

1. Allgemeine Aufgaben (einige davon sind Klausuraufgaben vergangener Jahre)

1.1. Kupfer wird elektrolytisch aus Cu^{2+} -Ionen gewonnen. In einer Elektrolysezelle wird eine Cu^{2+} -haltige Lösung 30 min mit einer Stromstärke von $I = 2,5 \text{ A}$ elektrolysiert. Berechnen Sie die abgeschiedene Masse $m(\text{Cu})$ bei einem Elektrolyse-Wirkungsgrad von 92,5%.

1.2. Eine Silbernitrat-Lösung wird bei einer Stromstärke von 2,54 A elektrolysiert.

- Welche Masse an Silber scheidet sich in 45,0 min ab (Wirkungsgrad: 100%)?
- In einem Experiment haben sich in 45 Minuten und einer Stromstärke von 2,54 A in 45 Minuten nur 5,3 g Silber gebildet. Berechnen Sie den Wirkungsgrad.
- Wie lange würde die Abscheidung von 20 g Silber dauern, wenn man vom Wirkungsgrad von Teilaufgabe b) ausgeht?

1.3. Welche Elektrizitätsmenge (in C und in mAh) ist zur elektrolytischen Abscheidung von 1000 g Aluminium erforderlich (Wirkungsgrad: 100%)? Wie groß ist die benötigte Stromstärke I um die Masse in 20 Stunden abzuscheiden?

1.4. Eine wässrige Lösung von Silbernitrat wird 10 Minuten lang elektrolysiert. Dabei scheiden sich 840 mg Ag ab. Welche Stromstärke liegt vor, wenn von einem Wirkungsgrad von 90% ausgegangen wird?

1.5 Chloralkalielektrolyse

- Geben Sie Gesamtreaktionsgleichung für die Chloralkalielektrolyse an.
- Insgesamt werden für die Chloralkali-Elektrolyse nach dem Membranverfahren in Deutschland ca. 3 Milliarden Kilowattstunden an Strom pro Jahr verbraucht. Berechnen Sie, welchem Chlorvolumen unter Normbedingungen (0 °C, Normdruck) dies entspricht, wenn man von einer Wirkungsgrad von 70% ausgeht und als Zellspannung $U = 3,5 \text{ V}$ angenommen werden.

1.6 Großtechnische Verfahren

a) Beschreiben Sie kurz die wichtigsten Schritte der Aluminiumherstellung (Angabe des Ausgangsstoffs, eingesetzter Stoff bei der Elektrolyse, Elektrodenmaterialien). Gehen Sie auch kurz auf die Rolle des $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ein!

b) Verunreinigtes Kupfer enthält unter anderem Ag, Au, Fe und Zn als Verunreinigungen. Zur Aufreinigung wird es der Cu-Raffination unterzogen. Begründen Sie, was mit den 4 erwähnten Verunreinigungen während der Elektrolyse passiert.

1.7 Verchromung

15 m² einer Metalloberfläche sollen mit einer 35 µm dicken Chromschicht beschichtet werden. Chrom hat eine Dichte von 7,19 g/cm³. Hinweis: „Mikro“ µ entspricht 10⁻⁶.

- Berechnen Sie, welche Masse Chrom abgeschieden werden muss.
- Die Abscheidung erfolgt aus einer sauren Chrom(VI)-oxidlösung (CrO_3). Formulieren Sie die Teilgleichung, die bei der Abscheidung des Chroms an der Kathode abläuft.
- Wie lange muss elektrolysiert werden, wenn die Stromstärke 450 Ampere und der Wirkungsgrad 91,4% beträgt?

1.8 Elektrolyse einer Salzlösung

Eine wässrige Lösung mit $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/L}$ und $c(\text{NaF}) = 1 \text{ mol/L}$ wird mit inerten Elektroden (inert = chemisch stabil, nicht-reagierend) bei $\text{pH} = 7$ elektrolysiert. Es gelten folgende *Überspannungen*: Na: + 0,02 V; K: + 0,03 V; Chlor: + 0,15 V; Fluor: + 0,1 V, Sauerstoff: +0,8 V, Wasserstoff: – 0,02 V,

- Welche Stoffe scheiden sich an den Elektroden ab? Stellen Sie die Teilreaktionen an den Elektroden und die Gesamtreaktionsgleichung auf.

- b) Welche Zersetzungsspannung ist erforderlich? Zeichnen Sie eine Strom-Spannungskurve und zeigen Sie, wo die Zersetzungsspannung abgelesen werden kann.
- c) Nennen Sie drei Faktoren, die zu den Überspannungen der Gase beitragen.
- d) Berechnen Sie die Gasvolumina der gasförmigen Reaktionsprodukte bei 20 °C und einem Gasdruck von 950 hPa, die sich in 2 h 40 min bei einer Stromstärke von $I = 2,9 \text{ A}$ bilden (Stromausbeute $\eta = 92\%$).
- e) Aus welchem Stoff könnten die Elektroden bestehen, wenn man die Überspannungen vergleicht.

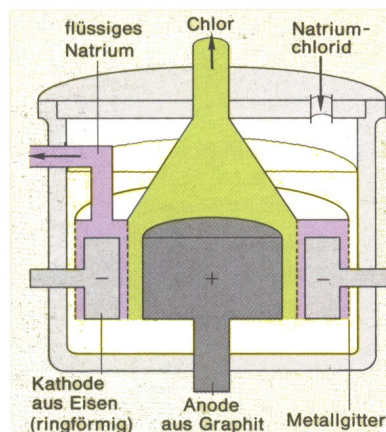
2. Aufgaben in Anlehnung an ehemalige Abituraufgaben

2.1 Natrium wird in einer Schmelzflusselektrolyse hergestellt, die Neben NaCl auch CaCl_2 und BaCl_2 enthält. Die Elektrolyse erfolgt mit einer Arbeitsspannung von $U = 7,5 \text{ V}$.

- a) Begründen Sie, dass sich nahezu ausschließlich Natrium abscheidet, und nicht Barium oder Calcium. (ähnlich Abituraufgabe TG Ba-Wü 2009/2010)
- b) Welche elektrische Energie (in J und in kWh) wird benötigt, um 1 Tonne Natrium elektrolytisch abzuscheiden? (ähnlich Abituraufgabe TG Ba-Wü 2010/2011)
- c) Welche Zeitdauer ist in nötig, um 500 g Natrium abzuscheiden, wenn die Stromstärke $I = 30 \text{ kA}$ beträgt? (ähnlich Abituraufgabe TG Ba-Wü 2009/2010)

2.2 Großtechnische Herstellung von Natrium (in Anlehnung an Abituraufgabe 2010/2011)

Natrium wird großtechnisch durch Schmelzflusselektrolyse von Natriumchlorid in einer sogenannten DOWNS-Zelle (siehe Abbildung) hergestellt. Durch Zugabe von Calciumchlorid wird die Schmelztemperatur von Natriumchlorid gesenkt. An einer Eisenelektrode scheidet sich flüssiges Natrium ab, welches eine geringere Dichte als die Schmelze aufweist und den Kathodenraum nach oben verlässt. An eine Graphitelektrode bildet sich Chlorgas, welches durch eine Glocke abgeleitet wird. Die Eisenkathode ist durch feine Metallgitter von der übrigen Zelle getrennt.



- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen an der Kathode und an der Anode und die Gesamtreaktionsgleichung.
- b) Zur Senkung der Schmelztemperatur wäre Magnesiumchlorid wirkungsvoller als Calciumchlorid. Weshalb darf es bei der Schmelzflusselektrolyse von Na nicht benutzt werden? Begründen Sie unter Angabe der entsprechenden Werte/Größen!
- c) Die elektrolytische Herstellung von Natrium aus einer wässrigen Natriumchloridlösung ist nicht möglich. Begründen Sie, was in diesem Fall an der Kathode entstehen würde.
- d) In der der Technik wird die Schmelzflusselektrolyse von NaCl bei einer Spannung von $U = 7,5$ durchgeführt. Berechnen Sie den Wert der theoretische Zersetzungsspannung U_z und begründen Sie weshalb in der Praxis eine höhere Spannung verwendet wird.

Lösungen ohne Gewähr

1.1 bis 1.4

Alle diese Aufgaben lassen sich mit der Formeln zur elektrolytischen Abscheidung von Stoffen lösen. Sie finden die Grundgleichung im Zusammenhang mit den Faraday'schen Gesetzen auf der Seite 202 des Schulbuchs.

Die Grundgleichung lautet:

$$n(X) = \frac{I \cdot t}{z(X) \cdot F} \cdot \eta$$

Sie sehen: Die abgeschiedene Stoffmenge $n(X)$ ist proportional zur Stromstärke I und zur Elektrolysierten Zeit t . Sie ist umgekehrt proportional zur Anzahl an Elektronen die zur Abscheidung eines Teichens X aufgenommen bzw. abgegeben werden müssen. Auch hängt die abgeschiedene Stoffmenge vom Wirkungsgrad η ab.

Will man statt der Stoffmenge (n), direkt die Masse (m) berechnen, so muss man sich an die stöchiometrische Grundgleichung ($m(X) = n(X) \cdot M(X)$) erinnern. Man kann dann das $n(X)$ in der Gleichung durch $m(X) / M(X)$ substituieren und dann nach $m(X)$ auflösen.

Will man statt der Stoffmenge (n), direkt das Volumen (V) eines abgeschiedenen Gases berechnen, so muss man sich an die universelle Gasgleichung idealer Gase ($p \cdot V = n \cdot R \cdot T$) erinnern. Man kann dann $n(X)$ durch $p \cdot V \cdot R^{-1} \cdot T^{-1}$ substituieren und dann nach V auflösen.

Die fertig umgestellten Gleichungen finden Sie z.B. in Ihren Unterrichtsunterlagen.

1.1 $m(\text{Cu}) \approx 1,37 \text{ g}$.

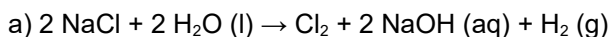
1.2 a) $m(\text{Ag}) \approx 7,67 \text{ g}$ b) $\eta \approx 69,1\%$

1.3 Gefragt ist also nach der Größe $t \cdot I$ ($=Q$ = elektrische Ladung). Bedenken Sie das Coulomb (C) = A · s ist und das $z(\text{Al})$ 3 ist. Warum? Das sollten Sie selbst wissen!

$$Q \approx 10,72 \cdot 10^6 \text{ C} (= \text{A s}) \approx 2,98 \cdot 10^6 \text{ mAh} \quad I \approx 149 \text{ A}$$

1.4 $I \approx 1,39 \text{ A}$

1.5



$$b) Q = \frac{W}{U} = \frac{3 \cdot 10^9 \text{ kWh}}{3,5 \text{ V}} = \frac{3 \cdot 10^9 \cdot 10^3 \text{ W} \cdot 3600 \text{ s}}{3,5 \text{ V}} = \frac{1,08 \cdot 10^{16} \text{ Ws}}{3,5 \text{ V}} = 3,0857 \cdot 10^{15} \text{ C}$$

$$V = \frac{Q \cdot R \cdot T}{p \cdot z \cdot F} \cdot \eta = \frac{3,0857 \cdot 10^{15} \text{ C} \cdot 0,08314 \frac{\text{bar} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 273,15 \text{ K}}{1,013 \text{ bar} \cdot 2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot 0,7 \approx 2,5 \cdot 10^{11} \text{ L} \approx 250 \text{ Milliarden Liter}$$

1.6

a) siehe Arbeitsblatt in Unterlagen oder auch Schulbuch. Herstellung aus **Bauxit**: Fällung als **Al(OH)₃**. Glühen zu **Al₂O₃** und anschließende Schmelzflusselektrolyse. **Na₃[AlF₆] (Kryolith)** zur Herabsetzung des Schmelzpunkts.

b) Au und Ag im Anodenschlamm, da sie aufgrund ihres im Vergleich zu Cu/Cu²⁺ höheren Potentials, nicht oxidiert werden. Es findet bei einer Elektrolyse nämlich immer die Anodenreaktion mit dem kleinsten Potential

statt. Zn und Fe gehen an der Anode in Lösung, da Zn/Zn^{2+} und Fe/Fe^{2+} niedrigere Potentiale haben als Cu/Cu^{2+} . Sie scheiden sich aber nicht an der Kathode ab, da sich dort immer der Stoff mit dem größten Potential abscheidet, also Kupfer.

1.7

a) $V(\text{Cr}) = \text{Fläche} \cdot \text{Höhe} = 15 \text{ m}^2 \cdot 35 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 5,25 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 = 0,525 \text{ L} = 525 \text{ cm}^3$

$$m = \rho \cdot V = 7,19 \text{ g/cm}^3 \cdot 525 \text{ cm}^3 = 3774,75 \text{ g Cr}$$



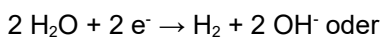
c) $t = \frac{F \cdot m(\text{Cr}) \cdot z}{\eta \cdot I \cdot M(\text{Cr})} \approx \frac{96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot 3774,75 \text{ g} \cdot 6}{0,914 \cdot 450 \text{ A} \cdot 52 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \approx 10,22 \cdot 10^4 \text{ s} \approx 28,38 \text{ h}$

1.8

a) mögliche Anodenvorgänge



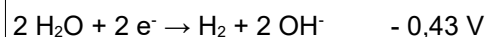
Mögliche Kathodenvorgänge



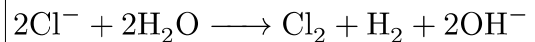
b) An der Anode findet der Vorgang mit dem kleinsten Potential statt, also die Abscheidung von Chlor:



An der Kathode findet der Vorgang mit dem höchsten Potential statt, also die Entstehung von Wasserstoff.



Gesamtvorgang:



Zersetzungsspannung: $U = 1,94 \text{ V}$

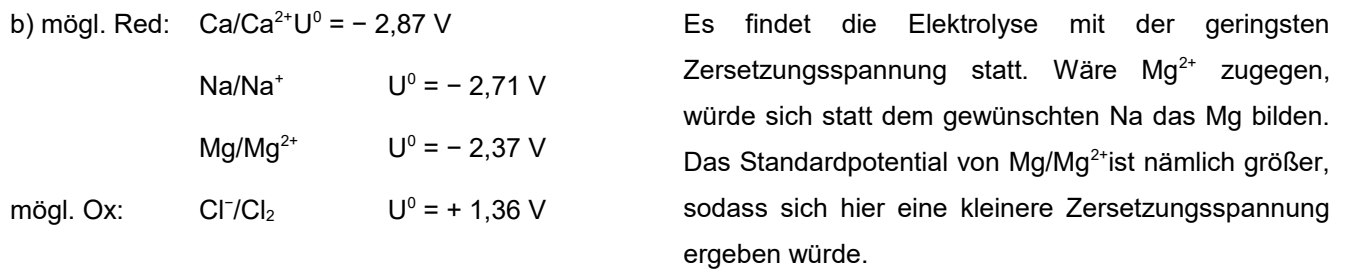
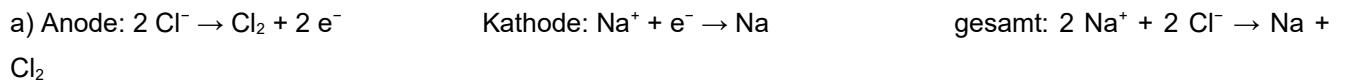
c) Verarmung des Elektrodenraums an Ionen; Ohmscher Widerstand von Kabeln und Lösung (z.B. zum Ionentransport zu den Elektroden), Verdrängung von Wasser bei der Bildung von Gasbläschen

d) $V = \frac{I \cdot t \cdot R \cdot T}{p \cdot z \cdot F} \cdot \eta$ Volumen an H_2 bzw. Cl_2 : $V = \frac{2,9 \text{ A} \cdot 9600 \text{ s} \cdot 0,08314 \frac{\text{L} \cdot \text{bar}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 293 \text{ K}}{0,95 \text{ bar} \cdot 2 \cdot 96485 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol}}} \cdot 0,92 \approx 3,4 \text{ L} \Rightarrow 3,4 \text{ L H}_2 \text{ und } 3,4 \text{ L Cl}_2$

e) Wegen der besonders hohen Überspannung von Sauerstoff und der besonders niedrigen Überspannung von Wasserstoff, kann es sich um Platin handeln, also dem Material, das auch bei der Standardwasserstoffelektrode verwendet wird.

2.1

- a) Zur Begründung müssen Sie daran denken, *welche* Stoffe bei der elektrolyse abgeschieden werden. Hierzu haben wir im Unterricht Gesetzmäßigkeiten kennen gelernt.
- b) Sie können mit den Formeln zur Stoffabscheidung, den Term $I \cdot t$ berechnen, also die elektrische Ladung (Q). Die elektrische Arbeit (W) ist dann folgendermaßen definiert: $W = U \cdot I \cdot t$ bzw. $W = U \cdot Q$
- c) Das sollten Sie ohne Probleme selbst berechnen können.



c) Es würde Wasserstoff entstehen, weil die entsprechende Teilgleichung das höhere (positivere) Potenzial besitzt.

d) Die theoretische Zersetzungsspannung beträgt $U = 1,36 \text{ V} - (-2,71 \text{ V}) \approx 4,1 \text{ V}$. Gerade bei der Abscheidung von Gasen ist aber zusätzlich noch eine Überspannung zu überwinden.