

**Walther NERNST (1864 – 1941)**, war ein bedeutender Physiker und Chemiker mit zahlreichen bahnbrechenden Entdeckungen. Nach seiner Promotion bei F. KOHLRAUSCH entwickelte er 1889 die **NERNST-Gleichung**. 1891 stellte er das **NERNSTsche Verteilungsgesetz** auf, das die Verteilung von Stoffen in zwei Phasen beschreibt. Im Jahr 1897 erfand er die nach ihm benannte **NERNST-Lampe**, deren Lichtspektrum dem natürlichen Sonnenlicht ähnelt. Im Gegensatz zur damals üblichen Kohlenfadenlampe oder den heutigen Metallfadenlampen benötigt sie kein Vakuum oder Schutzgas, sondern kann in Luft betrieben werden. Die elektrische Leitfähigkeit beruht nicht auf Elektronen wie bei Metallen, sondern auf elektrolytischer Leitung von zweifach negativ geladenen Sauerstoffionen. 1905 formulierte er den **3. Hauptsatz der Thermodynamik (NERNSTscher Wärmesatz)**. Eine Konsequenz daraus ist die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes der Temperatur. Nernst erhielt den **Nobelpreis für Chemie für das Jahr 1920** „als Anerkennung für seine thermochemischen Arbeiten“. Weiterhin untersuchte er die Prozesse in Verbrennungsmotoren, mit praktischer Bedeutung für Automobile, wobei er zur Leistungssteigerung als einer der ersten die **Lachgaseinspritzung** anwandte, die auch heute noch angewendet wird. Der Autoliebhaber kaufte im Jahr 1899 das erste Privatauto in Göttingen. NERNST war auch an der Entwicklung des ersten E-Pianos BECHSTEIN-SIEMENS-NERNST-Flügel, auch „**Neo-BECHSTEIN**“ genannt, beteiligt.



Nernst an einem Neo-Bechstein

Walther NERNST galt unter seinen Mitarbeitern als eigenwillig und etwas verschoben. Einer von ihnen erzählte: „Den NERNST'schen Wärmesatz finden Sie im Lexikon unter „M“. Warum? Na unter: MEIN Wärmesatz!“



Nernst Lamps: „Made to Order Sunshine“

**Vorbemerkungen: Sofern nicht anders angegeben, gilt für alle Aufgaben die Temperatur  $\vartheta = 25\text{ °C}$ . Wenn nicht anders angegeben, gelten die Standardpotenziale aus dem Tabellenbuch.**

- Leiten Sie das aus der allgemeinen Form der Nernstschen Gleichung, die bei  $25\text{ °C}$  und verdünnten Lösungen gültige Formel mit dem dekadischen Logarithmus und Stoffmengenkonzentrationen (c) her. Hinweise:

$$\text{allgemeine Form der Nernstschen Gl.: } E = E^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a(Ox)}{a(Red)} \quad \text{Logarithmusgesetz: } \log_b x = \frac{\log_a x}{\log_a b}$$

- Eine Chromelektrode taucht in eine  $\text{Cr}^{3+}$ -Lösung mit  $c(\text{Cr}^{3+}) = 50\text{ mmol/L}$ . Berechnen Sie das elektrochemische Potenzial der Halbzelle.  $E^0(\text{Cr}/\text{Cr}^{3+}) = -0,744\text{ V}$ .
- Wie groß ist das elektrochemische Potenzial eines  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ -Halbelements, wenn die  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration  $\beta(\text{Cu}^{2+}) = 5\text{ g/L}$  beträgt?
- Ein Konzentrationselement besteht aus einer  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ -Halbzelle mit  $c(\text{Ag}^+) = 1\text{ mol/L}$  und einer  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ -Halbzelle mit  $c(\text{Ag}^+) = 0,1\text{ mol/L}$ . Berechnen Sie die Spannung (elektromotorische Kraft).
- Wie groß ist die Stoffmengenkonzentration  $c(\text{Pb}^{2+})$ , wenn das Potenzial der Halbzelle  $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}$   $E = -0,17\text{ V}$  beträgt? Hinweis:  $E^0(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) = -0,13\text{ V}$ .
- Berechnen Sie das elektrochem. Potenzial einer Halbzelle mit  $c(\text{MnO}_4^-) = 0,15\text{ mol/L}$  und  $c(\text{Mn}^{2+}) = 0,5\text{ mol/L}$  bei  $\text{pH} = 3$ .
- In einer Wasserstoffhalbzelle liegt das Redoxsystem  $\text{H}_2/\text{H}^+$  vor.
  - Leiten Sie eine Formel her, mit der man anhand des pH-Werts, das Potenzial einer Wasserstoffhalbzelle, bzw. des Redoxsystems  $\text{H}^+/\text{H}_2$  berechnen kann. Anleitung: Formulieren Sie zuerst die Nernst'sche Gleichung für das Problem. Bedenken Sie dann, dass folgendes Logarithmusgesetz zur Vereinfachung beiträgt:  **$\lg x^2 = 2 \cdot \lg x$** . Ersetzen Sie zum Schluss  $c(\text{H}^+)$  durch  $10^{-\text{pH}}$  und vereinfachen Sie weiter!
  - Berechnen Sie das elektrochemische Potenzial des Redoxsystems  $\text{H}^+/\text{H}_2$  bei  $\text{pH} = 0$  und bei  $\text{pH} = 7$ .
- Die gemessene Spannung in einer  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ -Konzentrationselement beträgt  $\Delta E = 20\text{ mV}$ . Um welchen Faktor unterscheiden sich die beiden  $\text{CuSO}_4$ -Konzentrationen der Halbzellen?

9. Eine Eisenelektrode taucht in eine 4-prozentige Eisen(II)-chloridlösung ( $\rho(\text{Lsg.}) = 1,0375 \text{ g/cm}^3$ ). Berechnen Sie das Redoxpotenzial der Lösung.
10. Eine 0,05-molare Kaliumdichromatlösung mit dem pH-Wert 2,0, enthält eine  $\text{Cr}^{3+}$ -Konzentration von  $c(\text{Cr}^{3+}) = 0,2 \text{ mol/L}$ . Berechnen Sie das Redox-Potenzial der Lösung
11. Eine Platinelektrode taucht in eine saure Lösung mit den Konzentrationen  $c(\text{Mn}^{2+}) = 0,8 \text{ mol/L}$  und  $c(\text{MnO}_4^-) = 0,5 \text{ mol/L}$ . Berechnen Sie das Potenzial der Elektrode bei...
  - a) pH = 0            b) pH = 7
  - c) Bei welchem dieser beiden pH-Werte sind die oxidierenden Eigenschaften der Lösung am größten?
12. Bis zu welchem pH-Wert kann eine  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ -Lösung mit  $c(\text{MnO}_4^-) = 0,1 \text{ mol/L}$  und  $c(\text{Mn}^{2+}) = 0,0001 \text{ mol/L}$  eine Chloridionen-haltige Lösung mit  $c(\text{Cl}^-) = 1 \text{ mol/L}$  zu Chlor oxidieren?
13. Ein Silber-Bezugshalbelement besteht aus einem Silberdraht, der in eine Lösung mit  $c(\text{Ag}^+) = 0,1 \text{ mol/L}$  taucht. Es wird mit einer Messhalbzelle verschaltet, in der eine Ag-Elektrode in eine Kaliumchromatlösung ( $c = 75 \text{ mmol/L}$ ) taucht. Zu dieser Lösung werden wenige Tropfen  $\text{AgNO}_3$  mit  $c(\text{Ag}^+) = 0,1 \text{ mol/L}$  getropft, wobei sich ein gelber Feststoff bildet. Die gemessene Spannung zwischen den beiden Halbelementen beträgt  $U = 244 \text{ mV}$ .
  - a) Zeichnen Sie einen vollständig beschrifteten Versuchsaufbau
  - b) Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt des gelben Feststoffs und vergleichen ihn mit dem Tabellenwert.
  - c) Berechnen Sie die Löslichkeit des Salzes in Wasser in mol/L.
14. Berechnen Sie anhand des Löslichkeitsproduktes von Silberchromat das Potential einer Halbezelle, die aus einer Ag-Elektrode besteht die in eine Kaliumchromatlösung-Lösung mit  $c = 100 \text{ mmol/L}$  taucht. Zu dieser Lösung werden 2-3 Tropfen  $\text{AgNO}_3$ -Lösung gegeben.
15. Ein Halbzelle/Halbelement besteht aus einer Bleielektrode die in eine 0,1-M-Bleinitratlösung taucht. Diese Zelle wird über einen „Stromschlüssel“ mit einer Halbezelle verschaltet, die aus einer Bleielektrode besteht, die in eine 0,1-M-Natriumsulfatlösung taucht. Tropft man etwas Blei zu dieser Lösung kann man zwischen beiden Halbzellen eine Spannung von 0,172 V messen. Berechnen Sie  $K_L$  der schwerlöslichen Verbindung.
16. Welche Spannung lässt sich bei einem Galvanischen Element messen, das aus einer Normalwasserstoffelektrode und einer Wasserstoffelektrode besteht, die in eine Säurelösung mit pH = 3,0 taucht?

#### Aufgaben zur Gleichgewichtslage von Redox-Reaktionen

17. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante  $K_C$  folgender Redox-Reaktionen und prüfen Sie auf Plausibilität
  - a) Eisen(II)-Ionen reagieren mit Cer(IV)-Ionen.
  - b) Permanganat-Ionen reagieren im Sauren mit Chloridionen zu elementarem Chlor und Mangan(II).
18. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion zwischen  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Fe}^{2+}$  beträgt  $K_C = 3,22 \text{ mol}^* \text{L}^{-1}$ . Wie groß ist demnach das Standardpotential von  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , wenn das Standardpotential von  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  mit 0,81 V angenommen wird?



*Walther Nernst mit Familie in seinem Automobil (um die Jahrhundertwende)*

## Musterlösungen – ohne Gewähr

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.

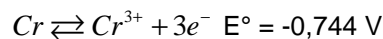
$$\ln \frac{c(Ox)}{c(Red)} = \log_e \frac{c(Ox)}{c(Red)} = \frac{\lg \frac{c(Ox)}{c(Red)}}{\lg e}$$

Damit folgt aus der Nernst'schen Gleichung:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \frac{\lg \frac{c(Ox)}{c(Red)}}{\lg e} = E^0 + \frac{RT}{zF \lg e} \cdot \lg \frac{c(Ox)}{c(Red)} \Rightarrow E = E^0 + \frac{8,3144 \frac{J}{Kmol} \cdot 298,15K}{z \cdot 96484,56 \frac{C}{mol} \cdot 0,4342944819} \cdot \lg \frac{c(Ox)}{c(Red)}$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \cdot \lg \frac{c(Ox)}{c(Red)}$$

2.



$$E = E^0 + \frac{0,0592V}{z} \cdot \lg \frac{c(Ox)}{c(Red)} \quad c(Red) \text{ wäre hier } c(Cr). \text{ Da Cr in heterogener Phase vorliegt, wird es nicht beachtet.}$$

$$E = E^0 + \frac{0,0592V}{z} \cdot \lg c(Cr^{3+}) \Rightarrow E = -0,744V + \frac{0,0592V}{3} \cdot \lg(0,05) \approx -0,770V$$

3.

Umrechnung der Massenkonzentration in die Stoffmengenkonzentration

$$\beta(Cu^{2+}) = 5 \text{ g pro Liter. } 5 \text{ g entsprechen } 0,07868 \text{ mol (mit } n = m/M \text{ berechnet). } \Rightarrow c(Cu^{2+}) = 0,07868 \text{ mol/L}$$

Einsetzen in die Nernst'sche Gleichung

$$E(Cu / Cu^{2+}) = E^0(Cu / Cu^{2+}) + \frac{0,059V}{n} \cdot \lg c(Cu^{2+}) = 0,34V + \frac{0,059V}{2} \cdot \lg 0,07868 \approx 0,31V$$

4.

$$\text{Potenzial der ersten Halbzelle: } E(Ag/Ag^+) = E^0(Ag/Ag^+) = 0,80V$$

Potenzial der zweiten Halbzelle:

$$E(Ag / Ag^+) = E^0(Ag / Ag^+) + \frac{0,059V}{n} \cdot \lg c(Ag^+) = 0,80V + \frac{0,059V}{1} \cdot \lg 0,1 \approx 0,74V$$

$$\text{Die gemessene Spannung entspricht der Potenzialdifferenz: } U = 0,80 V - 0,74 V \approx 0,06 V$$

5.

Einsetzen in die Nernst'sche Gleichung und Auflösen nach der Unbekannten:

$$E(\text{Pb} / \text{Pb}^{2+}) = E^0(\text{Pb} / \text{Pb}^{2+}) + \frac{0,059V}{n} \cdot \lg c(\text{Pb}^{2+}) \Rightarrow$$

$$-0,17V = -0,13V + \frac{0,059V}{2} \cdot \lg c(\text{Pb}^{2+}) \Rightarrow$$

$$-1,355932 = \lg c(\text{Pb}^{2+}) \Rightarrow 10^{-1,355932} = 10^{\lg c(\text{Pb}^{2+})} \Rightarrow 0,044 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \approx c(\text{Pb}^{2+})$$

6.



$\text{pH} = 3 \Rightarrow c(\text{H}^+) = 10^{-3} \text{ mol/L} = 0,001 \text{ mol/L}$

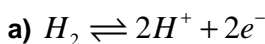
$$E(\text{Mn}^{2+} / \text{MnO}_4^-) = E^0(\text{Mn}^{2+} / \text{MnO}_4^-) + \frac{0,059V}{5} \cdot \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})} \Rightarrow$$

$$E(\text{Mn}^{2+} / \text{MnO}_4^-) = 1,51V + \frac{0,059V}{5} \cdot \lg \frac{0,15 \cdot (0,001)^8}{0,5} \approx 1,22V$$

Das Potenzial des Redoxsystems hängt stark vom pH-Wert bzw. von der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration  $c(\text{H}^+)$  ab. Grund: Die entsprechende Konzentration fließt in 8ter Potenz ein, also „hoch 8“. Die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration beeinflusst so das Rechenergebnis stark. Man kann dies auch Verallgemeinern: Bei vielen Redoxsystemen ist das Potenzial stark vom pH-Wert abhängig. Das sind genau die Redoxsysteme, bei denen in den entsprechenden Teilgleichungen vor  $\text{H}^+$  oder  $\text{OH}^-$  große Koeffizienten stehen. Diese fließen nämlich bei der Nernst'schen Gleichung als Hochzahlen ein!

Den Sachverhalt, dass eine niedrigere  $\text{H}^+$ -Konzentration zu einem kleineren Potenzial kann man sich auch mit dem Prinzip des kleinsten Zwangs plausibel machen: Erniedrigt man die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration, d.h. erhöht man der pH-Wert, so verschiebt sich das Gleichgewicht  $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$  in die Richtung, bei der dieser äußere Zwang verkleinert wird. Das Gleichgewichts verschiebt sich nach rechts. Dabei werden Elektronen freigesetzt, die dem Reaktionspartner zur Verfügung gestellt werden. Die reduzierenden Eigenschaften des Redoxpaares nehmen zu, es liegt ein stärkeres Reduktionsmittel vor. **Je kleiner/negativer das Standardpotenzial, desto stärker ist das darin enthaltene Reduktionsmittel.** Auch diesen Merksatz kann man sich leicht selber herleiten, wenn man bedenkt, dass z.B. Alkalimetalle (Li, Na, K) starke Tendenzen haben Elektronen abzugeben. Diese Stoffe sind also starke Reduktionsmittel. Entsprechend sind auch die Standardpotenziale sehr klein, z.B.  $-3,04 \text{ V}$  für  $\text{Li}/\text{Li}^+$ .

7.



$$E(\text{H}_2 / \text{H}^+) = E^0(\text{H}_2 / \text{H}^+) + \frac{0,059V}{n} \cdot \lg c^2(\text{H}^+) \Rightarrow$$

$$E(\text{H}_2 / \text{H}^+) = 0,00V + \frac{0,059V}{2} \cdot \lg c^2(\text{H}^+) \Rightarrow$$

$$E(\text{H}_2 / \text{H}^+) = \frac{0,059V}{2} \cdot \lg c^2(\text{H}^+) \Rightarrow \text{Logarithmusgesetz: } \lg x^2 = 2 \cdot \lg x \Rightarrow$$

$$E(\text{H}_2 / \text{H}^+) = \frac{0,059V \cdot 2}{2} \cdot \lg c(\text{H}^+) \Rightarrow$$

$$E(\text{H}_2 / \text{H}^+) = 0,059V \cdot \lg c(\text{H}^+) \Rightarrow$$

$$E(\text{H}_2 / \text{H}^+) = 0,059V \cdot \lg 10^{-\text{pH}} \Rightarrow$$

$$E(\text{H}_2 / \text{H}^+) = 0,059V \cdot -\text{pH} \Rightarrow$$

$$E(\text{H}_2 / \text{H}^+) = -\text{pH} \cdot 0,059V$$

b)  $\text{pH} = 0 \Rightarrow E(\text{H}_2/\text{H}^+) = -\text{pH} \cdot 0,059 \text{ V} = 0,00 \text{ V}$ . Dieses Ergebnis verwundert nicht, da  $\text{pH} = 0$  bedeutet, dass  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,0 \text{ mol/L}$  beträgt. Für Ionenkonzentrationen von  $1,0 \text{ mol/L}$  gilt gerade das Standardpotenzial.

$\text{pH} = 7 \Rightarrow E(\text{H}_2/\text{H}^+) = -\text{pH} \cdot 0,059 \text{ V} \approx -0,41 \text{ V}$ . Dies entspricht gerade dem Wert, der in vielen elektrochemischen Spannungsreihen (z.B. Abitur-Tabelle) auch ausgewiesen ist.

8.

Die Konzentration eines Halbelements wird willkürlich mit  $c(\text{Cu}^{2+}) = 1 \text{ mol/L}$  angenommen. Das Potenzial dieses Halbelements beträgt damit  $E_1 = +0,35 \text{ V}$  (Standardpotenzial).

Die Spannung ist der Differenzbetrag zwischen beiden Potenzialen.  $\Delta U = |E_2 - E_1|$ . Für das andere Potenzial gilt also z.B.  $E_2 = \Delta U + E_1 = 0,35 \text{ V} + 0,02 \text{ V} = 0,37 \text{ V}$ . (Genauso kann man auch von  $E_2 = 0,33 \text{ V}$  ausgehen)

Wie groß ist also  $c(\text{Cu}^{2+})$ , wenn  $E_2 = 0,37 \text{ V}$ ?

$$E = E^\circ + \frac{0,0592 \text{ V}}{z} \cdot \lg c(\text{Cu}^{2+}) \Rightarrow$$

$$\lg c(\text{Cu}^{2+}) = \frac{(E - E^\circ) \cdot z}{0,0592 \text{ V}} \Rightarrow$$

$$\lg c(\text{Cu}^{2+}) = \frac{(0,37 \text{ V} - 0,35 \text{ V}) \cdot 2}{0,0592 \text{ V}} = 0,675675$$

$$c(\text{Cu}^{2+}) = 10^{0,675675} \approx 4,739 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Die Lösungen unterscheiden sich in ihren  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentrationen um das 4,739-fache.

z.B.  $c_1(\text{CuSO}_4) = 1 \text{ mol/L}$ ,  $c_2(\text{CuSO}_4) = 4,739 \text{ mol/L}$

z.B.  $c_1(\text{CuSO}_4) = 1 \text{ mol/L}$ ,  $c_2(\text{CuSO}_4) = 0,211 \text{ mol/L}$

z.B.  $c_1(\text{CuSO}_4) = 0,5 \text{ mol/L}$ ,  $c_2(\text{CuSO}_4) = 0,106 \text{ mol/L}$  etc.

9.

### Umrechnung in $c(\text{FeCl}_2)$

100 g der Lösung entsprechen dem Volumen  $V = m/\rho = 100 \text{ g}/1,0375 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 96,386 \text{ mL}$  und enthalten 4 g (= 0,03156 mol) Eisenchlorid. Daraus folgt:

$$c(\text{FeCl}_2) = \frac{n}{V} = \frac{0,03156 \text{ mol}}{0,096386 \text{ L}} \approx 0,3274 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

### Anwendung der NERNST'schen Gleichung

$$E = E^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \lg c(\text{Fe}^{2+}) \Rightarrow E = -0,44 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg(0,3274) \approx -0,45 \text{ V}$$

10.

$c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,05 \text{ mol/L} \Rightarrow c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,05 \text{ mol/L}$ ;

$\text{pH} = 2 \Rightarrow c(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2} = 0,01 \text{ mol/L}$ .

Redoxgleichung:  $2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^-$

$E^\circ = +1,33 \text{ V}$

$$E = E^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \cdot \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}$$

$$E = E^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{6} \cdot \lg \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot c^{14}(\text{H}^+)}{c^2(\text{Cr}^{3+})}$$

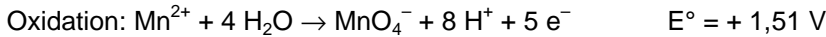
Die Koeffizienten aus der Reaktionsgleichung fließen als Potenzen ein (wie beim MWG).  $c(\text{H}_2\text{O})$  wird in

wässrigen Lösungen als konstant angenommen.

**Merke:** Taucht in einer Reaktionsgleichung  $H^+$  oder  $OH^-$  mit großem Koeffizienten auf, so ist mit einer hoher pH-Wert-Abhängigkeit des Redox-Potenzials zu rechnen, da die entsprechende  $H^+$  bzw.  $OH^-$ -Konzentration mit dem Koeffizient als Potenz in die Berechnung einfließt.

$$E = 1,33V + \frac{0,059V}{6} \cdot \lg \frac{0,05 \cdot 0,01^{14}}{0,2^2} = +1,06V$$

11.



$$E = E^\circ + \frac{0,059V}{5} \cdot \lg \frac{c(MnO_4^-) \cdot c^8(H^+)}{c(Mn^{2+})}$$

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

b)  $pH = 7: c(H^+) = 10^{-7} \text{ mol/L}$

$$E = +1,51V + \frac{0,059V}{5} \cdot \lg \frac{0,5 \cdot 1,0^8}{0,8} \approx 1,51V$$

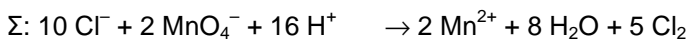
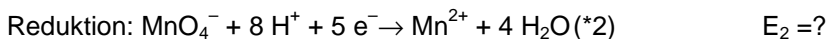
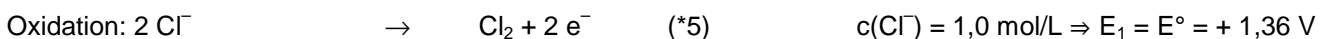
$$E = +1,51V + \frac{0,059V}{5} \cdot \lg \frac{0,5 \cdot (10^{-7})^8}{0,8} \approx 0,84V$$

d) Je höher (positiver) das Redoxpotenzial eines Redoxpaares, desto stärker ist das darin enthaltene Oxidationsmittel. Die oxidierenden Eigenschaften des Systems sind im Sauren am größten.

Diese Überlegung kann man auch mit dem *Prinzip des kleinsten Zwangs* nachvollziehen; Erhöht man  $H^+$ -Konzentration (macht also saurer), so wird die Reaktionsrichtung begünstigt, bei der die  $H^+$ -Konzentration wieder gesenkt wird.

Die elektronenverbrauchende Reaktionsrichtung gewinnt damit an Bedeutung. Also nimmt die Eigenschaft, anderen Stoff Elektronen zu entziehen (oxidierende Eigenschaft), zu.

12.



Oxidationsmittel

Damit die Reaktion exotherm und in der Regel spontan ablaufen kann, muss das Potenzial der Reduktion größer sein als das Potenzial der Oxidation.  $\Rightarrow E_2 > + 1,36 V$

Berechnung mit der NERNST'schen Gleichung

$$1,36V = +1,51V + \frac{0,0592V}{5} \cdot \lg \frac{0,1 \cdot c^8(H^+)}{0,0001} \Rightarrow -12,6689189V = \lg \frac{0,1 \cdot c^8(H^+)}{0,0001}$$

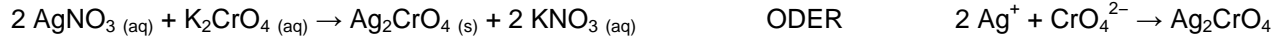
$$-12,6689189V = \lg \frac{0,1 \cdot c^8(H^+)}{0,0001} \Rightarrow 10^{-12,6689189V} = 10^{\lg \frac{0,1 \cdot c^8(H^+)}{0,0001}} \Rightarrow 2,14329 \cdot 10^{-13} = \frac{0,1 \cdot c^8(H^+)}{0,0001}$$

$$c^8(H^+) = 2,14329 \cdot 10^{-16} \Rightarrow c(H^+) = \sqrt[8]{2,14329 \cdot 10^{-16}} = 0,0109998 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$pH = -\lg c(H^+) = 1,96 \approx 2,0$

Der pH-Wert muss unterhalb von ca. 2,0 sinken.

13.

**Reaktionsgleichung****Elektrodenpotential der Bezugshalbzelle**

$$E = E^\circ + \frac{0,059V}{n} \cdot \lg c(\text{Ag}^+) \Rightarrow E = +0,81V + \frac{0,059V}{1} \cdot \lg(0,1) \approx 0,751V$$

**Elektrodenpotential der Messhalbzelle**

Da die Potentialdifferenz 0,244 V beträgt, muss das Potential der Messhalbzelle entweder  $E = 0,995$  oder  $E = 0,507$  V betragen. Da die  $\text{Ag}^+$ -Konzentration in der Messhalbzelle gering sein muss (Bildung von schwerlöslichem Silberchromat), muss auch das Potential geringer als das Standardpotential sein.  $\Rightarrow E = 0,507$ .

**Berechnung der dazugehörigen Silberkonzentration.**

$$0,507V = 0,80V + 0,059V \cdot \lg(c(\text{Ag}^+)) \Rightarrow \lg(c(\text{Ag}^+)) = -4,966102 \Rightarrow$$

$$c(\text{Ag}^+) = 10^{-4,966102} \approx 1,081 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

**Berechnung des Löslichkeitsprodukts**

Die Chromatkonzentration wird als konstant angenommen (75 mmol/L)

$$K_L = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) = (7,5575 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}})^2 \cdot 0,075 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \approx 4,2 \cdot 10^{-12} \frac{\text{mol}^3}{\text{L}^3}$$

14.

Löslichkeitsgleichgewicht:  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 (\text{s}) \rightarrow 2 \text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-} (\text{aq})$

Die  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Konzentration wird als nahezu konstant betrachtet:  $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 0,1 \text{ mol/L}$ .

**Berechnung der  $\text{Ag}^+$ -Konzentration im Gleichgewicht zwischen Bodensatz und Lösung:**

$K_L(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})$  Die Koeffizienten der Rkt.gl. (siehe oben) fließen im MWG als Potenzen ein!

$$c(\text{Ag}^+) = \sqrt{\frac{K_L(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c(\text{CrO}_4^{2-})}} = \sqrt{\frac{4,05 \cdot 10^{-12} \frac{\text{mol}^3}{\text{L}^3}}{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}} = 6,36396 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Berechnung mit der Nernstschen Gleichung:

$$E = E^\circ + \frac{0,0592V}{z} \cdot \lg c(\text{Ag}^+) \Rightarrow E = +0,81V + 0,0592 \cdot \lg(6,36396 \cdot 10^{-6}) \approx 0,50V$$

15.

fehlt noch

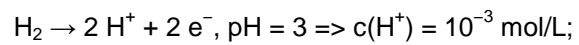
16.

Normalwasserstoffelektrode:  $E_1 = 0 \text{ V}$  (gilt auch bei allen Temperaturen, wenn  $p(\text{H}_2) = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  und  $c(\text{H}^+) = 1,0 \text{ mol/L}$ )

## Potentialberechnung $E_2$

a) Wasserstoffelektrode:  $E_2 = -0,0592 \cdot \text{pH} \Rightarrow E_2 = -0,1776 \text{ V}$

b) alternative Potenzialberechnung  $E_2$  (mit der NERNST'schen Gleichung):



$$E = E^0 + \frac{0,0592\text{V}}{z} \cdot \lg c^2(\text{H}^+) \Rightarrow E = 0\text{V} + \frac{0,0592\text{V}}{2} \cdot \lg(10^{-3})^2 = -0,1776\text{V}$$

$$U = \Delta E \approx |E_1 - E_2| \approx 177,6 \text{ mV}$$