
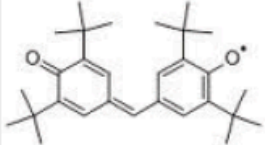
Da das Chloridion nur etwa ein Drittel der Beweglichkeit des Protons hat, wird der Ladungstransport im Elektrolyt zu 75 % von den Protonen bewerkstelligt. Es wan-

Fragen

4. Auf ein Werkstück sollen elektrolytisch 1 g Silber abgeschieden werden. Die dazu verwendete wässrige Silbernitrat(AgNO_3)-Lösung wurde von einem elektrischen Strom der Stärke 25 mA durchflossen. Berechnen Sie die Elektrolysezeit t und die geflossene Ladungsmenge I .



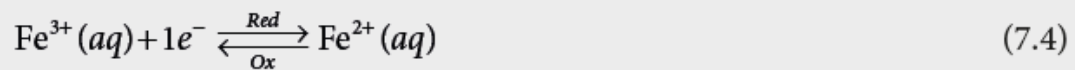
Tab. 7.1 Ausschnitt aus der Spannungsreihe

Oxid. Form / red. Form	Durchtrittsreaktion	E_{redox}^0 (V)
Oxidierter Form ist stark oxidierend		
MnO_4^- , H^+/Mn^{2+} , H_2O	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	+1,51
Cl_2/Cl^-	$Cl_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-(aq)$	+1,36
O_2 , H^+/H_2O	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O(l)$	+1,23; +0,82 bei pH=7
TEMPO-Radikal		≈ 0,95
Ag^+/Ag	$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0,80
O_2 , H_2O/OH^-	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-(aq)$	+0,40; +0,82 bei pH=7
Galvinoxyl-Radikal		≈ 0,28
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Cu(s)$	+0,34
$AgCl/Ag$, Cl^-	$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0,22
Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+}(aq) + 3 e^- \rightarrow Fe(s)$	-0,04
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Pb(s)$	-0,13
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Sn(s)$	-0,14
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Fe(s)$	-0,44
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Zn(s)$	-0,76
H_2O/H_2 , OH^-	$2 H_2O(l) + 2 e^- \rightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0,83; -0,42 bei pH = 7
Al^{3+}/Al	$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \rightarrow Al(s)$	-1,66
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Mg(s)$	-2,36
Li^+/Li	$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3,05
Reduzierter Form ist stark reduzierend		



Die $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxelektrode

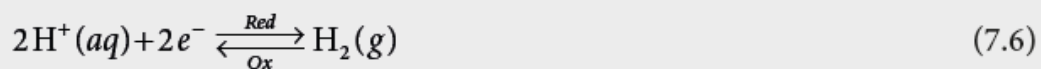
Bei einer Redoxelektrode liegen oxidierte und reduzierte Form des Redoxpaares beide im Elektrolyten vor. Das klassische Beispiel ist die Eisen(II)/Eisen(III)-Elektrode oder die Permanganat/Manganelektrode. Zur Stromableitung benötigen wir zusätzlich einen inerten Elektronenleiter (z. B. Platin oder Graphit). Zur Beschreibung einer Elektrode wird die Durchtrittsreaktion und die Nernst'sche Gleichung benötigt. Für die Eisen(II)/Eisen(III)-Elektrode gilt: Eisen(3+) kann ein Elektron aufnehmen und reduziert werden; in der umgekehrten Reaktion kann Eisen(2+) oxidiert werden:



Wir formulieren und vervollständigen die Nernst'sche Gleichung:

Die Wasserstoffelektrode als Beispiel für eine Nichtmetallelektrode

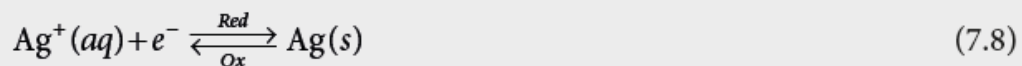
Eine Gaselektrode (oder allgemein eine Nichtmetallelektrode) ist ein Dreiphasensystem. Die drei Phasen sind: Gas, Elektrolyt und Elektronenleiter (zur Ableitung der Elektronen). Wir diskutieren die Wasserstoffelektrode anhand ihrer Durchtrittsreaktion:



Die dazugehörigen Nernst'sche Gleichung lautet:

Die Silberelektrode als ein Beispiel für eine Elektrode 1. Art

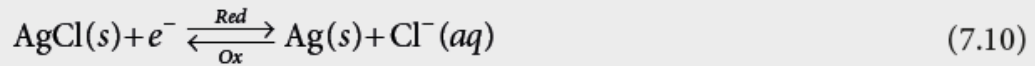
Die einfachsten Elektroden sind die Elektroden 1. Art: Ein Metall taucht in eine entsprechende Metallsalzlösung. Silber in Silbernitratlösung stellt eine Silberelektrode dar. Die Durchtrittsreaktion lautet:





Die Silberchloridelektrode als ein Beispiel für eine Elektrode 2. Art

Bei Elektroden 2. Art sind ein Metall, ein schwerlösliches Salz dieses Metalls und das entsprechende Anion dieses Salzes im Elektrolyten kombiniert. Eine bekannte Elektrode 2. Art ist die (oft als Referenzelektrode genutzte) Silberchloridelektrode, an welcher folgende Durchtrittsreaktion stattfindet:



Die zugehörige Nernstschen Gleichung lautet:

Fragen

5. Eine Sauerstoffelektrode ($\text{pH} = 7$, $p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$) und eine Silberelektrode ($c(\text{Ag}^+) = 10^{-4} \text{ mol/L}$) werden bei 298-K zusammengeschaltet.
- Berechnen Sie die Leerlaufspannung E dieser galvanischen Zelle
 - Welche Elektrode ist die Anode; welche Elektrode ist der +-Pol der Zelle?
 - Welche Redoxreaktion läuft insgesamt ab, wenn Strom durch die Zelle fließt?

Thermodynamik des Daniell-Elements

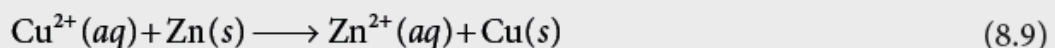
In \circ Tab. 8.1 sind die Leerlaufspannungen eines Daniell-Elements bei 20, 25 und 30 °C aufgelistet.

Tab. 8.1 Leerlaufspannung eines Daniell-Elements

T	E
20°C	1,0990 V
25°C	1,0986 V
30°C	1,0982 V

Leerlaufspannung eines Daniell-Elements

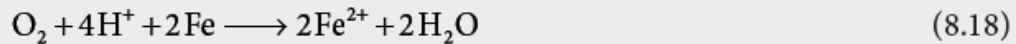
Wir können aus diesen Werten die thermodynamischen Kenngrößen der Daniell-Redoxreaktion berechnen:





Kann Sauerstoff bei pH7 Eisen oxidieren?

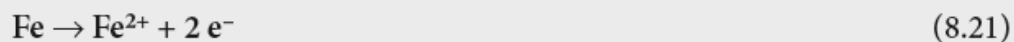
Die Reaktion, die wir diskutieren, lautet:



Wir können uns die gefragte Redoxreaktion zusammengesetzt denken aus einer Eisenelektrode, an der eine anodische Reaktion erfolgt und einer Sauerstoffelektrode, an der eine kathodische Reaktion erfolgt:

Fragen

6. 1 mol Wasserstoff wird in einer ideal arbeitenden Brennstoffzelle (PEMFC) zu flüssigem Wasser umgesetzt
 - Wie viel elektrische Energie w_{el} und wie viel Wärme q werden dabei abgegeben?
 - Berechnen Sie den (idealen) Wirkungsgrad η ($= \Delta G/\Delta H$) dieser Brennstoffzelle.
 - Die Zelle liefert einen Strom von 50 mA; Welches Volumen Wasserstoff V_{H_2} ($p = 1 \text{ bar}$, $T = 300 \text{ K}$) wird an der Anode pro Stunde umgesetzt?
7. Eisen besitzt in sauerstofffreiem Wasser eine Korrosionsstromdichte von 200 nA/cm^2 . Es findet folgende elektrochemische Reaktion bei der Korrosion statt:



Um wie viel μm verringert sich die Schichtdicke eines Eisen-Werkstücks (sog. Korrosionsrate) in einem Jahr?

Fragen

8. Eine semipermeable Zellmembran (durchlässig für Kaliumionen, undurchlässig für alle anderen Ionen, d. h. $t_+ = 1$) trennt zwei Lösungen der Kaliumkonzentrationen 155 mmol/L (Zellinneres) und 4 mmol/L (Zelläußeres)
 - Berechnen Sie das Diffusionspotenzial $\Delta\varphi_{diff}$ zwischen den Lösungen bei $37 \text{ }^\circ\text{C}$.
 - Welche Lösung hat das positivere Potenzial?



Elektrolyse einer Lösung, die Kupferbromid und Nickeliodid enthält

In der Elektrolyselösung befinden sich sowohl Kupferionen als auch Zinkionen, die an der Kathode entladen werden können. Wir vergleichen die möglichen Halbreaktionen mit der Spannungsreihe (© Tab. 10.1): Die Kupferhalbreaktion besitzt

Tab. 10.1 Ausschnitt aus der Spannungsreihe

Durchtrittsreaktion	Standardredoxpotenzial
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \xrightleftharpoons[\text{Ox}]{\text{Red}} 2\text{Br}^-(aq)$	$E^\circ_{\text{Br}^-/\text{Br}_2} = +1,09 \text{ V}$
$\text{I}_2(s) + 2e^- \xrightleftharpoons[\text{Ox}]{\text{Red}} 2\text{I}^-(aq)$	$E^\circ_{\text{I}^-/\text{I}_2} = +0,54 \text{ V}$
$\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^- \xrightleftharpoons[\text{Ox}]{\text{Red}} \text{Cu}(s)$	$E^\circ_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = +0,34 \text{ V}$
$\text{Ni}^{2+}(aq) + 2e^- \xrightleftharpoons[\text{Ox}]{\text{Red}} \text{Ni}(s)$	$E^\circ_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}} = -0,26 \text{ V}$

Fragen

9. Zwei Goldelektroden befinden sich bei $\text{pH} = 7$ in einer Zinkchloridlösung (ZnCl_2 , $c = 1 \text{ mol/L}$) Es fließt ein Strom von 50 mA/cm^2 . Vervollständigen Sie die folgende Tabelle (© Tab. 10.3)

Halbreaktion	Normal-potenzial E°	Elektroden-potenzial E ohne Überspannung	Überspannung $\eta_{\text{ü}}$ (bei 50 mA/cm^2)	Elektroden-potenzial E' mit Überspannung
Sauerstoffbildung			+ 500 mV	
Wasserstoffbildung			-400 mV	
Chlorbildung			+ 100 mV	
Zinkabscheidung			$\pm 0 \text{ mV}$	

Benennen Sie Anode und Kathode,

- wenn keine Überspannungen vorhanden wären.)
- wenn die in der Tabelle genannten Überspannungen auftreten.

Berechnen Sie die Zersetzungsspannung,