

# Übungsaufgaben zur Vorlesung Physikalische Chemie I – Thermodynamik

PD Dr. Patrick Weis, Rebecca Kelting

Blatt 9

WS 2010/11

## Eutektische Gemische:

Betrachtet man das Mischungsverhalten zweier in der flüssigen Phase komplett mischbarer Stoffe in fester Phase, können unterschiedliche Fälle auftreten: Neben der Bildung von Mischkristallen, die eine vollständige Mischbarkeit in der festen Phase voraussetzt, können die Komponenten eine neue Verbindung bilden, begrenzt mischbar sein, sodass eine Mischungslücke entsteht, oder auch komplett unmischbar. In den beiden letzten Fällen entstehen bei einer bestimmten Zusammensetzung sogenannte eutektische Gemische, die aus der flüssigen Phase direkt in eine homogene Mischphase erstarren, d.h. das Eutektikum verhält sich wie ein reiner Stoff. Am eutektischen Punkt besitzt das Gemisch den niedrigsten Schmelzpunkt.

## Chemische Reaktionsgleichgewichte:

Für die thermodynamische Gleichgewichtskonstante  $K$  gilt

$$K = \prod_{i=1}^k (a_i^{v_i})_{eq} = \frac{\prod_{\text{Produkte}} (a_i^{v_i})_{eq}}{\prod_{\text{Edukte}} (a_i^{|v_i|})_{eq}}$$

mit den Aktivitäten  $a_i$  und den stöchiometrischen Koeffizienten  $v_i$ , die für Edukte negativ, für Produkte positiv sind.

Aus der Gleichgewichtskonstanten kann die freie Standardreaktionsenthalpie über das Massenwirkungsgesetz

$$\Delta_R G^0 = -RT \ln K$$

berechnet werden.

Neben der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante gibt es weitere Gleichgewichtskonstanten, die sich auf experimentell leichter zugängliche Größen beziehen. Hierbei wird unterschieden zwischen  $K_p$ ,  $K_x$  und  $K_c$ , die gegeben sind als

$$K_p = \prod_{i=1}^k (p_i)_{eq}^{v_i}, \quad K_x = \prod_{i=1}^k (x_i)_{eq}^{v_i} \quad \text{bzw.} \quad K_c = \prod_{i=1}^k (c_i)_{eq}^{v_i}$$

## Elektrochemie:

Kombiniert man zwei Halbzellen, eine Reduktions- und eine Oxidationsreaktion, zu einer Redoxreaktion, lassen sich verschiedene Größen berechnen. Die Standardzellspannung  $E^\ominus$  ergibt sich aus

$$E^\ominus = E^\ominus_{\text{Red}} - E^\ominus_{\text{Ox}}$$

Für die freie Reaktionsenthalpie gilt dann

$$\Delta_R G^\ominus = -\nu F E^\ominus$$

Liegt eine Halbzelle nicht im Standardzustand vor, berechnet sich die tatsächliche Zellspannung über die Nernst'sche Gleichung

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \quad \text{mit} \quad Q = \prod_{i=1}^k a_i^{v_i}$$

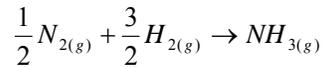
Bitte wenden →

### Aufgabe 48 (Tutorium)

Das Schmelzdiagramm des Systems  $\text{PbCl}_2/\text{NaCl}$  kann durch folgende Informationen charakterisiert werden: Die Schmelztemperaturen von  $\text{PbCl}_2$  bzw.  $\text{NaCl}$  betragen  $501^\circ\text{C}$  bzw.  $801^\circ\text{C}$ , die beiden Stoffe sind im festen Zustand nicht, im flüssigen vollständig mischbar. Der eutektische Punkt liegt bei einem Stoffmengenanteil von 28 %  $\text{NaCl}$  und  $415^\circ\text{C}$ . Fertigen Sie eine Skizze des Schmelzdiagramms an und bestimmen Sie die jeweilige Anzahl der Phasen in den verschiedenen Bereichen.

### Aufgabe 49 (Tutorium)

Betrachtet wird die Ammoniaksynthese

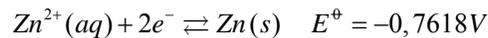


mit  $\Delta_B H^0 = -46,11 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\Delta_B G^0 = -16,45 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei  $p_0 = 1 \text{ bar}$  und  $T = 298 \text{ K}$ .

- Berechnen Sie die thermodynamische Gleichgewichtskonstante  $K$  sowie den Molenbruch des Ammoniaks (die Edukte werden in stöchiometrischen Mengen eingesetzt) bei  $600 \text{ K}$ ,  $800 \text{ K}$  und  $1000 \text{ K}$ .
- Bestimmen Sie daraus die Gleichgewichtskonstante  $K_x$  für Drücke von  $1 \text{ bar}$ ,  $10 \text{ bar}$ ,  $30 \text{ bar}$  und  $100 \text{ bar}$ .

### Aufgabe 50 (Übung)

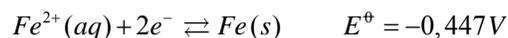
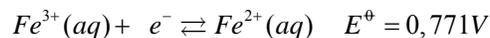
Bei der Reduktion des Permanganat-Ions  $\text{MnO}_4^-$  zu  $\text{Mn}^{2+}$  in einer sauren Lösung ( $a(\text{H}^+) = 1$ ) beträgt das Standardpotential  $E^\ominus +1,51 \text{ V}$ . Die Reduktionsreaktionen und Standardpotentiale für  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Au}^+$  sind gegeben als



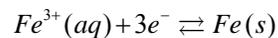
Welches dieser Metalle wird durch das Permanganat-Ion oxidiert werden?

### Aufgabe 51 (Übung)

Ihnen sind die folgenden Reduktionsreaktionen und Standardpotentiale bekannt:



Berechnen Sie daraus  $E^\ominus$  für die Halbzellenreaktion



Bestimmen Sie hierfür zunächst die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G^\ominus$  der drei Reaktionen.

### Aufgabe 52 (Übung)

Betrachten Sie eine elektrochemische Zelle mit folgendem Aufbau:



- Wie lauten die entsprechenden Halbreaktionen?
- Wie groß ist das Standardpotential  $E^\ominus$  für dieses Element?
- Berechnen Sie die EMK der oben genannten Zelle. Nehmen Sie an, dass Sie die Aktivitäten durch die Konzentrationen ersetzen können. Wie groß ist  $K$  und auf welcher Seite liegt das Gleichgewicht?

