

Die folgenden Aufgaben lehnen sich *ausschließlich* an Prüfungsaufgaben vergangener Abschlussprüfungen für Chemielaboranten (Teil 2) an. Die Zahlenwerte, die Stoffsysteme und die Fragestellung weichen jedoch von den Originalfragen ab.

Bedenken Sie, dass die Fragestellungen jedes Jahr neu sind. Eine Prüfungsvorbereitung die nur die Fragen vergangener Jahre berücksichtigt, kann nur unvollständig sein. Eine gute Prüfungsvorbereitung zur Elektrochemie fußt auf 4 Säulen:

1. Inhalte, die im Unterricht (auch Laborunterricht!) in allen Ausbildungsjahren vermittelt wurden
2. Alle relevanten Aufgaben aus dem (auch in der Schule benutzten) „*blauen Buch*“
3. Entsprechende Kapitel aus einem Schulbuch der gymnasialen Oberstufe: Das Lesen rundet die im Unterricht vermittelten Inhalte ab und vervollständigt Sachverhalte, die im Unterricht vielleicht aus zeitlichen Gründen nur tangiert wurden. Mit einem guten Buch erschließen sich dem Leser eine Fülle von Kontexten und Querverbindungen, die auch das Einprägen deutlich erleichtern. Schulbücher erheben den Anspruch von Schülern verstanden zu werden, sie sind für Schüler geschrieben!
4. Prüfungsfragen aus der vergangenen Jahren. Hier kann man prüfen, ob man dem Niveau der Fragen gewachsen ist.

Hilfsmittel: Taschenrechner (nicht programmierbar), beliebiges Tabellenbuch

1. Potenzial von Halbzellen - Rechnen mit der NERNST'schen Gleichung

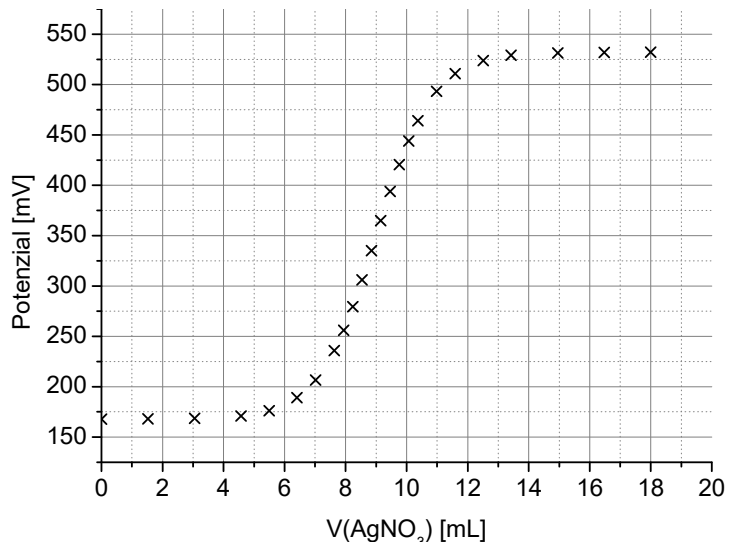
1.1. Eine Silberelektrode taucht in eine Silbernitrat-Lösung mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,023 \text{ mol/L}$. Berechnen Sie das elektrochemische Potenzial der Halbzelle ($\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). (*Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Winter 2005/06*).

1.2 In eine Kochsalzlösung mit $c(\text{NaCl}) = 0,010 \text{ mol/L}$ taucht eine Silberelektrode ein. Zu der Lösung werden 2 Tropfen AgNO_3 -Lösung gegeben. Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration $c(\text{Ag}^+)$. Welches Potenzial besitzt die Halbzelle? (*Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Winter 2005/06*).

2. Potenziometrische Aufgaben – (ohne Säure-Base-Titration und pH)

2.1 Bei der potenziometrischen Bestimmung von 15,0 mL einer unbekanntenen Kochsalzlösung mit einer Silbernitrat-Maßlösung, $c(\text{AgNO}_3) = 0,020 \text{ mol/L}$, erhält man folgende Titrationskurve:

- a) Ermitteln Sie grafisch den Äquivalenzpunkt. Beschreiben Sie die Vorgehensweise auch in schriftlicher Form.
- b) Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration $c(\text{NaCl})$ in der Probe.

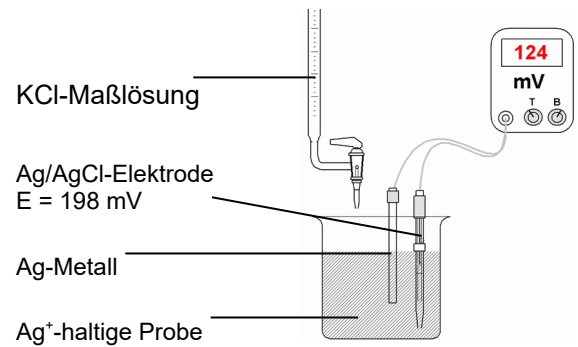


2.2 Mit Hilfe der abgebildeten Apparatur lässt sich Ag^+ potentiometrisch bestimmen.

a) Bei welchen dargestellten Strukturen handelt es sich um die Bezugs- bei welcher um die Messelektrode?

b) Skizzieren Sie den Verlauf der Titrationskurve.

c) AgCl besitzt das Löslichkeitsprodukt $K_L = 1,65 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$. Berechnen Sie die Potenzialdifferenz am Äquivalenzpunkt. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2008)



3. Galvanische Elemente und Normalwasserstoffelektrode, weitere häufig genutzte Elektroden

3.1 Ein galvanisches Element besteht aus einer Cu/Cu^{2+} -Halbzelle ($c(\text{Cu}^{2+}) = 0,15 \text{ mol/L}$) und einer Pb/Pb^{2+} -Halbzelle ($c(\text{Pb}^{2+}) = 0,20 \text{ mol/L}$).

a) Skizzieren Sie den Aufbau.

b) Berechnen Sie die Potentiale der Halbzellen und die theoretisch zu erwartende Spannung. Erklären Sie warum die tatsächlich gemessene Spannung etwas kleiner ist als der theoretische Wert.

(Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2005).

3.2 Eine Silberelektrode taucht in eine Silbernitratlösung ($a(\text{Ag}^+) = 1,0 \text{ mol/L}$) und wird mit einer Normalwasserstoffelektrode verbunden.

a) Beschreiben Sie die Einstellung des elektrochemischen Gleichgewichts an der Silberelektrode.

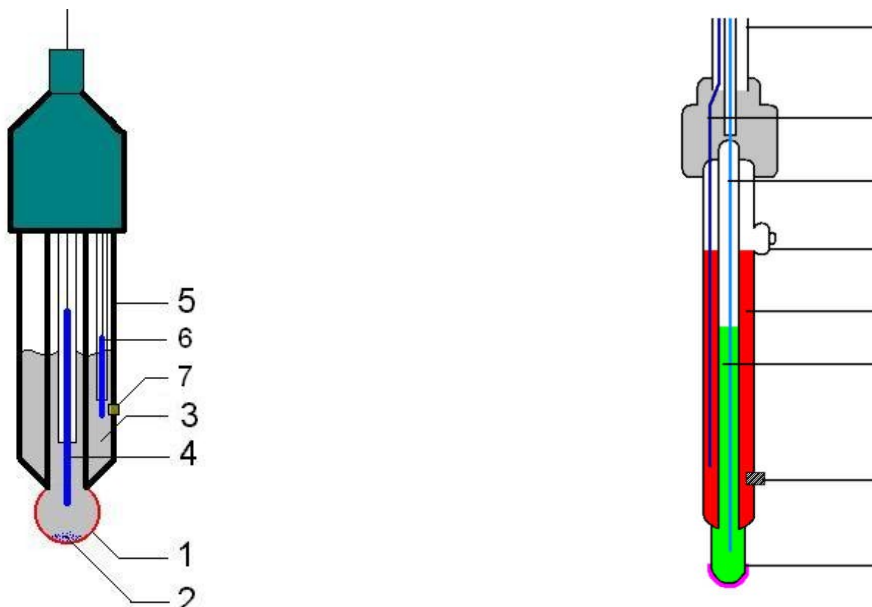
b) Formulieren Sie die beiden Halbzellenreaktionen.

c) Berechnen Sie die theoretisch zu erwartende Spannung zwischen den beiden Halbzellen.

d) Welche Potenzialänderung der Silberelektrode erwarten Sie, wenn die Konzentration der Silbernitratlösung herabgesetzt wird? Begründen Sie Ihre Antwort.

3.3 Glaselektroden

a) Ordnen Sie, wo möglich in der Abbildung rechts die entsprechenden Ziffern aus der Abb. links zu. Dort wo keine Ziffer passt, geben Sie die passenden Bezeichnungen an. Beschriften Sie anschließend die Ziffern.



- b) Erklären Sie, welche Parameter Sie beim Kalibrieren einer Glaselektrode einstellen müssen. Wie gehen Sie praktisch dabei vor? (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung Teil 1, Sommer 2007)

3.4 Wasserstoffelektrode

- a) Zeichnen Sie eine Wasserstoffelektrode (mit Beschriftung) und Angabe aller relevanter Parameter und formulieren Sie die Teilreaktion. ((Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung Teil 1, Sommer 2006, Sommer 2007, Winter 2010/2011)
- b) Berechnen Sie das Elektrodenpotenzial E einer Wasserstoffelektrode bei 25 °C mit $(p(\text{H}_2) = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}, \text{pH} = 2,3.)$ (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung Teil 1, Sommer 2006 + Sommer 2007)
- c) Zwei Wasserstoffelektroden werden zu einem Konzentrationselement verbunden. Wie groß ist die gemessene Elektromotorische Kraft, wenn die H_3O^+ -Konzentrationen $c_1 = 1,0 \text{ mol/L}$ und $c_2 = 0,2 \text{ mol/L}$ betragen (alle anderen Standardbedingungen für bei H_2 -Elektroden erfüllt)? (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung Teil 1, Sommer 2007)

3.5 Eine galvanisches Element („Kobalt-Nickel-Element“) besteht aus einer Co/Co^{2+} -Halbzelle und einer Ni/Ni^{2+} -Halbzelle. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2011)

- a) Berechnen Sie die Spannung, wenn $c(\text{Ni}^{2+})$ und $c(\text{Co}^{2+})$ jeweils 1 mol/L betragen. Formulieren Sie die stattfindenden Teilreaktionsgleichungen und die Gesamtreaktionsgleichung.
- b) Wie verändert sich die Reaktion im Vergleich zur Teilaufgabe a), wenn $c(\text{Ni}^{2+})$ auf 15 mmol/L gesenkt wird und $c(\text{Co}^{2+})$ bei 1 mol/L bleibt? Begründen Sie!
- c) Wie groß ist die Spannung, wenn $c(\text{Ni}^{2+})$ und $c(\text{Co}^{2+})$ jeweils $0,2 \text{ mol/L}$ betragen?
- d) Wie groß muss die Konzentration $c(\text{Ni}^{2+})$ in der Ni/Ni^{2+} -Halbzelle sein, wenn die gemessene Spannung $U = 0,00 \text{ V}$ beträgt? $c(\text{Co}^{2+})$ in der Co/Co^{2+} -Halbzelle beträgt dabei $1,0 \text{ mol/L}$. Begründen Sie, ob die chemische Reaktion hierbei zum absoluten Stillstand gekommen ist.

3.6 Ein Galvanisches Element besteht aus einer Ni^{2+} -Lösung ($c = 0,5 \text{ mol/L}$), in das ein Nickelstab taucht. Dieses Halbelement ist mit einem Zn/Zn -Halbelement verschaltet, mit $c(\text{Zn}^{2+}) = 5 \text{ millimol/L}$. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Winter 2011/2012)

- a) Zeichnen Sie eine vollständig beschrifteten Aufbau und geben Sie das Zellendiagramm an.
- b) Geben Sie die stattfindende Gesamtreaktion an und die Richtung des Elektronenfluss in den Kabel. Ordnen Sie auch die Begriffe Anode/Kathode sowie Pluspol und Minuspol den Halbelementen zu.
- c) Berechnen Sie die gemessene Spannung.

4. Galvanisieren

4.1 Ein Gegenstand aus Kupfer von $0,5 \text{ m}^2$ Oberfläche soll durch Galvanisieren mit einer $0,075 \text{ mm}$ starken Silberbeschicht überzogen werden. Dazu ragt der Gegenstand als Elektrode in eine Silbersalzlösung. Es wird mit $U = 10 \text{ V}$ elektrolysiert.

- a) Beschreiben Sie den Versuchsaufbau. Dient der Gegenstand als Anode oder als Kathode? Begründen Sie! (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung Teil 1, Winter 2010/2011)
- b) Welche elektrische Energie wird bei der Versilberung benötigt? $\rho(\text{Ag}) = 10,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

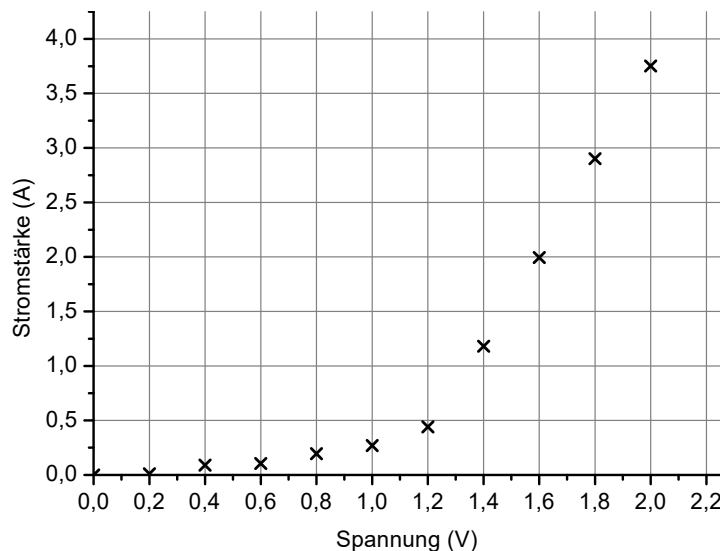
5 Elektrolysen

5.1 Calcium wird durch Schmelzflusselektrolyse von Calciumchlorid in Gegenwart von CaF_2 und KCl als Flussmittel gewonnen. Es wird bei ca. $700 \text{ }^\circ\text{C}$ und 20 V Spannung gearbeitet. Als Elektrodenmaterial dient an der Anode Kohle, an der Kathode Eisen.

- a) Notieren Sie die Teilreaktionen, die an den beiden Elektroden ablaufen.
- b) Welche Funktion hat das Flussmittel? Warum elektrolysiert man nicht eine CaCl_2 -Lösung, was erheblich kostengünstiger wäre?
- c) Wie lange dauert die Abscheidung von 500 kg Calcium, wenn mit einer Stromstärke von 70 kA elektrolysiert wird und die Stromausbeute $\eta = 75\%$ beträgt? (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2005).

5.2 Eine Kupfer(II)-chlorid-Lösung ($c = 1 \text{ mol/L}$) wird elektrolytisch an Platinelektroden zersetzt.

- a) Berechnen Sie die theoretisch erforderliche Zersetzungsspannung, wenn die Kupfer(II)-chloridkonzentration $c = 1 \text{ mol/L}$ beträgt? (Hinweis: Sauerstoff bildet sich aufgrund der hohen Überspannung an den Platinelektroden nicht).
- b) Die grafische Auftragung der Spannung gegen die Elektrolyse ergab folgenden Zusammenhang:



Bestimmen Sie grafisch die Zersetzungsspannung. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2006)

5.3 Eine wässrige Lösung mit $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/L}$ und $c(\text{NaF}) = 1 \text{ mol/L}$ wird mit Platinelektroden elektrolysiert.

- a) Welche Stoffe scheiden sich zuerst an den Elektroden ab? Stellen Sie die Teilreaktionen an den Elektroden und die Gesamtreaktionsgleichung auf.
- b) Welche Zersetzungsspannung ist theoretisch erforderlich? Zeichnen Sie eine Strom-Spannungskurve und zeichnen Sie ein, wo die Zersetzungsspannung abgelesen werden kann.

- c) Nennen Sie drei Faktoren, die dazu führen, dass die tatsächlich benötigte Spannung höher ist. Wie heißt die Differenz zwischen der Zersetzungsspannung und der tatsächlich benötigten Spannung?
- d) Berechnen Sie die Gasvolumina aller gasförmiger Reaktionsprodukte bei 20 °C und einem Gasdruck von 950 hPa, die sich in 2 h 40 min bei einer Stromstärke von $I = 2,9$ A bilden (Stromausbeute $\eta = 92\%$). *(Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2007)*

5.4 Bei der Elektrolyse einer Zn^{2+} -haltigen Lösung werden bei einer Spannung von $U = 3,9$ V und einer elektrischen Arbeit von 3,8 kWh $m = 980$ g Zink abgeschieden. Berechnen Sie die Stromausbeute η . *(Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung, Sommer 1995)*

5.5 Aluminium wird durch die Schmelzflusselektrolyse von Aluminiumoxid gewonnen. *(Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung, Sommer 2009 + Winter 2018)*

- Zeichnen Sie einen vollständig beschrifteten Aufbau des Elektrolysekammer
- Geben Sie die Teilreaktionen an, die an den Elektroden ablaufen. Geben Sie auch die gesamte Redoxreaktion an
- Begründen Sie, weshalb eine gewöhnliche Elektrolyse in wässrigeren Lösung nicht möglich ist.
- Weshalb wird zur Schmelze noch Kryolith ($Na_3[AlF_6]$), zugegeben? Geben Sie auch den systematischen Namen von Kryolith an.
- Obwohl die theoretische Zersetzungsspannung nur ca. 2,2 V beträgt wird mit einer Spannung von 4 -5 Volt gearbeitet. Geben Sie einen Grund hierfür an.
- Welche Elektrische Arbeit (in kWh und in Joule) muss zur Herstellung von 500 kg Aluminium aufgebracht werden, wenn die Betriebsspannung 4,5 V und die Stromausbeute 55% beträgt?
- Beschreiben Sie 2 negative Auswirkungen auf die Umwelt, die mit der Aluminiumherstellung verbunden sind.

5.6 Magnesium wird durch eine Schmelzflusselektrolyse eines Gemisches aus Magnesiumchlorid und Kaliumchlorid gewonnen. Es wird an Kohlelektroden abgeschieden. *(Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung, Sommer 2010, Wahlqualifikationen)*

- Zeichnen Sie Skizze einer entsprechenden Schmelzflusselektrolysezelle an und ordnen Sie die Begriffe Anode und Kathode zu. Beschreiben Sie mithilfe geeigneter Reaktionsgleichungen die elektrochemischen Vorgänge während der Elektrolyse.
- Weshalb scheidet sich nicht elementares Kalium ab, obwohl mit 6 V Spannung gearbeitet wird?
- Welche Kosten entstehen aufgrund der Elektrolyse, um 1 Tonne Magnesium abzuscheiden, wenn der Gesamtwirkungsgrad bei 85% liegt? Strompreis: 0,13 € pro Kilowattstunde.
- Warum kann Magnesium nicht durch Elektrolyse einer wässrigen Lösung aus Magnesiumchlorid und Kaliumchlorid gewonnen werden? Begründen Sie mit Hilfe von Reaktionsgleichungen.

5.7 Rohsilber ist mit wertvollen Fremdmetallen wie Blei, Gold und Kupfer verunreinigt. Das Rohsilber kann elektrolytisch zu Reinsilber aufgereinigt werden und gleichzeitig die dabei abgetrennten Fremdmetalle gewonnen werden (Silberraffination). *(Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung, Winter 2010/2011, Wahlqualifikationen)*

- Fertigen Sie eine Skizze mit dem Aufbau einer solchen Reinigungsanlage an.

- b) 150 g reines Silber sollen elektrolytisch abgeschieden werden, wobei die Stromstärke $I = 4,6 \text{ A}$ beträgt und die Stromausbeute $\eta = 69,3\%$. Berechnen Sie die Dauer der Elektrolyse.

6. Redoxreaktionen

6.1 Kupfer(I)-oxid kann auch durch die Reduktion von Kupfer(II)-salzen in alkalischer Lösung hergestellt werden. Geeignetes Reduktionsmittel ist Hydrazin (N_2H_4), das dabei selbst in Stickstoff überführt wird. Geben Sie die Teilreaktionen der Oxidation und der Reduktion, sowie die Redoxreaktion an. *(Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2005).*

6.2 Durch Oxidation von Propanal mit Permanganationen in saurer Lösung entsteht eine Carbonsäure. Stellen Sie die Redoxreaktion auf. *(Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2006).*

6.3 3-Phenyl-1-Propanol („Hydrozimmtalkohol“, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) kann mit Kaliumpermanganat zur 3-Phenylpropionsäure („Hydrozimmtsäure“) aufoxidiert werden, wobei Mangan(IV)-oxid (Braunstein) entsteht.

- Geben Sie die Strukturformel von 3-Phenyl-1-Propanol und 3-Phenylpropionsäure an. Bestimmen Sie die Oxidationsstufe des sauerstofftragenden C-Atoms.
- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
- Welche Masse an Kaliumpermanganat ($M = 158,03 \text{ g/mol}$) wird benötigt, wenn 50 g der Carbonsäure ($M = 150,18 \text{ g/mol}$) hergestellt werden sollen, und die Ausbeute bezogen auf Kaliumpermanganat 85% beträgt? *(Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2006)*

6.4 Ein Eisennagel wird in eine Kupfer(II)-chlorid-Lösung gehalten. Beschreiben und erklären Sie die erwarteten Beobachtungen (incl. Reaktionsgleichung). *(Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2006).*

6.5 Eine Mn-haltige Legierung wird mit halbkonzentrierter HNO_3 behandelt, wobei Mn^{2+} , NO_2 und H_2O anfallen. Der Mn^{2+} -Anteil der Lösung wird durch Zugabe von Periodat (IO_4^-) zum Permanganat aufoxidiert, wobei das Periodat in das Iodat IO_3^- übergeht. Das Permanganat kann anschließend bequem fotometrisch erfasst werden. *(Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2)*

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Überführung in Permanganat.
- Welche Masse NaIO_4 muss zur vollständigen Überführung in Permanganat eingesetzt werden, wenn in der Legierung $w_0(\text{Mn}) = \text{max. } 14 \%$ Mangan enthalten sind und 750 mg der festen Probe eingesetzt werden?
- Die Lösung die aus 750 mg Legierung hergestellt wurde, wird auf ein Gesamtvolumen von 100 mL gebracht. Die Permanganat-Konzentration in wurde auf $c(\text{MnO}_4^-) = 8 \text{ mmol/L}$ bestimmt. Berechnen Sie $w(\text{Mn})$ in der Legierung.

6.6 Butanon kann durch Oxidation eines geeigneten Alkohols mit Kaliumdichromat in saurer Lösung hergestellt werden. *(Ähnlich einer Prüfungsaufgabe aus der Abschlussprüfung für CL in BaWü, Winter 2009/2010, Wahlqualifikationen)*

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

b) Warum ist diese Umsetzung weniger geeignet um Butanal aus dem entsprechenden Alkohol herzustellen?

c) Mit welcher Umsetzung kann Butanal aus dem entsprechenden Alkohol hergestellt werden? Formulieren Sie eine passende Reaktionsgleichung.

6.7 Das Silber aus dem Dicyanidoargentat(I)-Komplex kann mit Zn ausgefällt werden, dass mit Cyanid einen Tetracyanidozinkat(II)-Komplex ergibt. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung. (*Ähnlich einer Prüfungsaufgabe aus der Abschlussprüfung für CL in BaWü, Winter 2010/2011, Wahlqualifikationen*)

6.8 1,8549 g einer schwefelhaltige Probe wird verbrannt, so dass SO_2 entsteht. Das entstandene SO_2 wird in einer sauren H_2O_2 -Lösung absorbiert und nach Zugabe von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ als BaSO_4 gefällt. Insgesamt können so 0,1970 g reines BaSO_4 ausgewogen werden. (*Ähnlich einer Prüfungsaufgabe aus der Abschlussprüfung für CL in BaWü, Sommer 2011, allgemeine und analytische Chemie*).

a) Geben Sie die Redoxgleichung an, die bei der Absorption in saurer H_2O_2 -Lösung stattfindet (Teilgleichungen und Gesamtgleichung).

b) Begründen Sie, warum H_2O_2 ein beliebtes Oxidationsmittel im Labor ist.

c) Berechnen Sie den Massenanteil von S in der Probe.

6.9 Löst man Calciumhypochlorit-Tabletten ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$) in chloridhaltigem Wasser auf, so entsteht in leicht saurerer Lösung daraus Chlor. (*Ähnlich einer Prüfungsaufgabe aus der Abschlussprüfung für CL in BaWü, Sommer 2011, allgemeine und analytische Chemie*)

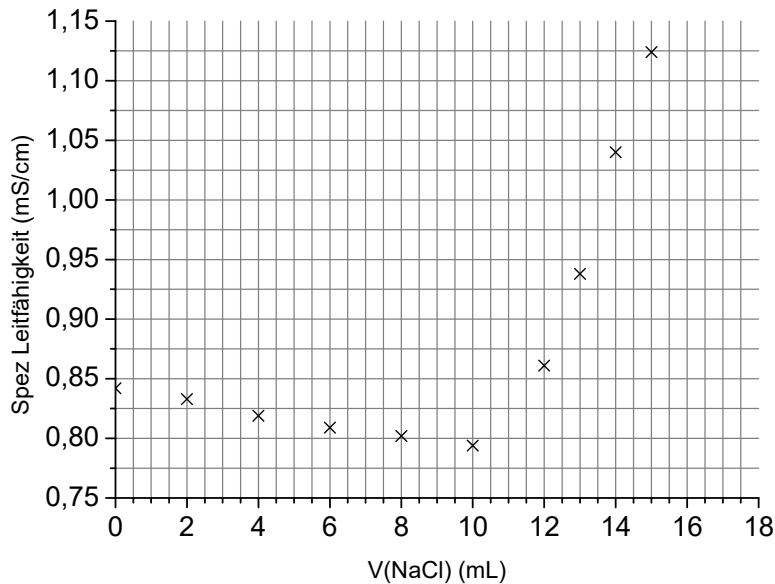
a) Formulieren Sie die Reduktion, Oxidation und die Redox-Reaktion.

b) Wie wird diese spezielle Art einer Redox-Reaktion genannt?

6.10 Silber wird in Salpetersäure aufgelöst. Geben Sie die Redoxreaktion für diesen Prozess an, wenn man davon ausgeht das Stickstoffmonoxid entsteht (incl. Gegenionen). (*Ähnlich einer Prüfungsaufgabe aus der Abschlussprüfung für CL in BaWü, Sommer 2013*)

7. Konduktometrie und Leitfähigkeit

7.1 Zur Bestimmung des AgNO_3 -Gehalts wurden 50 mL einer Probelösung mit NaCl -Maßlösung ($c = 0,500 \text{ mol/L}$) titriert. Die Auftragung des spezifischen Leitfähigkeit gegen das zugegebene NaCl -Volumen ergab folgendes Schaubild (*Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Winter 2007/08*):



- Notieren Sie die Reaktionsgleichung und erklären Sie ausführlich das Zustandekommen des Diagramms
- Ermitteln Sie den Äquivalenzpunkt mit einer Genauigkeit von 0,5 mL und berechnen Sie $c(\text{AgNO}_3)$.
- Die Absolutwerte für die spezifische Leitfähigkeit können von Messgerät zu Messgerät deutlich voneinander abweichen. Weshalb liefern trotzdem die Messgeräte bei konduktometrischen Titrationen alle das richtige Ergebnis? Erklären Sie mithilfe eines Diagramms und dazu gehörigen Text.

7.2 Elektrische Leitfähigkeit (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung, Sommer 2000)

- Erklären Sie den Unterschied zwischen den Begriffen „Leitwert“, „spezifische Leitfähigkeit“ und „spezifische Äquivalenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung“
- Nennen Sie drei Einflussgrößen, von denen die spezifische Leitfähigkeit abhängt.
- Geben Sie 2 Ionen an, die eine besonders hohe Leitfähigkeit besitzen und erklären Sie diese in wenigen Sätzen.

7.3 Konduktometrische Analyse (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung, Winter 2012)

Der Säuregehalt wird in einem Qualitätslabor über eine konduktometrische Titration ermittelt.

- Zur Kalibrierung des Konduktometers wird eine Kalibrierlösung mit einer Leitfähigkeit von 1,28 mS/cm benutzt. Wie groß ist die Zellenkonstante des Konduktometers, wenn es einen Leitwert von 1,347 mS anzeigt?
- Skizzieren Sie den erwarteten Verlauf bei der konduktometrischen Titration mit HCl als Probelösung und NaOH als Maßlösung. Begründen Sie den Verlauf.

7.4 Bestimmung von Chlorid mithilfe einer konduktometrischen Titration (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung, Sommer 2017)

2,002 Gramm einer Chloridhaltigen Probe wurden im 250 mL-Messkolben gelöst. 50mL der Lösung wurden mit mit AgNO_3 -Lsg. (0,05M, $t = 0,979$) titriert und ergeben dabei folgende Leitfähigkeiten:

| | | | | | | | | |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| V(AgNO_3 -Lsg) in mL: | 11,5 | 12 | 12,5 | 13 | 13,5 | 14 | 14,5 | 15 |
| κ in mS/cm | 4,01 | 3,51 | 2,89 | 2,40 | 6,02 | 22,5 | 38,0 | 52,0 |

a) Berechnen Sie den Massenanteil an Chlorid in der Probe. Bestimmen Sie hierfür den Verbrauch an Maßlösung auf $\frac{1}{4}$ Milliliter genau.

b) Der abfallende Ast (Ast vor Erreichen des ÄP) verläuft sehr flach. Auf welche Ursache ist dieser Sachverhalt zurückzuführen?

7.5 Ein Gemisch aus Essigsäure und Chlorsäure (HClO_3 - eine starke Säure) wird konduktometrisch mit NaOH titriert. *(Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung, Sommer 2018)*

a) Zeichnen Sie den erwarteten Titrationsverlauf in einem Diagramm mit den passenden Größen und Einheiten auf den Achsen.

b) Erklären Sie genau den Kurvenverlauf!

c) 25 mL der Probelösung wurden zuerst auf 1000 mL verdünnt. 500 mL der Verdünnung wurden dann mit 0,1-M NaOH titriert. Die Äquivalenzpunkte lagen bei 5,2 mL und 7,9 mL. Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentrationen in der Probelösung.

8. Korrosion

8.1 Einem unterirdischer Tank aus Stahl wird zum Korrosionsschutz eine Platte aus Magnesium angelötet. Erklären Sie Funktionsweise und benennen Sie die Wirkungsweise. *(Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2005)*

Musterlösungen unter www.laborberufe.de

Lösungen - wie immer ohne Gewähr!

- Die meisten Antworten sind viel ausführlicher als bei einer Prüfung erwartet, um den Lerneffekt zu maximieren.
- Wenn Sie von diesen Musterlösungen profitieren, dann geben Sie etwas zurück, indem Sie mich auf Rechenfehler, Verständnisschwierigkeiten o.ä. aufmerksam machen. Letztendlich profitieren auch andere Schüler davon, wenn die Musterlösungen weitgehend fehlerfrei und verständlich sind.

1. Potenzial von Halbzellen - Rechnen mit der NERNST'schen Gleichung

► 1.1

Für das Potenzial eines Redoxpaares $Red \rightleftharpoons Ox + ze^-$ gilt

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c(Ox)}{c(Red)} \quad (\text{NERNST'sche Gleichung})$$

Ox: Oxidierte Form (z.B. Ag^+ , Cl_2)

Red: Reduzierte Form (z.B. Ag , $2 Cl^-$)

$z e^-$: Anzahl der Elektronen die beim Oxidationsprozess abgegeben werden

R: Universelle Gaskonstante

T: Thermodynamische Temperatur (in K)

F: FARADAY-Konstante

ln: natürlicher Logarithmus

E^0 : Standardpotenzial bei $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, (Werte im Tabellenbuch aufgeführt)

Für $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ lässt sich die NERNST'sche Gleichung vereinfachen $E = E^0 + \frac{0,0592V}{z} \cdot \lg \frac{c(Ox)}{c(Red)}$.

Teilgleichung: $Ag \rightleftharpoons Ag^+ + 1e^-$

Die oxidierte Form ist hier das $Ag^+ \Rightarrow c(Ox) \stackrel{!}{=} c(Ag^+) = 0,023 \text{ mol/L}$, $E^0 = 0,81 \text{ V}$ (siehe Tabellenbuch)

Alle Stoffe, die nicht gelöst vorliegen (z.B. elementares Ag, Gase) bekommen den Wert 1 bzw. $c = 1 \text{ mol/L}$ zugewiesen

$\Rightarrow c(Red) \stackrel{!}{=} c(Ag) = 1 \text{ mol/L}$.

$$E = 0,81V + \frac{0,0592V}{1} \cdot \lg \frac{0,023 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \approx 0,71V$$

► 1.2

Man geht davon aus, dass die Lösung mit Ag^+ -Ionen gesättigt ist. Es handelt sich also um eine Ag/Ag^+ -Halbzelle handelt. Die Ag^+ -Konzentration ist jedoch äußerst gering da Silberchlorid schwerlöslich ist. Mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes lässt sich die Sättigungskonzentration an Ag^+ - in der Lösung berechnen.

a) Berechnung der Sättigungskonzentration $c(Ag^+)$:

$$K_L(AgCl) = c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) \Rightarrow c(Ag^+) = \frac{K_L(AgCl)}{c(Cl^-)}$$

$$\text{einsetzen } c(Ag^+) = \frac{1,61 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}}{0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 1,61 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}}; \quad (K_L: \text{Löslichkeitsprodukt, Wert aus Tabellenbuch})$$

b) Anwendung der NERNST'schen Gleichung

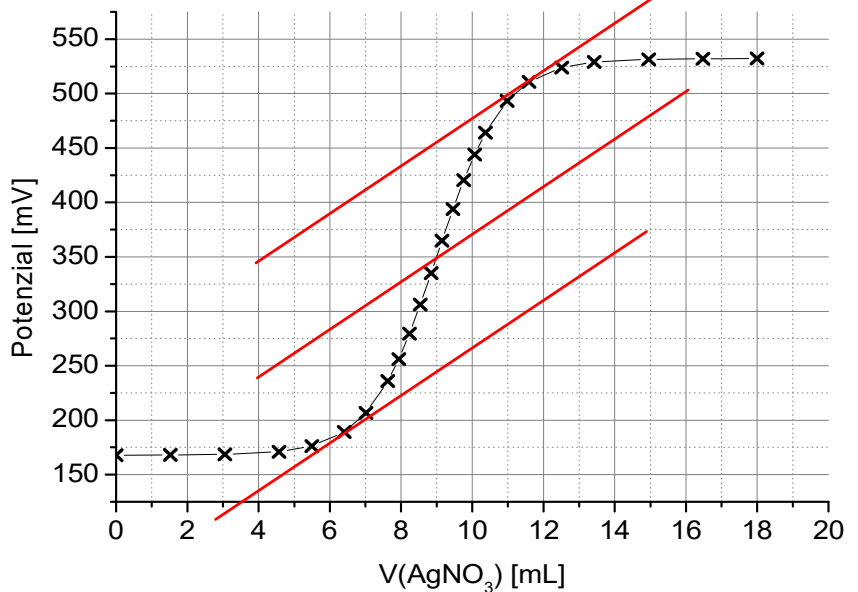


$$E = E^0 + \frac{0,0592V}{z} \cdot \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})} \quad \text{einsetzen} \quad E = 0,81V + \frac{0,0592V}{1} \cdot \lg \frac{1,61 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \approx 0,35V$$

2.1 Potenziometrie (ohne pH)

Grafische Bestimmung des Äquivalenzpunkts:

Im gekrümmten Bereich oberhalb und unterhalb des Wendepunkts werden zwei Tangenten eingezeichnet, die zueinander parallel sind. Die Tangenten berühren die Kurve nur an einem Punkt und sollten ca. 45°-Winkel besitzen. Eine dritte Parallele wird so eingezeichnet, dass sie zu den beiden Tangenten den gleichen Abstand besitzt. Dort wo die mittlere Parallele die Kurve schneidet



befindet sich der Äquivalenzpunkt. hier: ÄP bei $V(\text{AgNO}_3) = 9,0 \text{ mL}$ (*grafisch bestimmt*).

b) Durch die Zugabe von AgNO_3 wird schwerlösliches AgCl ausgefällt: $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$. Der erste Tropfen Ag^+ -Überschuss verursacht eine Potenzialsprung. Am ÄP wurde die dem Analyten äquivalente Menge Maßsubstanz zugegeben. Konkret: Am ÄP wurde so viel Ag^+ zugegeben, wie in der Lösung Cl^- vorhanden war.

1. Berechnung der bis zum ÄP zugegebenen Menge Ag^+ .

$$n(\text{Ag}^+) = c(\text{Ag}^+) \cdot V(\text{Lsg}) \Rightarrow n(\text{Ag}^+) = 0,020 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,009 \text{L} = 0,00018 \text{mol}$$

In Lösung waren also $n(\text{Cl}^-) = 0,00018 \text{ mol Cl}^-$ vorhanden.

2. Berechnung der NaCl -Konzentration der Maßlösung

$$c(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{Cl}^-)}{V(\text{Vorlage})} \Rightarrow c(\text{NaCl}) = \frac{0,00018 \text{mol}}{0,015 \text{L}} = 0,012 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

2.2 Potentiometrische Titration von Ag^+

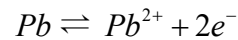
a) Die Ag/AgCl -Elektrode ist die Bezugselektrode (Referenzelektrode). Es handelt sich um eine Elektrode der 2. Art, das Potenzial ist also von der Cl^- -Konzentration abhängig.

Das Ag -Metall ist die Messelektrode. Das Silber der Elektrode steht mit den Ag^+ -Ionen in der Lösung im Gleichgewicht. Die gemessene Spannung entspricht der Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden.

b)

3.1

a) $E = E^0 + \frac{0,0592V}{z} \cdot \lg \frac{c(Ox)}{c(Red)}$ Für Feststoffe, Gase und Wasser setzt man in wässrigen Lösungen $c=1 \text{ mol/L}$.



Gesamtreaktion:

$$E = 0,35V + \frac{0,0592V}{2} \cdot \lg \frac{0,15 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \approx 0,33V$$

$$E = -0,13V + \frac{0,0592V}{2} \cdot \lg \frac{0,20 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \approx -0,15V$$

Cu/Cu²⁺ hat das höhere Redoxpotenzial. Das Oxidationsmittel Cu²⁺ ist also stärker als das Oxidationsmittel Pb²⁺ (vgl. Merksatz bei Lösung zu Aufgabe Nr. 7). Es kommt zu folgender

Gleichgewichtsreaktion: $Cu^{2+} + Pb \rightleftharpoons Cu + Pb^{2+}$. Bei der Pb/Pb²⁺-Halbzelle gehen Bleiionen in Lösung ($Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^{-}$). Die Elektronen gelangen über das Elektrodenmaterial und den Leitungsdraht zur Kathode. Dort scheidet sich Cu ab: $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$. Die Reaktion kommt erst dann zum Erliegen wenn die Konzentrationsänderungen zur Angleichung der Potenziale geführt haben.

$$\Delta E = E_1 - E_2 = 0,33 \text{ V} - (-0,15 \text{ V}) = 0,48 \text{ V}$$

Gründe für eine geringere Spannung (elektromotorische Kraft):

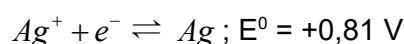
- Ohmsche Widerstände der Leiter
- Hemmung der Elektrodenreaktionen: z.B. Im unmittelbarer Umgebung der Elektrode kommt es durch fortgesetztes Abscheiden von Cu²⁺ in Form von Cu zu einem Mangel an Cu²⁺. Dies erschwert die Abscheidung von weiterem Cu. Das Redoxpotenzial dieser Teilreaktion ist durch den lokalen Cu²⁺-Mangel geringer als berechnet. An der Kathode geht Pb²⁺ in Lösung. Diffundiert es nicht schnell genug von der Elektrode weg, so kommt es in der unmittelbaren Umgebung der Pb-Elektrode zu einem Überschuss an Pb²⁺. Dies erschwert das Lösen von weiterem Blei ($Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^{-}$). Das Redoxpotenzial dieser Teilreaktion wird also positiver. Insgesamt nimmt die Potenzialdifferenz zwischen den Halbzellen ab und die tatsächlich gemessene Spannungsdifferenz ist geringer als theoretisch berechnet.

3.2

a) + b) + d)

Es handelt sich um ein galvanisches Element.

Die beiden Teilgleichungen lauten: $2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2$; $E^0 = 0,00 \text{ V}$



Ein Silberstab taucht in eine Silbernitratlösung ($a(Ag^{+}) = 1,0 \text{ mol/L}$) und wird mit einer Normalwasserstoffelektrode verbunden.

Merksatz: Je höher das Redoxpotenzial eines Redoxpaares ist, desto stärker ist das darin enthaltene Oxidationsmittel. So hat beispielsweise das Redoxpaar (F₂/2F⁻) ein sehr hohes Redoxpotenzial (E⁰ = + 2,75 V). Das bedeutet, dass das Oxidationsmittel (F₂) sehr stark ist.

Konkret: Ag⁺ ist ein stärkeres Oxidationsmittel als H⁺, da das Ag/Ag⁺-Redoxpaar ein höheres Standardpotenzial besitzt. Als Oxidationsmittel wird Ag⁺ während der Reaktion reduziert, die benötigten

Elektronen fließen über den metallischen Leiterdraht/Metallelektrode von Normalwasserstoffelektrode zu. Beim Ag/Ag⁺-Halbelement scheidet sich während der Reaktion metallisches Ag an der Elektrode ab. Dadurch nimmt die Ag⁺-Konzentration der Lösung ab. Die Konzentrationsabnahme führt dazu, dass das Potenzial der Halbzelle immer geringer wird. Dies lässt sich quantitativ mit der NERNST'schen Gleichung berechnen.

Beträgt die Ag⁺-Konzentration z.B. nur noch 0,01 mol/L (also ein Hundertstel des Ausgangswerts), dann

$$\text{beträgt das Potenzial nur noch } E = 0,81V + \frac{0,0592V}{1} \cdot \lg \frac{0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \approx 0,69V .$$

Dies Abnahme des Redoxpotenzial lässt sich auch so nachvollziehen: Je kleiner der Gehalt an Oxidationsmittel (Ag⁺), desto geringer werden die oxidierenden Eigenschaften. Das Redoxpotenzial nimmt ab (*vgl. Merksatz oben*).

An der **Anode** werden durch die Oxidation Elektronen zur Verfügung gestellt, die dann über den Draht zur **Kathode** fließen. Im Anodenraum wird dabei H₂ zu 2 H⁺ oxidiert (H⁺ liegt in H₂O in Form von H₃O⁺ vor). Die H⁺-Konzentration nimmt während der Reaktion zu. Die galvanische Element liefert so lange Strom bis sich die beiden Potenziale der Halbzellen angeglichen haben. So lange befindet sich die Reaktion $2 \text{Ag}^+ + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{Ag}$ im Ungleichgewicht im Sinne des Massenwirkungsgesetzes und es kommt zu einem Stoffumsatz. Das dynamische Gleichgewicht ist erreicht wenn sich die Potenziale angeglichen haben. Ab diesem Zeitpunkt kommt es nicht mehr zu einem Nettostoffumsatz.

Universeller Merksatz für die Elektrochemie:

Kathode: Elektrode an der die Reduktion erfolgt.

Anode: Elektrode an der die Oxidation erfolgt. Eselsbrücke: „**An Oxidation denken**“).

Diese Faustregel gilt allgemein in der Elektrochemie, sowohl für galvanische Elemente als auch für Elektrolysen: An die Anode wandern bei der Elektrolyse die Anionen um dort oxidiert zu werden, d.h. Elektronen abzugeben. Die Kationen wandern bei der Elektrolyse zur Kathode und werden dort reduziert. Würden die Halbzellen nicht über eine semipermeable Membran in Kontakt stehen, so würde es im Reaktionsraum der Anode wegen der H⁺-Zunahme zu einem positiven Ladungsüberschuss kommen, im Kathodenraum wegen der Ag⁺-Abnahme zu einem negativen Ladungsüberschuss. Die Reaktion käme schnell zum Erliegen. Durch die Membran können jedoch H⁺ bzw. H₃O⁺ in den Kathodenraum diffundieren und NO₃⁻-Ionen in den Anodenraum. Der Ladungsausgleich findet also durch Ionenwanderung durch die semipermeable Membran statt. Treibende Kraft der Ionenwanderung ist neben dem elektrischem Ladungsausgleich auch das Konzentrationsgefälle ("elektrochemischer Gradient")

c) Da die Standardbedingungen zu Beginn eingehalten sind, gilt: $\Delta E = E^0_1 - E^0_2 = 0,81V - 0,00V = 0,81 V$.
(*Werte aus Tabellenbuch*)

d) *siehe oben*

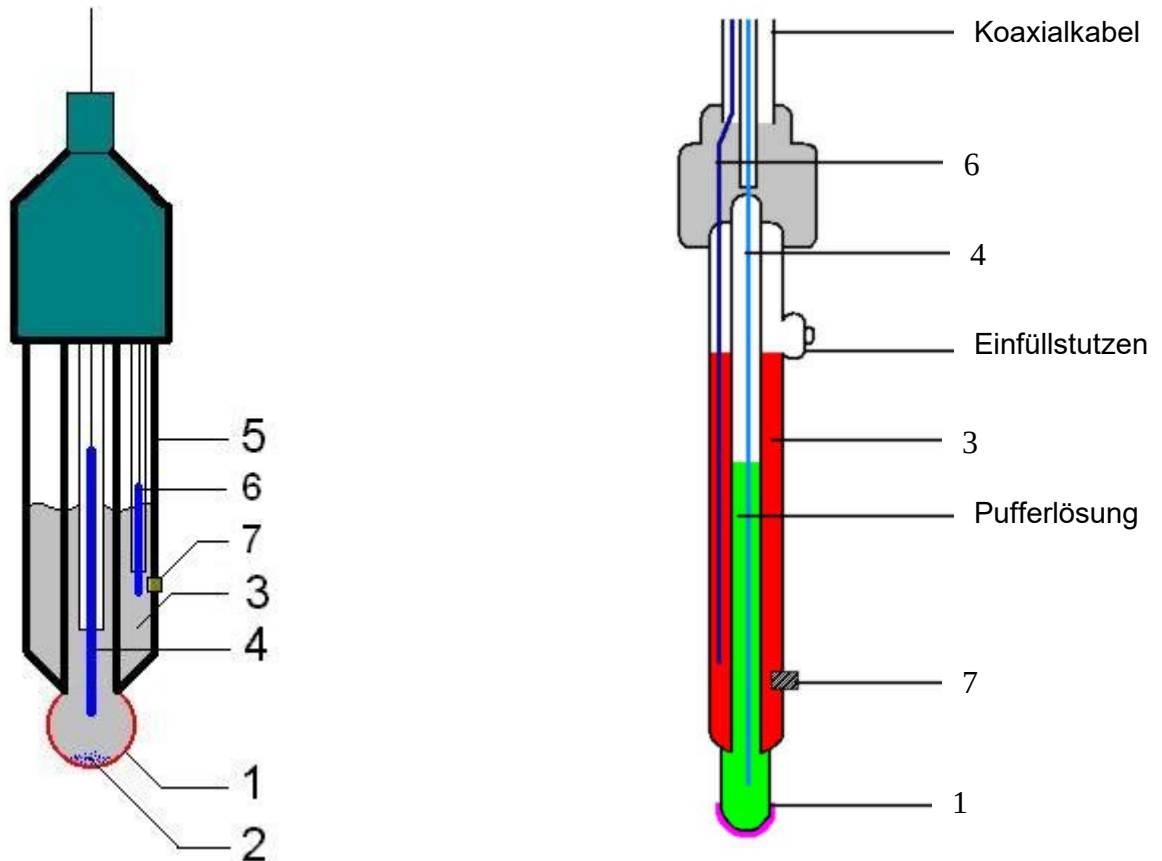
Mit steigendem pH-Wert nimmt das Redoxpotenzial der Wasserstoffelektrode ab. Dies lässt sich auch mit dem "*Prinzip des kleinsten Zwangs*" von LE CHATELIER nachvollziehen: Je geringer die H⁺-Konzentration, desto mehr ist das Gleichgewicht $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ nach rechts verschoben. Die Tendenz unter Elektronenaufnahme in H₂ überzugehen, also als Oxidationsmittel zu dienen, ist geringer. Je geringer der

H⁺-Konzentration, desto schwächer werden die oxidierenden Eigenschaften der Lösung. Das Redoxpotenzial nimmt mit steigendem pH-Wert ab bzw. wird negativer.

Faustregel: Saure Lösungen wirken meist stärker oxidierend als neutrale oder alkalische Lösungen. So löst sich z.B. Fe nur in Säuren auf und nicht in neutralem Wasser. Beim Auflösen in Säuren wird es oxidiert: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$

3.3. Glaselektroden

a)



- 1 Glasmembran/Quellschicht
- 2 manchmal findet sich etwas von der Elektrode abgefallenes AgCl im Glaskolben
- 3 Elektrolyt-Lösung (meistens HCl oder KCl)
- 4 Interne Elektrode, meist eine Silber-Silberchlorid-Elektrode oder eine Kalomel-Elektrode
- 5 Membran aus nicht leitendem Glas oder Kunststoff bestehend
- 6 Referenzelektrode (meist gleicher Typ wie bei 4, z.B. Ag/AgCl-Elektrode)
- 7 Semipermeable Membran/Diaphragma
- 8 Pufferlösung

Die genauen elektrochemischen Vorgänge sind sehr komplex noch nicht vollständig geklärt (ATKINS 1996, KUNZE 1990). In der gequollenen Glasmembran, die aus Natriumsilicat besteht, werden H₃O⁺-Ionen gegen Na⁺-Ionen ausgetauscht. Je höher die H₃O⁺-Konzentration der Probelösung, desto mehr Na⁺ werden gegen H⁺ ausgetauscht. Zwar ist die Glasmembran für H⁺ undurchlässig, für Na⁺ und Li⁺ jedoch durchlässig. Nicht nur auf der Außenseite, die mit der Probelösung in Kontakt steht, erfolgt ein Na⁺/H⁺-Austausch: Auch auf der Innenseite der gequollenen Glasmembran kann ein solcher Austausch erfolgen.

Letztendlich baut sich zwischen Außenseite und Innenseite ein Potenzialunterschied auf, das von der H_3O^+ -Konzentration der Probelösung abhängt.

Meist wird eine Einstabmesskette benutzt, bei der die Glaselektrode mit der Referenzelektrode in einem Stab baulich vereint vorliegen. Als Referenzelektrode kann eine Kalomel-Elektrode oder eine Silber/Silberchloridelektrode dienen.

b) Es muss die **Asymmetrie** und die **Steilheit der Elektrode** ausgeglichen werden. Dies erfolgt bei der Kalibrierung mithilfe der Pufferlösungen.

Die **Asymmetrie** gibt die absolute Abweichung des Potenzials gegenüber dem Sollwert an und wird in Volt oder in pH-Einheiten angegeben. Bei der Kalibrierung taucht man die Elektrode erst in eine pH = 7-Pufferlösung. Anschließend kann durch einen Drehknopf der angezeigte Wert auf pH = 7,00 eingestellt werden.

Mit einer zweiten Kalibrierpufferlösung kann nun die **Steilheit der Elektrode** eingestellt werden. Taucht man die Elektrode beispielsweise nun in eine pH= 4-Lösung, so kann auch hier der angezeigte Wert vom Sollwert (4) abweichen. Durch einen weiteren Drehknopf (Aufschrift: „ ΔpH “ o.ä.) kann nun der angezeigte Wert angepasst werden. Die **Steilheit einer Elektrode** gibt definitionsgemäß dem Potenzialunterschied an, wenn ein Redox-Partner in seiner Konzentration um den Faktor 10 verändert wird. Wie aus der Nernstschen Gleichung leicht ersichtlich ist, beträgt die theoretische Steilheit einer Elektrode 59 mV:

Beispiel für H_2/H^+ -Redoxpaar.

$$c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol/L} \Rightarrow E = 0,0 \text{ V}$$

$$c(\text{H}^+) = 10 \text{ mol/L} \Rightarrow E = 0,00 + \frac{0,0592\text{V}}{2} \cdot \lg \left(\frac{10 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1} \right)^2 = 0,0592\text{V}$$

Wenn der pH-Wert um 1 steigt oder fällt (d.h. die H_3O^+ -Konzentration sich um das 10fache ändert, vgl. Definition pH-Wert!), so beträgt der Potenzialunterschied 59 mV.

3.4 Wasserstoffelektrode

a) Skizze zur Standardwasserstoffelektrode: *siehe Buch*

Es handelt sich um eine Platinelektrode mit zusätzlich fein verteiltem Platin auf der Oberfläche, "**platinierter Platinelektrode**"). Von unten strömt über eine Düse H_2 -Gas mit $p(\text{H}_2) = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ Gasdruck auf die Platinoberfläche. Gründe für die Verwendung einer solchen Elektrode aus Platin:

H_2 hat an Platinelektroden eine Überspannung von 0,0 V.

Durch die Platinierung vergrößert sich die Oberfläche, in der sich Wasserstoff wie in einem Schwamm einlagern kann. Dadurch erhöht sich die Elektrodenkinetik bzw. die Messung wird präziser.

Weitere Bedingungen: $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol/L}$

b) Möglichkeit 1

Elektrodenreaktion: $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ bzw. $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$

$$c(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow c(\text{H}^+) = 10^{-2,3} = 0,00501 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

In die NERNST'sche Gleichung gehen die Koeffizienten der Reaktionsgleichung als Potenz ein (wie beim Massenwirkungsgesetz). Bei H_2O und Stoffen in anderer Phase (Feststoffe, Gase) geht man von $c = 1 \text{ mol/L}$ aus.

$$E = 0,00V + \frac{0,0592V}{2} \cdot \lg \frac{(0,00501 \frac{\text{mol}}{L})^2}{1 \frac{\text{mol}}{L}} = -0,136V$$

Möglichkeit 2

$$E = -0,0592 \cdot \text{pH} \Rightarrow E = -0,136$$

c)

$$c_1(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,0 \text{ mol/L} \Rightarrow E_1 = 0,0 \text{ V (da Standardbedingungen)}$$

$$c_2(\text{H}_3\text{O}^+) = 2,0 \text{ mol/L} \Rightarrow E_2 = 0,00V + \frac{0,0592V}{2} \cdot \lg \frac{(0,2 \frac{\text{mol}}{L})^2}{1 \frac{\text{mol}}{L}} = -0,041$$

$$\Delta E = |E_1 - E_2| = 0,041 \text{ V}$$

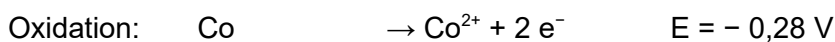
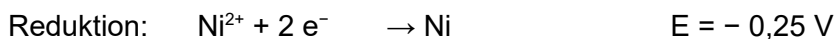
3.5

a) Bei Konzentrationen von 1 mol/L gelten die Standardpotentiale.

$$E(\text{Co}/\text{Co}^{2+}) = -0,28 \text{ V und } E(\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}) = -0,25 \text{ V}$$

$$\Rightarrow \text{Die Spannung entspricht der Potentialdifferenz: } U = |\Delta E| = |(-0,28 \text{ V}) - (-0,25 \text{ V})| = 0,03 \text{ V}$$

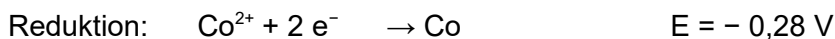
Das Reduktionspotential liegt bei einer exothermen Redoxreaktion immer über dem Oxidationspotential.



b) $E(\text{Ni}/\text{Ni}^{2+})$ muss jetzt mit der NERNST'schen Gleichung berechnet werden:

$$E(\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}) = -0,25V + \frac{0,0592V}{2} \cdot \lg \frac{0,015}{1} \approx -0,304V$$

Nun ist das Co/Co^{2+} -Potential (bleibt bei $-0,28 \text{ V}$) größer als das Ni/Ni^{2+} -Potential. Bei dem galvanischen Element wird jetzt also Co^{2+} zu Co reduziert, während Ni zu Ni^{2+} oxidiert wird.



Die Elektronen fließen jetzt also von der Ni/Ni^{2+} -Halbzelle (Anode) zur Co/Co^{2+} -Halbzelle (Kathode). Verglichen mit der Aufgabe a) findet hier also die umgekehrte Reaktion statt. Es handelt sich nach wie vor um ein Galvanisches Element, das eine (kleine) Spannung liefert.

c) Das Berechnen der Potentiale mit der NERNST'schen Gleichung kann man sich nach einer kurzen Überlegung hier sparen. Das Konzentrationsverhältnis ($0,2 \text{ mol/L}$ zu $0,2 \text{ mol/L}$) ist das Gleiche wie 1 mol/L zu 1 mol/L (siehe Teilaufgabe a). Die Spannung (Potentialdifferenz) von Teilaufgabe a) bleibt also bestehen. $U = \Delta E = 0,03 \text{ V}$. Man kann das natürlich auch durch das Rechnen mit der NERNST'schen Gleichung bestätigen.

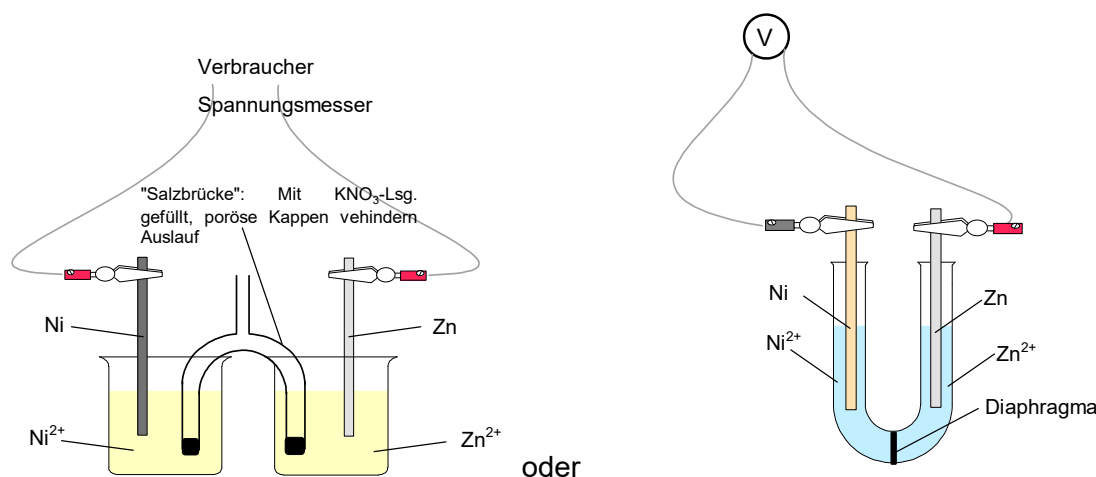
d) Damit $\Delta E = 0,00 \text{ V}$ beträgt, muss $E(\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}) = E(\text{Co}/\text{Co}^{2+})$ sein. Da $E(\text{Co}/\text{Co}^{2+}) = -0,28 \text{ V}$ beträgt, muss auch $E(\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}) = -0,28 \text{ V}$ betragen. Mit der NERNST'schen Gleichung kann man berechnen, wie groß die hierfür notwendige Konzentration $c(\text{Ni}^{2+})$ ist:

$$-0,28V = -0,25V + \frac{0,0592V}{2} \cdot \lg c(Ni^{2+}) \Rightarrow -0,03V = \frac{0,0592V}{2} \cdot \lg c(Ni^{2+}) \Rightarrow -1,0135 \approx \lg c(Ni^{2+})$$

$$\Rightarrow 10^{-1,0135} \approx c(Ni^{2+}) \Rightarrow c(Ni^{2+}) \approx 0,10 \frac{mol}{L}$$

Keine chemische Reaktion kommt jemals zum absoluten Stillstand. Es wird höchstens ein Gleichgewichtszustand erreicht, bei denen sich die Konzentrationen oder die Stoffmengen nicht mehr ändern. Hier ist dieser dynamische Gleichgewichtszustand erreicht worden.

3.6



Zellendiagramm: Ni/Ni²⁺//Zn/Zn²⁺ (Beim Zellendiagramm wird das Diaphragma durch ein Doppelschrägstrich (//) und eine Phasengrenze durch einen Einzelschrägstrich (/) dargestellt).

b) Es sind zwei Reaktionen auf dem Papier denkbar:

Alternative 1: $Zn^{2+} + Ni \rightarrow Ni^{2+} + Zn$ (hier wird Zn^{2+} zu Zn reduziert und Ni zu Ni^{2+} oxidiert)

Alternative 2: $Zn + Ni^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Ni$ (hier wird Zn zu Zn^{2+} oxidiert und Ni^{2+} zu Ni reduziert)

Es muss also entschieden werden, welche dieser beiden Reaktionen abläuft. Dabei ist folgende Merkregel wichtig: **Eine Redoxreaktion findet unter Energieabgabe (exotherm) statt, wenn das Potential der Reduktion über dem Potential der Oxidation liegt.** Es werden also mit der Nernst'schen Gleichung die Potentiale der beiden Halbreaktionen berechnet und überprüft, welche größer ist.

Zn/Zn²⁺-Halbelement:

$$E = E_0 + \frac{0,059V}{z} \cdot \lg c(Zn^{2+}) \Rightarrow E = -0,76V + \frac{0,059V}{2} \cdot \lg 0,005 \approx -0,83V$$

Ni/Ni²⁺-Halbelement:

$$E = E_0 + \frac{0,059V}{z} \cdot \lg c(Ni^{2+}) \Rightarrow E = -0,25V + \frac{0,059V}{2} \cdot \lg 0,5 \approx -0,26V$$

Damit der Merksatz erfüllt ist (Galvanische Elemente laufen stets unter Energieabgabe statt- schließlich dienen sie ja auch zur Spannungserzeugung), muss also Ni^{2+} reduziert werden und Zn oxidiert werden:

Reduktion (Kathode): $Ni^{2+} + 2 e^- \rightarrow Ni$ $E \approx -0,26 V$

Oxidation (Anode): $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^-$ $E \approx -0,83 V$

tatsächliche Gesamtreaktion: $Ni^{2+} + Zn \rightarrow Zn^{2+} + Ni$

Die Elektronen fließen von der Anode (Minuspol) zur Kathode (Pluspol).

c) Spannungen sind immer Potentialdifferenzen. $U = \Delta E \approx |-0,83 V - -0,26 V| \approx 0,57 V$

4.1 Galvanisieren

a) Der Gegenstand wird in eine Silbersalzlösung getaucht und unter geringe Gleichspannung gesetzt. Dabei wird der Gegenstand als negativ geladene Elektrode benutzt. Es findet folgende Teilreaktion statt: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$, also eine Reduktion. Der Elektrode an der die Reduktion erfolgt wird in der Elektrochemie allgemein **Kathode** genannt (vgl. Merksatz oben). Die Anode besteht z.B. aus einer Kohlenstoffelektrode die in die Silbersalzlösung ragt. Hier werden in der Lösung vorliegende Anionen oxidiert (z.B.: $2 \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^-$). Es kann sich auch um eine Silberelektrode handeln, die sich während der Reaktion auflöst, wobei sich dass Ag^+ dann als Ag auf der Kathode abscheidet.

b) 1. Berechnung der abzuscheidenden Masse Ag^+

$$V(\text{Silber}) = A \cdot d \Rightarrow V(\text{Silber}) = 0,5 \text{ m}^2 \cdot 0,075 \cdot 10^{-3} \text{ m} = 0,0000375 \text{ m}^3 = 0,0000375 \cdot (100\text{cm})^3 = 0,0000375 \cdot 100^3 \text{ cm}^3 = 37,5 \text{ cm}^3.$$

2. Berechnung der Masse abzuscheidendes Silber

$$m(\text{Ag}) = \rho(\text{Ag}) \cdot V(\text{Ag}) \Rightarrow m(\text{Ag}) = 10,5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 37,5 \text{ cm}^3 = 393,75 \text{ g}$$

3. Berechnung der elektrischen Energie

$$m_a(\text{Ag}) = 4,02472 \frac{\text{g}}{\text{A} \cdot \text{h}} \quad (\text{elektrochemische \u00c4quivalentmasse von Ag, Wert aus Tabellenbuch})$$

$$m(\text{Ag}) = m_a(\text{Ag}) \cdot I \cdot t \cdot \eta \quad (\text{Formel zur elektrochemischen \u00c4quivalentmasse, vgl. Tabellenbuch})$$

$\eta = 1$. Da der Wirkungsgrad der Elektrolyse nicht angegeben ist wird von 100%igem Wirkungsgrad ausgegangen).

$$\Rightarrow I \cdot t = \frac{m(\text{Ag})}{m_a(\text{Ag})} \Rightarrow I \cdot t = \frac{393,75 \text{ g}}{4,02472 \frac{\text{g}}{\text{A} \cdot \text{h}}} \approx 97,83 \text{ A} \cdot \text{h}$$

Die erforderliche elektrische Energie entspricht der elektrisch geleisteten Arbeit (W). Die Arbeit entspricht dem Produkt aus der elektrischen Leistung (P) und der Zeit (t). Die elektrische Leistung entspricht dem Produkt aus Spannung (U) und Stromst\u00e4rke (I): $P = U \cdot I \Rightarrow$

$$W = P \cdot t \Rightarrow W = U \cdot I \cdot t \Rightarrow W = 10 \text{ V} \cdot 97,83 \text{ A} \cdot \text{h} = 978,3 \text{ Wh} = 0,9783 \text{ kWh} . \quad (\text{alle Formeln aus}$$

Tabellenbuch)

Umrechnung in kJ (optional, da in Aufgabenstellung nicht verlangt)

$$1 \text{ kWh} \hat{=} 3,6 \cdot 10^3 \text{ kJ} \quad (\text{vgl. Tabellenbuch, Umrechnung von SI-Einheiten}) \Rightarrow E \approx 3522 \text{ kJ}$$

5. Elektrolyse

► 5.1

a) Kathode: Ort der Reduktion: $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$

Anode: Ort der Oxidation: $2 \text{Cl}^- \rightarrow 2 \text{e}^- + \text{Cl}_2$.

Die Reaktion verl\u00e4uft nicht freiwillig sondern muss durch eine Elektronenpumpe (Spannungsquelle) aufrecht erhalten werden. Sie sorgt f\u00fcr den Elektronen\u00fcberschuss bzw. Elektronenmangel an den Elektroden, indem Sie durch Verrichtung von Arbeit Elektronen der Anode entzieht und zur Kathode weiterleitet. An der Anode erfolgt die Oxidation, an der Kathode die Reduktion.

b) Flussmittel sind Zuschläge die dazu dienen, die Schmelztemperatur von Salzen herabzusetzen. Häufig wird **Flussspat (CaF₂)** eingesetzt, dessen Name sich von seiner Verwendung als Flussmittel ableitet (und nicht von Fluss als Gewässertyp!).

Reines Calciumchlorid schmilzt etwa bei 780 °C, mit Flussmittel schon bei knapp 700 °C, durch den Zusatz von Flussmittel können also die Energiekosten gesenkt werden.

Merksatz: Bei der Elektrolyse findet immer die Reaktion statt, die die geringste Zersetzungsspannung erfordert.

Alternativer Merksatz mit der gleichen Bedeutung: An der Anode findet zuerst die Teilreaktion mit dem negativsten, an der Kathode die mit dem positivsten Potenzial statt.

Vergewissern Sie sich anhand der unten stehenden Tabelle, dass beide Merksätze die gleiche Bedeutung haben!

In einer wässrigen CaCl₂-Lösung sind prinzipiell folgende Reaktionen möglich:

| Anode | | Kathode | |
|--|-----------|--|-----------------------------|
| 2 H ₂ O → O ₂ + 4 H ⁺ + 2 e ⁻ | + 1,229 V | 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → H ₂ | pH= 0: 0 V; pH = 7: -0,41 V |
| 2 Cl ⁻ → Cl ₂ + 2 e ⁻ | + 1,36 V | Ca ²⁺ + 2 e ⁻ → Ca | -2,87 V |
| 2 H ₂ O → H ₂ O ₂ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ | +1,77 V | | |

Die bei weitem geringste Zersetzungsspannung existiert zwischen den Redoxpaaren Cl⁻/Cl₂ und H⁺/H₂. Die genauen Redoxpotenziale hängen zwar von den Konzentrationen und dem pH-Wert ab (NERNST'sche Gleichung). Durch Variation der Konzentrationen können sich die Potenziale hier aber nicht so dramatisch ändern, dass sich die Reihenfolge der Zersetzungsspannungen vertauschen.

Bei der Elektrolyse fällt statt Ca also H₂ an: $CaCl_2(aq) + 2H^+(aq) \xrightarrow{\text{Elektrolyse}} Cl_2(g) + H_2(g) + Ca^{2+}(aq)$

$$m_a(Ca) = 0,74777 \frac{g}{A \cdot h} \quad (\text{Wert aus Tabellenbuch})$$

$$m(Ca) = m_a(Ca) \cdot I \cdot t \cdot \eta \Rightarrow t = \frac{m(Ca)}{m_a(Ca) \cdot I \cdot \eta} \Rightarrow$$

$$t = \frac{500000g}{0,74777 \frac{g}{A \cdot h} \cdot 70000A \cdot 0,75} \approx 12,7h \quad (\text{Formel aus Tabellenbuch})$$

► 5.2

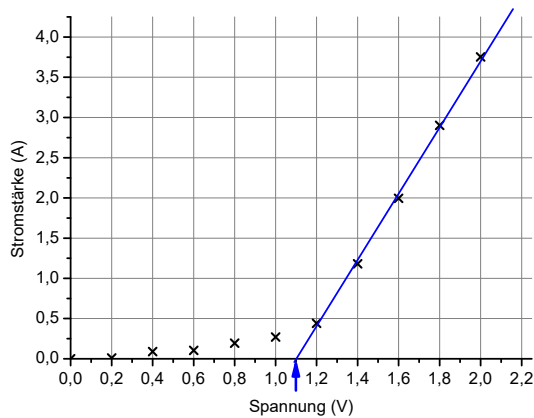
a) c(CuCl₂) = 1 mol/L => c(Cu²⁺) = 1 mol/L, c(Cl⁻) = 2 mol/L (!, wegen Verhältnisformel CuCl₂)

E(Cu/Cu²⁺) = +0,35 V (Das Potenzial entspricht dem Standardpotenzial, da c(Cu²⁺) = 1,0 mol/L.)

$$Cl_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^- \quad E = E_0 + \frac{0,0592V}{2} \cdot \lg \frac{1}{c^2(Cl^-)} \Rightarrow E = +1,36V + 0,0296V \cdot \lg \frac{1}{4} \approx 1,34V$$

Theoretisch erforderliche Zersetzungsspannung ΔE = 1,34 V – 0,35 V ≈ 0,99 V

b)



Zersetzungsspannung: ca. 1,1 V

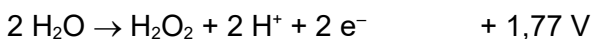
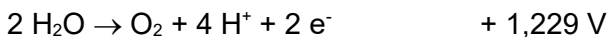
Diese Spannung ermittelt sich durch Interpolieren des (nahezu) linearen Bereichs der Kurve und Ablesen am Schnittpunkt mit der Abszisse (x-Achse).

Wird die Zersetzungsspannung nicht erreicht, so bildet sich auch an den Elektroden etwas Kupfer bzw. Cl_2 . Es entstehen somit zwei Halbelemente: Cu/Cu^{2+} bzw. $2 \text{Cl}^-/\text{Cl}_2$. Die resultierende elektromotorische Kraft wirkt der angelegten Spannung gerade entgegen. Erst wenn die Zersetzungsspannung aufgebracht wird, bilden sich die Reaktionsprodukte in größeren Mengen.

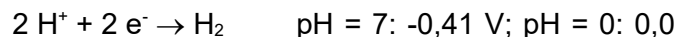
► 5.3

a) Bei der Elektrolyse scheiden sich die Stoffe ab, die die geringste Zersetzungsspannung erfordern, d.h. es findet der Anodenvorgang mit dem kleinsten, und der Kathodenvorgang mit dem größten (positivsten) Potenzial statt.

mögliche Anodenvorgänge



mögliche Kathoden



V



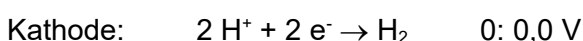
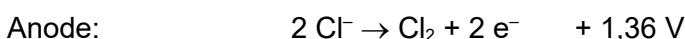
V

Die geringste Zersetzungsspannung findet sich bei der Bildung von H_2 und O_2 . Da jedoch O_2 an Pt-Elektroden eine sehr große Überspannung besitzt (+0,8 V), findet als Anodenreaktion die mit dem nächst niedrigen Redoxpotenzial statt! Es entstehen also H_2 an der Kathode und Cl_2 an der Anode.

Merksatz: Sauerstoff besitzt an Pt (und anderen Edelmetallen) eine hohe Überspannung seine Abscheidung ist deshalb erschwert. Rein rechnerisch wäre die tatsächliche Zersetzungsspannung die Summe aus der Potenzialdifferenz und der Überspannung: $\Delta U = \Delta E + \text{Überspannung} = 1,229 \text{ V} + 0,8 \text{ V} = 2,029 \text{ V}$. Statt O_2 bildet sich an der Anode also Chlor, das an Pt nur eine geringe Überspannung trägt.

Anode:

Merke weiterhin: Wasserstoff besitzt an Pt praktisch keine Überspannung (ca. 0,0 V), weshalb übrigens die Standardwasserstoffelektrode aus Platin besteht. H_2 besitzt eine große Überspannung an Quecksilber.



$$b) \Delta U = 1,36 \text{ V} + 0,41 \text{ V} = 1,77 \text{ V}$$

c) Die Differenz zwischen den Potenzialen (Zersetzungsspannung) und der tatsächlich anzulegenden Mindestspannung wird **Überspannung** genannt. Gründe für die Überspannung:

I. An den Elektroden werden Ionen in neutrale Moleküle überführt. In der unmittelbaren Umgebung der Elektroden führt dies zu einer Verknappung der entsprechenden Ionenkonzentrationen. Nach der NERNST'schen Gleichung hat dies aber Auswirkungen auf die tatsächlichen elektrochemischen Potenziale.

II: Elektrische Widerstände der Leiter sind zu überwinden und führen dazu, dass die anzulegende Spannung größer sein muss.

III. Die angelegte Spannung dient zum einem bestimmten Anteil auch dem gerichteten Transport der Ionen durch das viskose Medium und nicht ausschließlich zur elektrolytischen Zersetzung.

d)

$$V(H_2) = \frac{I \cdot t \cdot R \cdot T}{z(H_2) \cdot F \cdot p} \cdot \eta \Rightarrow V(H_2) = \frac{2,9 A \cdot 9600 s \cdot 0,08314 \frac{L \cdot bar}{K \cdot mol} \cdot 293,15 K}{2 \cdot 96484,56 \frac{A \cdot s}{mol} \cdot 0,95 bar} \cdot 0,92 \approx 3,70 L$$

Da nach der Reaktionsgleichung H_2 und Cl_2 in gleichen Stoffmengen entstehen (Koeffizientenverhältnis 1:1), entstehen auch 3,70 L Cl_2 .

► 5.4

Umrechnung der elektrischen Arbeit $3,8 \text{ kWh} = 3,8 \cdot 1000 \text{ W} \cdot 3600 \text{ s} = 13680000 \text{ Ws}$.

$W = P \cdot t$. (Formel Nr. 15 im Küster-Thiel). Mit $P = U \cdot I$ (Formel Nr. 48 im Küster-Thiel) folgt: $W = U \cdot I \cdot t$

Mit $Q = I \cdot t$ Formel Nr. 42 im Küster Thiel) folgt:

$$W = Q \cdot U$$

Mit $W = P \cdot t = U \cdot I \cdot t$ (Formel-Nr. 15 + 48 im Küster-Thiel) und $Q = I \cdot t$ (Formel-Nr. 42) folgt: $W = U \cdot Q$
=>

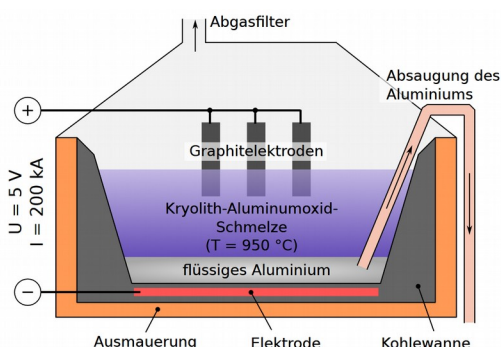
$$Q = \frac{W}{U} = \frac{13680000 \text{ W} \cdot \text{s}}{3,9 \text{ V}} \approx 3507692,3 \frac{\text{W} \cdot \text{s}}{\text{V}} = 3507692,3 \text{ C}$$

Einsetzen in Elektrolyse-Gleichung (S. 213 im Küster-Thiel)

$$\eta = \frac{m \cdot z \cdot F}{M(\text{Zn}) \cdot Q} = \frac{980 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96485,309 \frac{\text{C}}{\text{mol}}}{65,39 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 3507692,3 \text{ C}} \approx 0,82 \cong 82\%$$

► 5.5

a)



wichtige Sachverhalte

- Graphit-Anoden, die von oben in das Elektrolysebad ragen. Hier entsteht das CO_2 , das nach oben abweicht.
- Flüssiges Aluminium auf dem Beckenboden, das abgesaugt werden kann.
- Darüber die spezifisch leichtere Elektrolyseschmelze.

Quelle: www.wikipedia.de

b) Reduktion: $\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$

Oxidation: $2 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{e}^-$

Bei der hohen Temperatur (900 °C) der Schmelzflusselektrolyse, reagiert der Sauerstoff mit dem Graphit zu CO_2 .

Folgereaktion: $\text{O}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2$

Zusammenfassung Oxidation: $2 \text{O}^{2-} + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{e}^-$

Redox-Reaktion: $4 \text{Al}^{3+} + 6 \text{O}^{2-} + 3 \text{C} \rightarrow 3 \text{CO}_2 + \text{Al}$

c) Bei Elektrolysen findet die Kathodenreaktion mit dem größten/positivsten Potenzial statt:

die Halbreaktion Al/Al^{3+} besitzt das Potenzial $E = -1,662 \text{ V}$, die von $\text{H}_2/2\text{H}^+$ besitzt bei $\text{pH}=0$ das Potenzial $E = 0 \text{ V}$ ($\text{pH}=7$, $E = -0,413 \text{ V}$). Statt der Abscheidung von Aluminium, würde sich Wasserstoff bilden.

d) Wegen der hohen Ionenladungen (Al^{3+} und O^{2-}) bildet Al_2O_3 ein sehr stabiles Salzgitter. Der Schmelzpunkt von Al_2O_3 liegt somit auch sehr hoch und beträgt a. 2050 °C. Der Schmelzpunkt wird durch die Zugabe von Kryolith (Natriumhexafluoroaluminat, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$) auf ca. 950 °C gesenkt. Beide Komponenten bilden zusammen ein eutektisches Gemisch.

e) Insbesondere die Abscheidung von Gasen an den Elektroden erfordert eine hohe Überspannung.

Einige mögliche Gründe hierfür:

- Die Diffusion der Ionen zur Elektrode ist erschwert/gehemmt und fordert Energie.
- Die entstehenden Gasblasen müssen Materie/Nachbarteilchen beiseite drücken, was Energie erfordert.
- Die Abstreifung der Solvathülle/Hydrathülle an den Elektroden erfordert Energie [da hier wasserfreie Schmelzflusselektrolyse, ist dieser Unterpunkt hier nicht relevant]
- Die sich bildenden Gase bleiben an der Elektrodenoberfläche adsorbiert, die Ablösung (Desorption) erfordert etwas Energie.
- Weiterhin muss der OHMSchen Widerstand in den elektrischen Leitungen und den Elektroden überwunden werden.

$$\text{f) } Q = \frac{m(\text{Al}) \cdot z \cdot F}{M(\text{Al}) \cdot \eta} = \frac{500000 \text{ g} \cdot 3 \cdot 96485,309 \frac{\text{C}}{\text{mol}}}{26,9815 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,55} = 9752167798 \text{ C}$$

Mit $W = P \cdot t = U \cdot I \cdot t$ (Formel-Nr. 15 + 48 im Küster-Thiel) und $Q = I \cdot t$ (Formel-Nr. 42) folgt: $W = U \cdot Q$
 $\Rightarrow W = 4,5 \text{ V} \cdot 9752167798 \text{ C} \approx 4,388 \cdot 10^{10} \text{ Ws} = 4,388 \cdot 10^{10} \text{ Ws} \approx 12190 \text{ kWh}$

g) Die Neuherstellung von Aluminium belastet die Umwelt enorm.

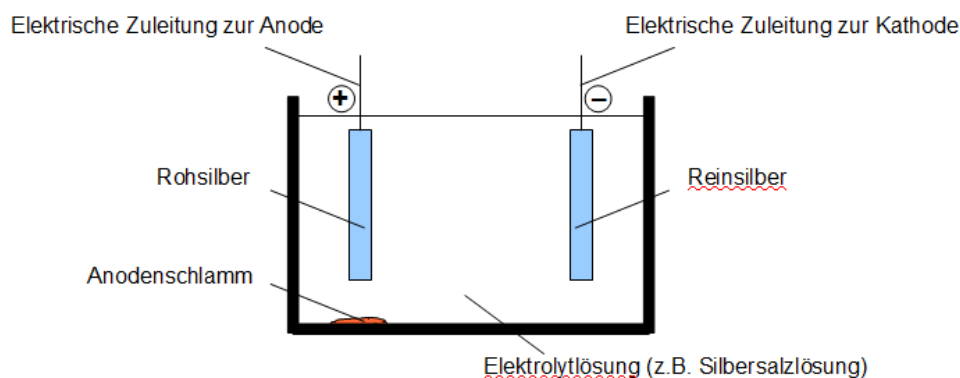
- Tagebau von Bauxit, der ganze Landstriche in Wüsten verwandeln kann.
- Große Abfallmengen (Stichwort: Rotschlamm) bei der Herstellung von Aluminiumoxid aus Bauxit.
- Hoher Strombedarf, vor allem da die Elektrolyse im heißen, geschmolzenen Zustand statt findet.
- Einsatz von der giftigen Fluorverbindung Kryolith.
- Freisetzung großer Mengen CO_2 , nicht nur durch den chemischen Elektrolyseprozess sondern auch durch die Gewinnung der Elektrizität aus fossilen Energieträgern.

Auf der anderen Seite, wird aber ein großer Teil des Aluminiums recycelt. Dieser Prozess erfordert aber auch hohe Energiemengen. Es bleibt festzuhalten, dass für minderwertige Anwendungen (z.B. Verpackungsmaterial wie Aluminiumdosen) die Umweltbelastungen nicht zu rechtfertigen sind!

► **5.6 [FEHLT NOCH]**

► **5.7.**

a) An der Anode löst sich das Silber auf: $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$. Auch die unedleren Fremdmetalle (Cu, Pb) gehen hierbei als Ionen in Lösung. Edlere Ionen, also solche mit einem höheren Standardpotential gehen nicht in Lösung und fallen als **Anodenschlamm** auf dem Boden unterhalb der Elektrode an. Die Ag^+ -Ionen werden an der Kathode in Form von Ag wieder abgeschieden: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$. Damit sich nur reines Ag abscheidet, wählt man bei dem Prozess eine kleine Spannung. Wenn man OHMSche Widerstände etc. vernachlässigt müsste man eigentlich nur eine sehr kleine Spannung nahe 0,0 V anwenden, den elektrochemisch handelt es sich um ein „Nullsummenspiel“: Die Potenzialdifferenz zwischen Anode ($\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$, $E_0 = +0,7791 \text{ V}$) und Kathode ($\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$, $E_0 = +0,7791 \text{ V}$) ist 0,0 V. Durch das Wählen einer sehr kleinen Spannung wird auch gewährleistet, dass sich keine Fremdmetalle (z.B. $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$) abscheiden.

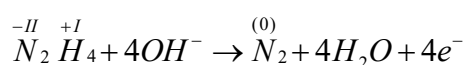
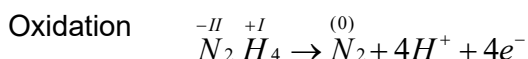


$$\text{b) } m(\text{Ag}) = \frac{M(\text{Ag}) \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \cdot \eta \Rightarrow t = \frac{m(\text{Ag}) \cdot z \cdot F}{M(\text{Ag}) \cdot I \cdot \eta} \Rightarrow t = \frac{150 \text{ g} \cdot 1 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}}{107,868 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 4,6 \text{ A} \cdot 0,693} \approx 42270 \text{ s} \hat{=} 11,7 \text{ Stunden}$$

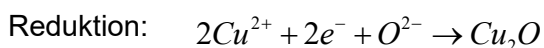
6. Redox-Reaktionen

► **6.1**

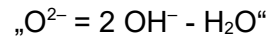
Zum Einrichten von Redoxreaktionen existiert ein Arbeitsblatt mit einer Anleitung zum Aufstellen der Gleichungen und ein weiteres Arbeitsblatt mit Übungsaufgaben!



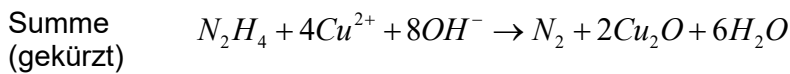
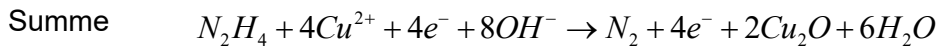
Anpassung an alkalische Reaktionsbedingungen. $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} \Rightarrow$
„ $\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ “



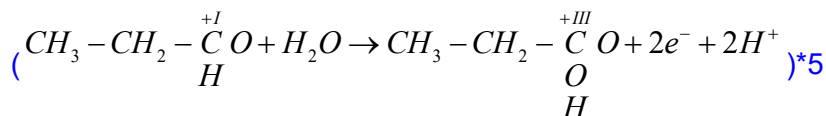
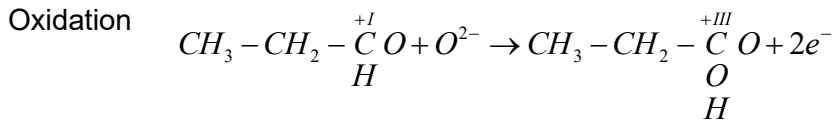
Anpassung an alkalische Reaktionsbedingungen. $\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{OH}^- \Rightarrow$



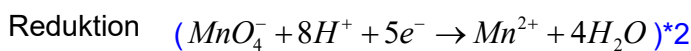
*2, damit Elektronenbilanz ausgeglichen



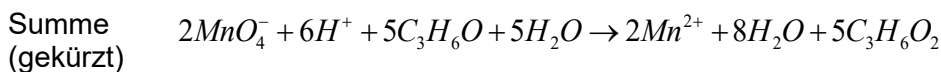
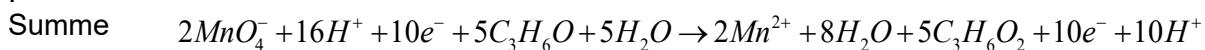
► 6.2.



Im zweiten Schritt:
Anpassung an saure Lösung



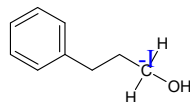
vgl. Tabellenbuch



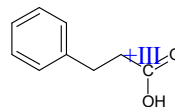
► 6.3

a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung, wobei die organischen Stoffe in Strukturformeln anzugeben sind.

b) Welche Masse an Kaliumpermanganat wird benötigt, wenn 50 g der Carbonsäure hergestellt werden sollen, und die Ausbeute bezogen auf Kaliumpermanganat 85% beträgt? (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2006)

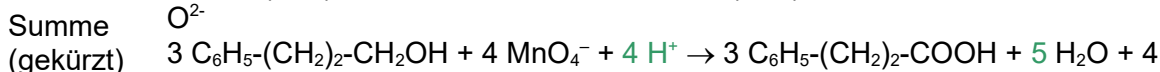
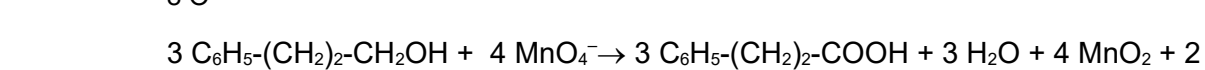
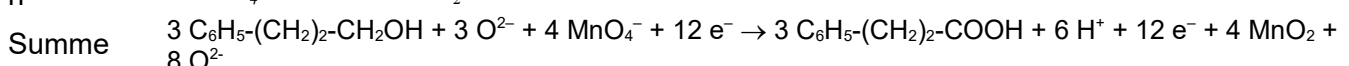
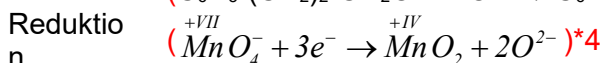
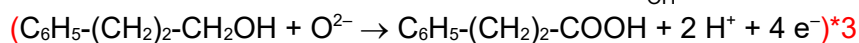
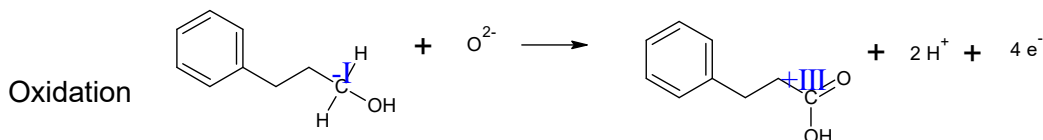


a) 3-Phenyl-1-Propanol

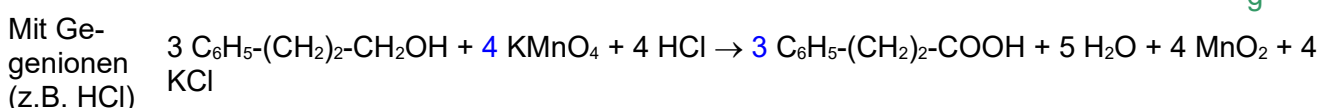


Phenolpropionsäure

b)



Anpassung an saure Lösung



c)

$$n(\text{Carbonsäure}) = \frac{m(\text{Carbonsäure})}{M(\text{Carbonsäure})} \Rightarrow n(\text{Carbonsäure}) = \frac{50 \text{ g}}{150,18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,33293 \text{ mol}$$

Aus dem 3:4-Verhältnis der Koeffizienten folgt:

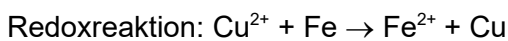
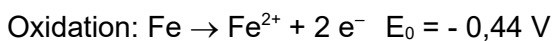
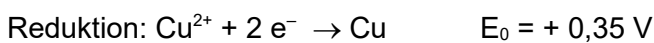
$$n(\text{KMnO}_4) = 4/3 \cdot n(\text{Carbonsäure}) = 1,33333 \cdot 0,33293 \text{ mol} = 0,4439 \text{ mol}$$

$$m(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4) \cdot n(\text{KMnO}_4) \approx 70,15 \text{ g (bei 100%iger Ausbeute)}$$

$$\text{Bei 85%iger Ausbeute: } m(\text{KMnO}_4) = (100/85) \cdot 70,15 \text{ g} = 82,53 \text{ g}$$

► 6.4.

Der Eisennagel verfärbt sich kupferfarben, da sich an seiner Oberfläche Kupfer freiwillig abscheidet. Diese Reaktion erfolgt spontan, da Kupfer als edleres Metall ein höheres Bestreben zeigt, sich gediegen abzuscheiden. Das unedlere Metall Eisen geht dabei in Form von Fe^{2+} in Lösung.



Man erkennt auch an den Standardpotenzialen, dass die Reaktion freiwillig erfolgen kann. Das Potenzial der Reduktion ist positiver/größer als das Potenzial der Oxidation. Die Reaktion kommt zum Erliegen, wenn sich die gesamte Reaktionsfläche, also die Grenzfläche Nagel-Lösung, mit Kupfer bedeckt hat. Dann kann Eisen nicht mehr in Lösung gehen.

► 6.5

a)

| | |
|--------------------|---|
| Reduktion | $\overset{+VII}{\text{IO}_4^-} + 2\text{e}^- \rightarrow \overset{+V}{\text{IO}_3^-} + \text{O}^{2-}$ $(\text{IO}_4^- + 2\text{e}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}) \cdot 5$ |
| Oxidation: | $\text{Mn}^{2+} + 4\text{O}^{2-} \rightarrow \overset{+VII}{\text{MnO}_4^-} + 5\text{e}^-$ $(\text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow \overset{+VII}{\text{MnO}_4^-} + 5\text{e}^- + 8\text{H}_3\text{O}^+) \cdot 2$ |
| Summe | $2\text{Mn}^{2+} + 24\text{H}_2\text{O} + 5\text{IO}_4^- + 10\text{e}^- + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{MnO}_4^- + 10\text{e}^- + 16\text{H}_3\text{O}^+ + 5\text{IO}_3^- + 15\text{H}_2\text{O}$ |
| Redox (gekürzt) | $2\text{Mn}^{2+} + 9\text{H}_2\text{O} + 5\text{IO}_4^- \rightarrow 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ + 5\text{IO}_3^-$ |

b)

Maximal vorhandene Masse $m(\text{Mn})$ bzw. $m(\text{Mn}^{2+})$

$$0,14 = \frac{m(\text{Mn})}{m(\text{Legierung})} \Rightarrow m(\text{Mn}) = 750 \text{ mg} \cdot 0,14 = 105 \text{ mg}$$

Umrechnung in $n(\text{Mn})$

$$n(\text{Mn}) = \frac{m(\text{Mn}^{2+})}{M(\text{Mn})} = \frac{0,105 \text{ g}}{54,93805 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,001911243 \text{ mol}$$

Ermittlung von $n(\text{IO}_4^-)$ bzw. $n(\text{NaIO}_4)$

Wegen dem 2:5-Koeffizientenverhältnis in der Reaktionsgleichung gilt: $n(\text{IO}_4^-) = 0,004778109 \text{ mol}$

$\Rightarrow n(\text{NaIO}_4) = 0,004778109 \text{ mol}$.

Umrechnung in eine Masse $m(\text{NaIO}_4)$

$$m(\text{NaIO}_4) = n(\text{NaIO}_4) \cdot M(\text{NaIO}_4) = 0,004778109 \text{ mol} \cdot 213,892 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx 1,022 \text{ g}$$

c)

$n(\text{MnO}_4^-)$ in 100 mL Lösung

$$c(\text{MnO}_4^-) = \frac{n(\text{MnO}_4^-)}{V(\text{Lsg.})} \Rightarrow n(\text{MnO}_4^-) = c(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{Lsg.}) = 8 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,8 \text{ mmol}$$

$n(\text{Mn})$ in 750 mg Legierung

Jedes Mn-Atom wird durch Oxidation in ein MnO_4^- -Molekülion überführt (Koeffizientenverhältnis 1:1) => $n(\text{Mn}) = n(\text{MnO}_4^-) = 0,8 \text{ mmol}$

Umrechnung in $m(\text{Mn})$

$$m(\text{Mn}) = n(\text{Mn}) \cdot M(\text{Mn}) = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 54,93805 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,04395044 \text{ g}$$

Berechnung des Massenanteils

$$w(\text{Mn}) = \frac{m(\text{Mn})}{m(\text{Legierung})} = \frac{0,04395044 \text{ g}}{0,75 \text{ g}} \approx 0,059 \cong 5,9\%$$

► 6.6a)

Reduktion $\overset{+VI}{\text{Cr}}_2 \text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ vgl. z.B. Tabellenbuch

Oxidation: $(\text{H}_3\text{C}-\overset{0}{\text{C}}\text{H}(\text{OH})-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{+II}{\text{C}}(\text{O})-\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-) \cdot 3$

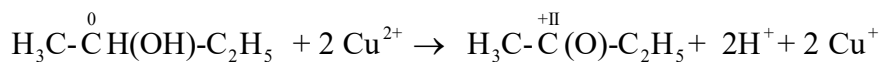
Summe $\overset{+VI}{\text{Cr}}_2 \text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- + 3 \text{H}_3\text{C}-\overset{0}{\text{C}}\text{H}(\text{OH})-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow 3 \text{H}_3\text{C}-\overset{+II}{\text{C}}(\text{O})-\text{C}_2\text{H}_5 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

Redox $\overset{+VI}{\text{Cr}}_2 \text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 3 \text{H}_3\text{C}-\overset{0}{\text{C}}\text{H}(\text{OH})-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow 3 \text{H}_3\text{C}-\overset{+II}{\text{C}}(\text{O})-\text{C}_2\text{H}_5 + 2 \text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

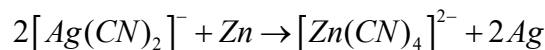
(gekürzt)

b) In saurer Lösung besteht die Gefahr, dass das entstehende Butanal gleich zu Butansäure abdestilliert wird. Um dem vorzubeugen, müsste es z.B. ständig abdestilliert werden. Eine weitere Alternative würde, die Lösung nur schwach anzusäuern, um die Oxidationskraft des Kaliumdichromats zu verringern.

c) Es müsste ein milderes Oxidationsmittel als $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ eingesetzt werden, z.B. Cu^{2+} .



► 6.7



► 6.8

a) Oxidation: $\overset{+IV}{\text{S}} \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \overset{+VI}{\text{S}} \text{O}_4^{2-} + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+$

Reduktion: $\overset{-I}{\text{H}_2} \overset{-II}{\text{O}_2} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2 \overset{-II}{\text{O}}$

Redox: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$

b) Bei der Reduktion von H_2O_2 entsteht nur H_2O und keine störenden Fremdionen. Weiterhin lassen sich H_2O_2 -Überschüsse einfach verkochen: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ O}_2$. Dass es überhaupt als

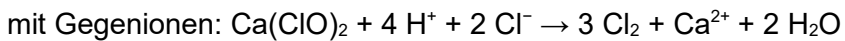
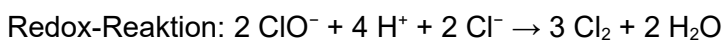
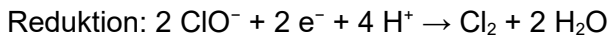
Oxidationsmittel taugt, liegt am hohen Standardpotenzial der entsprechenden Reduktion ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$).

$$c) \quad n(\text{BaSO}_4) = \frac{m(\text{BaSO}_4)}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{0,1970\text{g}}{233,391\frac{\text{g}}{\text{mol}}} \approx 0,000844\text{mol}$$

$\Rightarrow n(\text{S}) = 0,000844\text{ mol}$ (da in 1 BaSO_4 -Teilchen ein 1 S enthalten ist).

$$m(\text{S}) = n(\text{S}) \cdot M(\text{S}) = 0,000844\text{ mol} \cdot 32,066\text{ g/mol} \approx 0,027\text{ (}\approx 2,7\%)$$

► 6.9



► 6.10

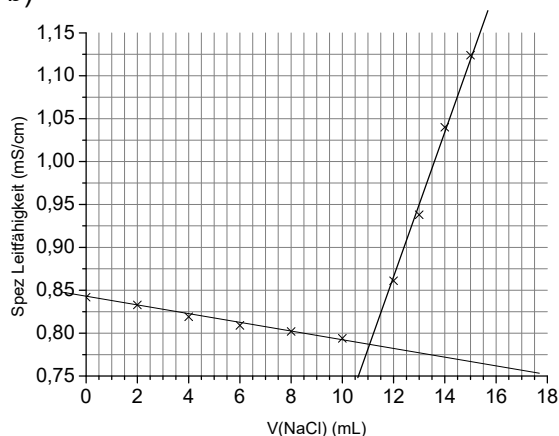


7. Konduktometrie

► 7.1

a) Zu Beginn nimmt die spezifische Leitfähigkeit leicht ab, da durch Zugabe der Maßlösung Ag^+ -Ionen durch Ausfällung entfernt und durch Na^+ -Ionen ersetzt werden, die jedoch eine geringere spezifische Leitfähigkeit besitzen. Die Tabellenwerte für unendliche Verdünnung bei 18 °C lauten: Ag^+ : $54\text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; Na^+ : $44\text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. In folgender Reaktionsgleichung sind die Ionen, die die Leitfähigkeit verursachen, in Ionenschreibweise notiert: $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- + \text{NaCl} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{Na}^+ + \text{AgCl (s)}$. Am Äquivalenzpunkt erreicht die Leitfähigkeit ein Minimum, hier liegen nur noch NO_3^- - und Na^+ -Ionen in Lösung vor. Weitere Zugabe an Maßlösung ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) erhöht jetzt die Ionenkonzentration und damit nimmt auch die Leitfähigkeit stark zu.

b)

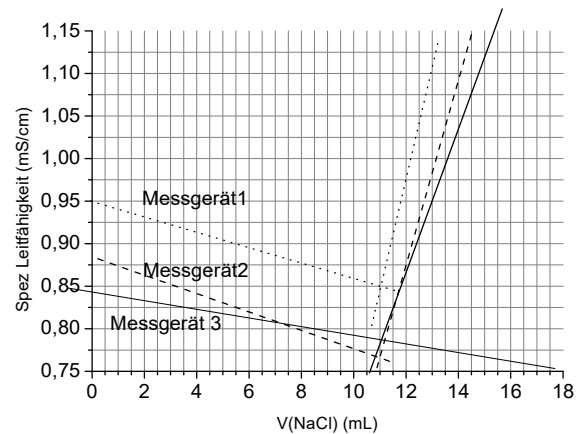


Der Äquivalenzpunkt liegt bei ca. 11,0 mL (siehe Interpolation im Schaubild). Er findet sich am Schnittpunkt der beiden Ausgleichsgeraden.

$$n(\text{NaCl}) = c(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl-Lsg.}) = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,011 \text{ L} = 0,0055 \text{ mol} \quad 1:1\text{-Koeffizientenverhältnis} \Rightarrow n(\text{AgNO}_3) = 0,0055 \text{ mol.}$$

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{n(\text{AgNO}_3)}{V(\text{Lsg.})} = \frac{0,0055 \text{ mol}}{0,05 \text{ L}} \approx 0,11 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

c) Wegen der unterschiedlichen Zellenkonstanten der Leitfähigkeitsmesser können relativ große Unterschiede in den Messwerten entstehen. Trotzdem wird bei allen Geräten der Äquivalenzpunkt bei ca. 11,0 mL liegen. Nur diese Angabe ist für die Berechnung entscheidend, die Absolutwerte der Messungen fließen nicht mit ein.



► 7.2

a) Leitwert bezeichnet den Kehrwert des elektrischen Widerstandes. Die Einheit ist damit Ω^{-1} bzw. $1/\Omega$, die auch als Siemens (S) definiert wird. $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$. Sie hängt beispielsweise von der Wegstrecke des elektrischen Stroms im Elektrolyten, der Temperatur und der enthaltenen Ionenarten und deren Konzentration ab.

Die spezifische Leitfähigkeit gibt die Leitfähigkeit einer Ionensorte an.

Die spezifische Leitfähigkeit ist der Kehrwert der spezifischen Widerstands. Die Einheit des spezifischen Widerstandes ist S/cm.

Die molare Äquivalenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung gibt Auskunft wie hoch die Leitfähigkeit einer Ionensorte bei angenommener unendlicher Verdünnung ist. Hintergrund ist, dass hier die Leitfähigkeit am höchsten ist, da sich die Ionen nicht gegenseitig beeinflussen, wie bei endlichen Verdünnungen. Zum Vergleich der Ionensorten (z.B. Fe^{3+} , Na^+ , Fe^{2+} , K^+ etc.) untereinander, wird bei der Angabe die Leitfähigkeit auch noch durch die Ladungszahl geteilt. Diese Äquivalenzleitfähigkeit wird molar angegeben, als „... pro mol“, d.h. noch durch die Stoffmenge geteilt.

b) Die spezifische Leitfähigkeit hängt beispielsweise ab von: Ionenart, Ionenkonzentration, Temperatur und der Viskosität des Mediums

c) Eine besonders hohe molare Äquivalenzleitfähigkeit besitzen H_3O^+ -Ionen und OH^- -Ionen. Dies kommt durch den besonderen Transportmechanismus (Grotthuß-Mechanismus) zustande, bei dem durch Umklappen von Elektronenpaaren H^+ „hüpfend“ weiter gegeben werden kann.

► 7.3

a) Die Zellenkonstante K ist abhängig von der individuellen Geometrie der Messsonde, also abhängig vom effektiven Elektrodenabstand und der effektiven Querschnittsfläche:

$$K = \frac{\text{effektiver Elektrodenabstand (l)}}{\text{effektive Querschnittsfläche (A)}} \quad \text{Man erkennt die Einheit von K: } \frac{\text{cm}}{\text{cm}^2} = \frac{1}{\text{cm}} = \text{cm}^{-1}$$

Diese beiden Größen können allerdings nicht durch einfaches Messen mit dem Lineal bestimmt werden, so fließt z.B. in die effektive Querschnittsfläche auch die Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden ein.

Statt dessen wird die Zellenkonstante durch eine Messung des Leitwerts G (Einheit: S) mithilfe einer Kalibrierlösung bekannter Leitfähigkeit κ (Einheit: mS/cm) ermittelt. Betrachtet man diese beiden Einheiten, so kann man sich die Formel auch selbst herleiten („Eselsbrücke“!)

$$\kappa = G \cdot K \quad \text{Einheiten:} \quad \frac{\text{mS}}{\text{cm}} = \text{mS} \cdot \frac{1}{\text{cm}}$$

$$K = \frac{\kappa}{G} = \frac{1,28 \frac{\text{mS}}{\text{cm}}}{1,347 \text{ mS}} = 0,950 \frac{1}{\text{cm}}$$

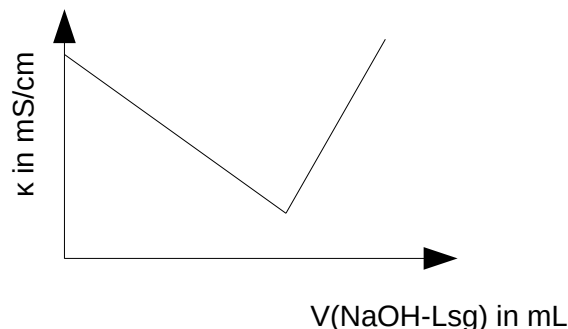
Ein Konduktometer misst zwar „nur“ den Leitwert (Kehrwert des Widerstandes), aber da man es mit der Zellekonstante gefüttert hat (während der Kalibrierung), kann es die Leitfähigkeit der Lösung anzeigen.

Die Zellenkonstante ändert sich im Lauf der Lebenszeit der Messsonde. Deshalb sollte vor Absolutmessungen der Leitfähigkeit das Gerät stets kalibriert werden.

b) Die Ionenzahl bleibt während der Titration gleich!



Man erkennt: Während der Titration wird das besonders leitfähige H^+ (H_3O^+) durch das weniger leitfähige Na^+ ersetzt. Daraus folgt, dass die Gesamtleitfähigkeit der Lösung bis zum ÄP abnimmt, von dort aber dann stark zunimmt, weil ab da, das hinzukommende OH^- (besonders leitfähig!) nicht mehr abreagiert, sondern bestehen bleibt. Verlauf:



7.4 Konduktometrische Fällungsanalyse von Chlorid

a) ÄP bei 13,25 mL

$$n(Ag^+) = n(Cl^-) = c \cdot V \cdot t = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,01325 \text{ L} \cdot 0,979 \approx 0,0006486 \text{ mol}$$

$$m(Cl^-) = 0,0006486 \text{ mol} \cdot 35,453 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,02299 \text{ g}$$

Berücksichtigung der Aliquotierung: $m_{\text{gesamt}}(Cl^-) = 0,02299 \text{ g} \cdot 5 \approx 0,1150 \text{ g}$

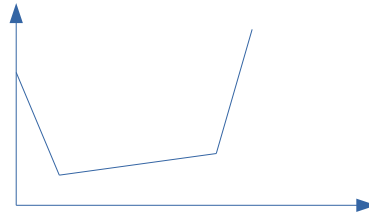
$$\text{Massenanteil: } w(Cl^-) = \frac{m(Cl^-)}{m_{\text{gesamt}}} \approx \frac{0,1150 \text{ g}}{2,002 \text{ g}} \approx 0,057$$

b) Während der Titration wird das ausfallende Cl^- durch das hinzukommende NO_3^- ersetzt. Offensichtlich unterscheiden sich diese beiden Ionenarten nur geringfügig in ihren Leitfähigkeiten. Da der Ast leicht abfällt, ist das Nitrat geringfügig schlechter leitfähig als Chlorid.

7.5

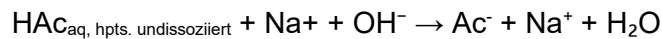
a) Auf der y-Achse ist die Leitfähigkeit (κ in mS/cm oder S/cm o.ä.) aufgetragen. Auf der x-Achse ist das NaOH-Volumen aufgetragen.

Grober Kurvenverlauf:



b) Während der Titration bleibt die Ionenkonzentration konstant! Die Abnahme der Leitfähigkeit hat nicht mit der Abnahme der Gesamtionenkonzentration zu tun! Mit jedem Tropfen NaOH-Zugabe werden zwar H_3O^+ -Ionen vernichtet, es kommen jedoch Na^+ -Ionen dazu! Diese sind allerdings nicht so leitfähig wie die H_3O^+ -Ionen, weshalb bis zum 1. ÄP die Leitfähigkeit sinkt.

Ab dem 1. ÄP nimmt dann die Leitfähigkeit wieder zu. Hier findet folgende Reaktion statt:



Es entstehen in der Lösung also (wenig) leitfähige Na^+ und OH^- -Ionen.

Ab de, 2. ÄP bleiben dann nicht nur die Na^+ -Ionen, sondern auch die hoch leitfähigen, zugetropften OH^- -Ionen erhalten. Die Leitfähigkeit nimmt deshalb wieder stärker zu.

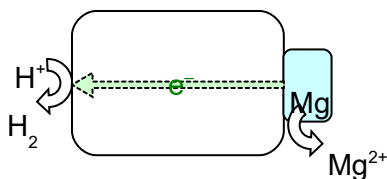
c) bitte selbst ausrechnen! Bis zum 1. ÄP wird nur die Chlorsäure erfasst. Die Differenz zwischen 1. und 2. ÄP dient dann der Erfassung der Salpetersäure.

8. Korrosion

► 8.1

Es handelt sich um eine Opferanode. Das Magnesium wirkt als Anode und wird über die Zeit allmählich zu Mg^{2+} oxidiert. Dadurch wird verhindert, dass sich das zu schützende Metall selbst oxidativ auflöst. Die Opferanode muss von Zeit zu Zeit gegen eine neu ausgetauscht werden, da sie sich auflöst.

Um die Korrosion des zu schützenden Metalls zu verhindern, muss die Opferanode unedler sein, also eine höhere Tendenz haben in Lösung zu gehen. Wirken nun Oxidationsmittel (z.B. H^+ , durch natürlicher Säuregehalt im Boden) auf das zu schützende Metall ein, so entsteht dort H_2 . ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$). Die Elektronen stammen jedoch letztendlich von der Opferanode, die über das Metall zum Oxidationsmittel transportiert werden. Prinzip: $2\text{H}^+ + \text{Me} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Me}^+$. Das Metall wird durch die elektrisch leitende Verbindung zum Magnesium geschützt.



Literatur

Atkins P.W.: Physikalische Chemie, 2. Auflage, 1996, VCH Verlagsgesellschaft

Kunze U.R.: Grundlagen der quantitativen Analyse, 1990, Thieme