

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. Sie sind so gewählt, dass man mit demselben Wissen genauso auch die Originalfrage lösen kann.

Hilfsmittel: Taschenrechner (nicht programmierbar), an der Schule eingeführtes Tabellenbuch (H.-L.)

Die Aufgaben sind umgekehrt chronologisch sortiert.

Tipp zur Prüfungsvorbereitung: Fangen Sie mit den jüngsten Übungsaufgaben an! Legen Sie sich selbst eine Grenze, je nach Vorbereitungsaufwand: z.B. „*Ich gehe die Aufgaben der letzten zehn Jahre durch.*“
AUSSNAHME: Wiederholt gestellte Aufgaben, auch aus älteren Jahren sollten mit vorbereitet werden!

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

1.2017_Sommer Cu/Cu²⁺-Halbzelle (ähnlich einer Prüfungsaufg. für CL, Abschlussprüf. Teil 2, Sommer 2017).

- Bestimmen Sie das Potential einer Cu/Cu²⁺-Halbzelle mit $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,1 \text{ mol/L}$ bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Begründen Sie mathematisch, wie die Abweichung zum Standardpotential von Cu/Cu²⁺ zustande kommt.

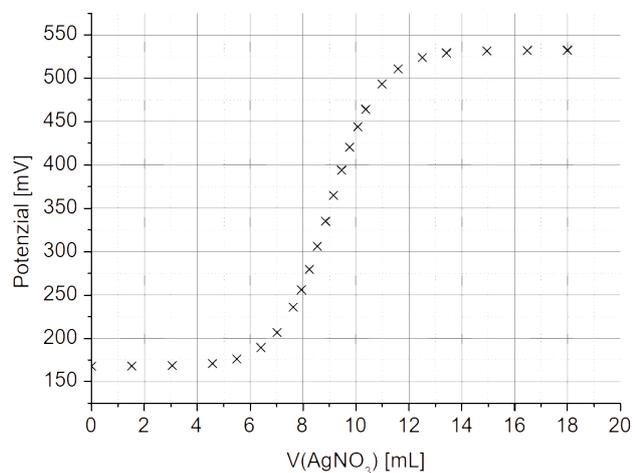
1.2005_2006_Winter_I. Eine Silberelektrode taucht in eine Silbernitrat-Lösung mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,023 \text{ mol/L}$. Berechnen Sie das elektrochemische Potential der Halbzelle ($\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Winter 2005_06).

1.2005_2006_Winter_II In eine Kochsalzlösung mit $c(\text{NaCl}) = 0,010 \text{ mol/L}$ taucht eine Silberelektrode ein. Zu der Lösung werden 2 Tropfen AgNO₃-Lösung gegeben. Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration $c(\text{Ag}^+)$. Welches Potential besitzt die Halbzelle? (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Winter 2005/06).

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

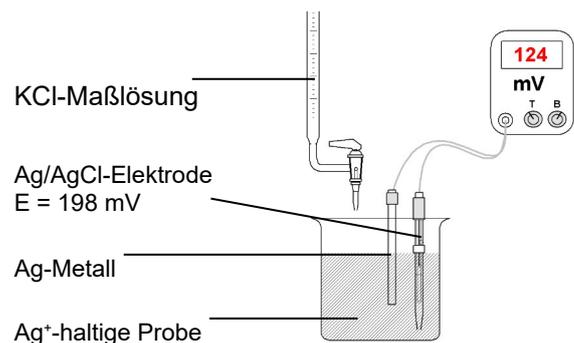
2. 20XX(?) Bei der Potentiometrischen Bestimmung von 15,0 mL einer unbekanntes Kochsalzlösung mit einer Silbernitrat-Maßlösung, $c(\text{AgNO}_3) = 0,020 \text{ mol/L}$, erhält man folgende Titrationskurve:

- Ermitteln Sie grafisch den ÄP. Beschreiben Sie das Vorgehen auch in schriftlicher Form.
- Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration $c(\text{NaCl})$ in der Probe.



2.2008_Sommer Mit Hilfe der abgebildeten Apparatur lässt sich Ag⁺ potentiometrisch bestimmen.

- Bei welchen dargestellten Strukturen handelt es sich um die Bezugs- bei welcher um die Messelektrode?
- Skizzieren Sie den Verlauf der Titrationskurve.
- AgCl besitzt das Löslichkeitsprodukt $K_L = 1,65 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$. Berechnen Sie die Potentialdifferenz am Äquivalenzpunkt. (ähnlich einer Prüfungsaufg. für



CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Sommer
2008)

3. Galvanische Elemente, Glaselektrode, Normalwasserstoffelektrode und weitere häufig genutzte Elektroden

3.2017_Sommer: Galvanisches Element

Die Standardwasserstoffelektrode wird mit einem Pb/Pb²⁺-Halbelement kombiniert, das bei $\vartheta = 40\text{ °C}$ $c(\text{Pb}^{2+}) = 50\text{ mmol/L}$ besitzt.

- Geben Sie die Potentiale der beiden Halbelemente und die elektromotorische Kraft des galvanischen Elements an.
- Ordnen Sie die Begriffe Kathode und Anode, sowie Plus- und Minuspol den beiden Halbelementen zu und geben Sie ablaufenden Halbreaktionen an.

3.20XX Eine Silberelektrode taucht in eine Silbernitratlösung ($c(\text{Ag}^+) = 1,0\text{ mol/L}$) und wird mit einer Normalwasserstoffelektrode verbunden.

- Beschreiben Sie die Einstellung des elektrochemischen Gleichgewichts an der Silberelektrode.
- Formulieren Sie die beiden Halbzellenreaktionen.
- Berechnen Sie die theoretisch zu erwartende Spannung zwischen den beiden Halbzellen.
- Welche Potentialänderung der Silberelektrode erwarten Sie, wenn die Konzentration der Silbernitratlösung herabgesetzt wird? Begründen Sie Ihre Antwort.

3.2011_2012_Winter Ein Galvanisches Element besteht aus einer Ni²⁺-Lösung ($c = 0,5\text{ mol/L}$), in das ein Nickelstab taucht. Dieses Halbelement ist mit einem Zn/Zn-Halbelement verschaltet, mit $c(\text{Zn}^{2+}) = 5\text{ millimol/L}$.

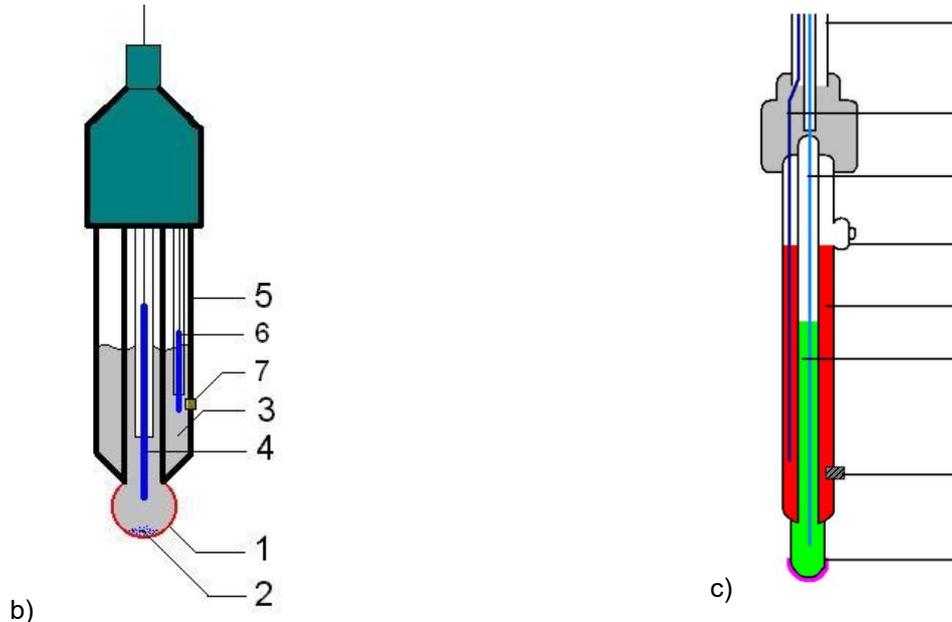
- Zeichnen Sie einen vollständig beschrifteten Aufbau und geben Sie das Zellendiagramm an.
- Geben Sie die stattfindende Gesamtreaktion an und die Richtung des Elektronenfluss in den Kabel. Ordnen Sie auch die Begriffe Anode/Kathode sowie Pluspol und Minuspol den Halbelementen zu.
- Berechnen Sie die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

3.2011_Sommer: Kobalt-Nickel-Element Eine galvanisches Element („Kobalt-Nickel-Element“) besteht aus einer Co/Co²⁺-Halbzelle und einer Ni/Ni²⁺-Halbzelle.

- 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.
- 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!
- Wie groß ist die Spannung, wenn $c(\text{Ni}^{2+})$ und $c(\text{Co}^{2+})$ jeweils $0,2\text{ mol/L}$ betragen?
- Wie groß muss die Konzentration $c(\text{Ni}^{2+})$ in der Ni/Ni²⁺-Halbzelle sein, wenn die gemessene Spannung $U = 0,00\text{ V}$ beträgt? $c(\text{Co}^{2+})$ in der Co/Co²⁺-Halbzelle beträgt dabei $1,0\text{ mol/L}$. Begründen Sie, ob die chemische Reaktion hierbei zum absoluten Stillstand gekommen ist.

3.2007_Sommer: Glaselektroden

- 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)

3.2005_Sommer Ein galvanisches Element besteht aus einer Cu/Cu²⁺-Halbzelle ($c(\text{Cu}^{2+}) = 0,15 \text{ mol/L}$) und einer Pb/Pb²⁺-Halbzelle ($c(\text{Pb}^{2+}) = 0,20 \text{ mol/L}$).

- Skizzieren Sie den Aufbau.
- 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.

3.2004 Wasserstoffelektrode. In sehr vielen Prüfungsaufgaben! Häufig wiederkehrende Inhalte!

- Zeichnen Sie eine Wasserstoffelektrode (mit Beschriftung) und Angabe aller relevanter Parameter und formulieren Sie die Teilreaktion. (Sommer 2017 Sommer 2006, Sommer 2007, Winter 2010/2011)
- Berechnen Sie das Elektroden-Potential E einer Wasserstoffelektrode bei 25 °C mit ($p(\text{H}_2) = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $\text{pH} = 2,3$.) (ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung Teil 1, Sommer 2006 + Sommer 2007)
- 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)

4. Galvanisieren und Elektrogravimetrie

4.2020_Sommer Kupferanalytik

Aus einer Cu²⁺-Probelösung wird das Cu elektrogravimetrisch abgeschieden.

- Geben Sie die Halbreaktion an der Kathode an (Winter 2018/2019).
- Innerhalb von 16,5 Minuten scheiden sich bei einer Stromstärke von $I = 0,8 \text{ A}$ und einem Wirkungsgrad von $\eta = 0,92$ insgesamt $m(\text{Cu}) = 239,9 \text{ mg Cu}$ ab. Prüfen Sie, ob dieses Ergebnis den theoretischen Erwartungen widerspricht (2020 Sommer).

4.2019_2020_Winter: Elektrogravimetrische Bestimmung von Nickel

Ein Nickelhaltige Werkstofflegierung wird in Salpetersäure aufgelöst und anschließend mit Ammoniak auf pH = 10 eingestellt und ein Volumen von 250 mL eingestellt. Aus einem Aliquot von 100 mL wird anschließend das Nickel elektrogravimetrisch an Platinelektroden abgeschieden.

- Formulieren Sie für den Auflösevorgang die Reaktionsgleichung.
- Bei der pH-Wert-Einstellung entsteht ein oktaedrischer ammoniakalischer Komplex. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung und geben Sie den systematischen Namen des Produkts an.
- Beschreiben Sie die elektrochemischen Prozesse an beiden Elektroden mithilfe der Reaktionsgleichungen und geben sie die Gesamtreloxreaktion an.
- Die Abscheidung erfolgt mit einer Spannung von 3 V. Erklären Sie, wie dieser Wert zustande kommt und nicht stark nach oben und nach unten abweichen sollte.
- Es wird angestrebt dass sich 500 mg Nickel abscheiden. Welche Masse des Werkstoffs mit $w(\text{Ni}) \approx 5\%$ muss eingesetzt werden, wenn man die Volumenangaben von oben berücksichtigt?

4.2010_2011_Winter 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.

- 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)
- 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 (incl. großtechnischer Elektrolysen)

5.2021_Sommer (kombiniert mit Sommer 2010) Magnesium sowie Natrium werden durch Schmelzfluss-elektrolysen von Gemischen aus Magnesiumchlorid/Kaliumchlorid bzw. Natriumchlorid/Calciumchlorid gewonnen. Die Metalle werden an Kohleelektroden abgeschieden. (ähnlich Prüfungsaufgaben Sommer 2021 (mit Natrium) und Sommer 2010 (mit Mg))

- Schmelzflusselektrolyse von Mg: Zeichnen Sie Skizze einer entsprechenden Schmelzflusselektrolysezelle und ordnen Sie die Begriffe Anode/Kathode/Pluspol/Minuspol zu. Beschreiben Sie mithilfe geeigneter Reaktionsgleichungen die elektrochemischen Vorgänge während der Elektrolyse zur Herstellung von Mg.
- Schmelzflusselektrolyse von Mg: Weshalb scheidet sich nicht elementare Kalium ab, obwohl mit 6 V Spannung gearbeitet wird?
- Welche Kosten entstehen bei einer Arbeitsspannung von 6 V aufgrund der Elektrolyse, um 1 Tonne Magnesium abzuscheiden, wenn der Gesamtwirkungsgrad bei 85% liegt? Strompreis: $0,13 \text{ €}$ pro Kilowattstunde. Geben Sie die elektrische Energie auch in Megajoule an.
- Warum kann Magnesium nicht durch Elektrolyse einer wässrigen Lösung aus Magnesiumchlorid und Kaliumchlorid gewonnen werden? Begründen Sie mit Hilfe von Reaktionsgleichungen.

5.2020_2021_Winter_Nr: 1: Chloralkalielektrolyse

Aufgaben zu diesem Verfahren häufig wiederkehrend: Hier aus mehreren Aufgaben zusammengestellt. 2020_2021_Winter. 2016_Sommer. 2009_2010_Winter.

- Während der Ausgangsstoff Natriumchlorid ein Feststoff ist, handelt es sich bei Chlor um ein Gas. Begründen Sie den Unterschied im Aggregatzustand. (2009_2010_Winter)
- Nennen Sie die drei klassischen Verfahren zur Chloralkalielektrolyse.
- Notieren Sie die Gesamtreaktionsgleichung für den Prozess und geben Sie die beiden Teilgleichungen an den spannungsführenden Elektroden an. Gehen Sie vom Diaphragmaverfahren aus.

- d) Eines der Verfahren konnte aufgrund wirksamer Umweltschutzvorschriften vollständig aus Europa verbannt werden. Erläutern Sie die Funktion des besonders umweltgefährlichen Stoffs aus diesem Verfahren.
- e) Chlor löst sich in Wasser relativ schlecht, dagegen wesentlich besser in alkalischer Lösung, z.B. in Natronlauge. Begründen Sie beide Sachverhalte und erklären Sie die Relevanz bei der Chloralkalielektrolyse.
- f) Eine unvollständige Trennung der beiden gasförmigen Produkte wäre fatal. Begründen Sie mit einer Reaktionsgleichung.
- g) Welchen Nachteil besitzt das Diaphragmaverfahren gegenüber dem Membranverfahren?
- h) Welches Chlorvolumen ($\vartheta = 50\text{ °C}$, $p = 1100\text{ hPa}$) ist bei Einsatz von 4 Kubikmetern NaCl-Lösung entstanden, wenn sich dabei die NaCl-Konzentration um $\beta(\text{NaCl}) = 150\text{ g/L}$ senkt? (2009_2010_Winter)

5.2020_2021_Winter_Nr.2: Schmelzflusselektrolyse Aluminium

Aufgabe zu diesem Themengebiet kehren regelmäßig wieder! Abschlussprüfung, Sommer 2009 + Winter 2012_2013 + Sommer 2017 + Winter 2018_2019 + Sommer 2019 + Sommer 2020 + Winter 2020_2021). Hier wurde eine zusammenfassende Aufgabe generiert, die alle bisher gefragten Aspekte anreißt.

Aluminium wird durch die Schmelzflusselektrolyse von Aluminiumoxid gewonnen.

- a) Zeichnen Sie einen vollständig beschrifteten Aufbau des Elektrolysekammer unter Angabe der Elektrodenmaterialien. (z.B. Winter 2020_2021). Begründen Sie für die Anode die Wahl des Materials (Sommer 2019)
- b) Geben Sie die Teilreaktionen an, die an den Elektroden ablaufen, an der Anode incl. der Folgereaktion. Fassen Sie alle Reaktionsgleichungen zu einer Bruttogleichung zusammen.
- c) Begründen Sie warum großtechnisch die Herstellung von Aluminium nur auf elektrolytischem Weg sinnvoll ist. Gehen Sie auch darauf ein, weshalb hierbei jedoch eine Elektrolyse aus einer wässrigen Lösung nicht möglich ist. (z.B. Winter 2020_2021)
- d) Der Stoff, der zur Schmelzflusselektrolyse eingesetzt wird, hat einen außerordentlich hohen Schmelzpunkt von über 2000 °C . Geben Sie den Grund für diesen hohen Smp. an! Wie wird er technisch abgesenkt? Geben Sie den Trivialnamen und den systematischen Namen der Verbindung an (z.B. Winter 2020_2021) und benennen Sie das Phänomen (Sommer 2019).
- e) Obwohl die theoretische Zersetzungsspannung nur ca. $2,2\text{ V}$ beträgt wird mit einer Spannung von $4\text{ -}5\text{ Volt}$ gearbeitet. Geben Sie einen Grund hierfür an.
- f) Welche Elektrische Arbeit (in kWh und in Joule) muss zur Herstellung von 500 kg Aluminium aufgebracht werden, wenn die Betriebsspannung $4,5\text{ V}$ und die Stromausbeute 55% beträgt?
- g) Beschreiben Sie 2 negative Auswirkungen auf die Umwelt, die mit der Aluminiumherstellung verbunden sind.
- h) Neben Al^{3+} enthält die Schmelze auch Alkalimetallionen, z.B. durch Einsatz von Kryolith (Na^+). Erklären Sie, weshalb es nicht zur Abscheidung dieser Metalle kommt. (z.B. Winter 2020_2021)
- i) Zeigen Sie durch eine Rechnung, wie die elektrochemische Äquivalentmasse von Aluminium ($m_a(\text{Al}) = 0,09321\text{ mg/As}$) zustande kommt.
- j) Das Recycling von Aluminium aus Aluminiumblechen ist deutlich ökologischer als die Neusynthese ausgehend von Aluminiumoxid. Begründen Sie diesen Sachverhalt mithilfe der Bindungsverhältnisse dieser beiden Stoffe (Sommer 2020)

5.2010_2011_Winter 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.
- 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.

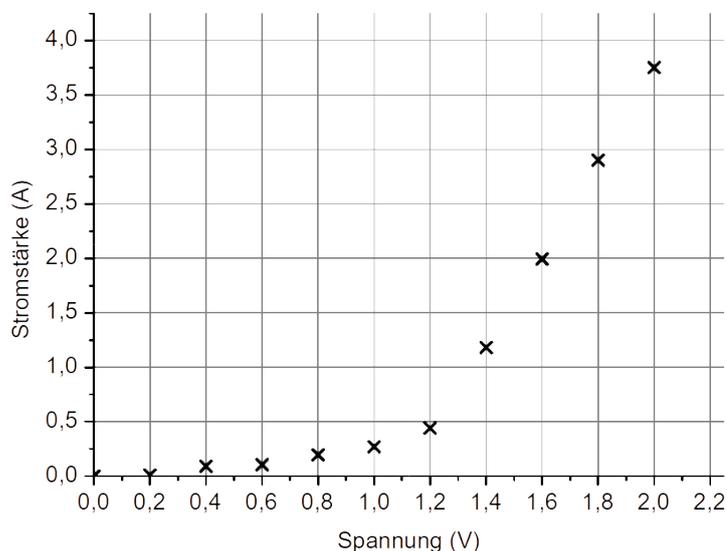
5.2007_Sommer Eine wässrige Lösung mit $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/L}$ und $c(\text{NaF}) = 1 \text{ mol/L}$ wird mit Platinelektroden elektrolysiert.

- Welche Stoffe scheiden sich zuerst an den Elektroden ab? Stellen Sie die Teilreaktionen an den Elektroden und die Gesamtreaktionsgleichung auf.
- Welche Zersetzungsspannung ist theoretisch erforderlich? Zeichnen Sie eine Strom-Spannungskurve und zeichnen Sie ein, wo die Zersetzungsspannung abgelesen werden kann.
- 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?
- Berechnen Sie die Gasvolumina aller gasförmiger Reaktionsprodukte bei 20 °C und einem Gasdruck von 950 hPa , die sich in $2 \text{ h } 40 \text{ min}$ bei einer Stromstärke von $I = 2,9 \text{ A}$ bilden (Stromausbeute $\eta = 92\%$). (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2007)

5.2006_Sommer Elektrolyse einer CuCl_2 -Lösung

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

- 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).
- 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)

5.2005_Sommer_Schmelzflusselektrolyse_Calcium

Calcium wird durch Schmelzflusselektrolyse von Calciumchlorid in Gegenwart von CaF_2 und KCl als Flussmittel gewonnen. Es wird bei ca. 700 °C und 20 V Spannung gearbeitet. Als Elektrodenmaterial dient an der Anode Kohle, an der Kathode Eisen.

- Notieren Sie die Teilreaktionen, die an den beiden Elektroden ablaufen.

- d) Welche Funktion hat das Flussmittel? Warum elektrolysiert man nicht eine CaCl_2 -Lösung, was erheblich kostengünstiger wäre?
- e) 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*).

5.1995_Sommer Bei der Elektrolyse einer Zn^{2+} -haltigen Lösung werden bei einer Spannung von $U = 3,9 \text{ V}$ und einer elektrischen Arbeit von $3,8 \text{ kWh}$ $m = 980 \text{ g}$ Zink abgeschieden. Berechnen Sie die Stromausbeute η . (*Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung, Sommer 1995*)

6. Redoxreaktionen

- **Es existiert ein eigenständiges Übungsblatt zur Prüfungsvorbereitung Redox-Titrationen**

6.2021_2022_Winter_I: In leicht saurer Umgebung kann Zink Nitrat zu Nitrit reduzieren. Geben Sie die Redoxreaktionen an und formulieren Sie alle Strukturformeln (Lewis-Formeln) für Nitrit-Ionen und Nitrat-Ionen. (*Ähnlich einer Prüfungsaufgabe aus der Abschlussprüfung für CL in BaWü, Winter 2021_2022*)

6.2021_2022_Winter_II: In leicht saurer Lösung reagiert Kaliumiodat mit Kaliumiodid zu einer farbigen Lösung. Gibt man anschließend $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hinzu, entfärbt sich die Lösung wieder. Formulieren Sie beide Redoxreaktionen. (*Ähnlich einer Prüfungsaufgabe aus der Abschlussprüfung für CL in BaWü, Winter 2021_2022*)

6.2013_Sommer 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*)

6.2011_Sommer_I 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*).

- Geben Sie die Redoxgleichung an, die bei der Absorption in saurer H_2O_2 -Lösung stattfindet (Teilgleichungen und Gesamtgleichung).
- Begründen Sie, warum H_2O_2 ein beliebtes Oxidationsmittel im Labor ist.
- Berechnen Sie den Massenanteil von S in der Probe.

6.2011_Sommer_II Löst man Calciumhypochlorit-Tabletten ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$) in chloridhaltigem Wasser auf, so entsteht in leicht saurer Lösung daraus Chlor. (*Ähnlich einer Prüfungsaufgabe aus der Abschlussprüfung für CL in BaWü, Sommer 2011, allgemeine und analytische Chemie*)

- Formulieren Sie die Reduktion, Oxidation und die Redox-Reaktion.
- Wie wird diese spezielle Art einer Redox-Reaktion genannt?

6.2010_2011_Winter 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*)

6.2009_2010_Winter Butanon kann durch Oxidation eines geeigneten Alkohols mit Kaliumdichromat in saurer Lösung hergestellt werden. (*Ähnlich Prüfungsaufgabe Abschlussprüfung für CL in BaWü, Winter 2009/2010, Wahlqualifikationen*)

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
- 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.

6.2007_2008_Winter 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, Winter 2007/2008, AC4)

- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Überführung in Permanganat.
- b) Welche Masse NaIO_4 muss zur vollständigen Überführung in Permanganat eingesetzt werden, wenn in der Legierung $w_{\%}(\text{Mn}) = \max. 14 \%$ Mangan enthalten sind und 750 mg der festen Probe eingesetzt werden?
- c) 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.

6.2006_Sommer_I Durch Oxidation von Propanal mit Permanganationen in saurer Lösung entsteht eine Carbonsäure. Stellen Sie die Redoxreaktion auf. (ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2006).

6.2006_Sommer_II 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.

- a) Geben Sie die Strukturformel von 3-Phenyl-1-Propanol und 3-Phenylpropionsäure an. Bestimmen Sie die Oxidationsstufe des sauerstofftragenden C-Atoms.
- b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
- c) 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)

6.2006_Sommer_III 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).

6.2005_Sommer 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).

7. Konduktometrie, Leitfähigkeitstitrationen

7.2022_Sommer: Eine wichtige Größe bei konduktometrischen Messungen ist die Zellkonstante C. Sie wird mithilfe des räumlichen Baus der Elektrode definiert.

- a) Geben Sie die Formel für die mathematische Definition von C und die typische genutzte Einheit an. Fertigen Sie zur Erläuterung der in der Formel auftauchenden Größen auch eine beschriftete Zeichnung/Skizze einer Leitfähigkeitselektrode an.
- b) Leiten Sie die Formel $\kappa = G \cdot C$ aus den Formeln für den Leitwert ($G = 1/R$) und des Widerstands $R = \rho \cdot l/A$ her.

7.2021_Winter: Bestimmung von Essigsäure durch eine konduktometrische Titration. (Ähnlich einer Prüfungsaufgabe aus der Abschlussprüfung für CL in BaWü, Winter 2021)

- a) Begründen Sie, welche Spannungsart bei konduktometrischen Titrations genutzt wird. Gehen Sie in diesem Zusammenhang dabei auch auf den Begriff eines Leiters der 2. Ordnung ein. (auch in etlichen anderen Jahren, z.B. 2022_Sommer)

- b) Eine Essigsäure-Probe wird mit Natronlauge konduktometrisch titriert.
- Zeichnen Sie das typische Titrationsdiagramm der Titration von Essigsäure mit NaOH als Maßlösung.
Größe: Mindestens $\frac{1}{3}$ DIN A4-Seite.
 - Erklären Sie ausführlich den Verlauf der Titrationskurve.
- c) Nennen Sie zwei wesentliche Vorteile der konduktometrischen Titration gegenüber anderen Titrationsverfahren. (*auch in etlichen anderen Jahren, z.B. 2022_Sommer*)
- d) Nennen Sie ein Vorteil von potentiometrischen Titrationen gegenüber konduktometrischen Titrationen. (*auch 2022_Sommer*)

7.2019_Sommer: Bestimmung von Salmiak in Salmiakpastillen (*ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung Teil 2 BaWü, Sommer 2019*)

- a) Salmiak (Ammoniumchlorid) kann auf zwei verschiedene Methoden über mit dem Messprinzip der Leitfähigkeit bestimmt werden:

Methode I: Konduktometrisch **Methode II:** Konduktometrische Titration

- b) Beschreiben Sie kurz den Unterschied zwischen diesen beiden Methoden.
- c) Zeichnen Sie den Bau der Messsonde, die für beide Bestimmungsmethoden genutzt wird.
- d) Berechnen Sie die Zellenkonstante, wenn mit einem Leitfähigkeitsstandard ($c(\text{KCl}) = 100 \text{ mM}$, $\kappa(\text{KCl}_{\text{aq}}) = 12880 \text{ } \mu\text{S/cm}$) der gemessene Widerstand bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $R = 66,1 \text{ } \Omega$ beträgt.
- e) Methode II kann mit verschiedenen Maßreagenzien durchgeführt werden: Geben Sie 2 Verbindungen an, mit denen Ammoniumchlorid titrimetrisch bestimmt werden und die sich im Reaktionstyp mit dem Analyt (NH_4Cl) unterscheiden.
- f) Nennen Sie einen Vorteil der konduktometrischen Titration gegenüber der potentiometrischen Titration.
- g) Berechnen Sie den Ammoniumchloridgehalt in Salmiakpastillen, wenn der wässrige Extrakt aus 5 Gramm Pastillen bei der Titration bis zum Äquivalenzpunkt $15,5 \text{ mL}$ NaOH-Maßlösung ($0,100 \text{ mol/L}$) verbraucht.

7.2018_Sommer Ein Gemisch aus Essigsäure und Bromwasserstoffsäure (HBr - 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 $0,1\text{-M}$ NaOH titriert. Die Äquivalenzpunkte lagen bei $5,2 \text{ mL}$ und $7,9 \text{ mL}$. Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentrationen in der Probelösung.

7.2017_Sommer Bestimmung von Chlorid mithilfe einer konduktometrischen Titration (*Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung, Sommer 2017*)

$2,002 \text{ Gramm}$ einer Chloridhaltigen Probe wurden im 250 mL -Messkolben gelöst. 50 mL der Lösung wurden mit $0,05 \text{ M}$ AgNO_3 -Lsg. ($t = 0,979$) 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.

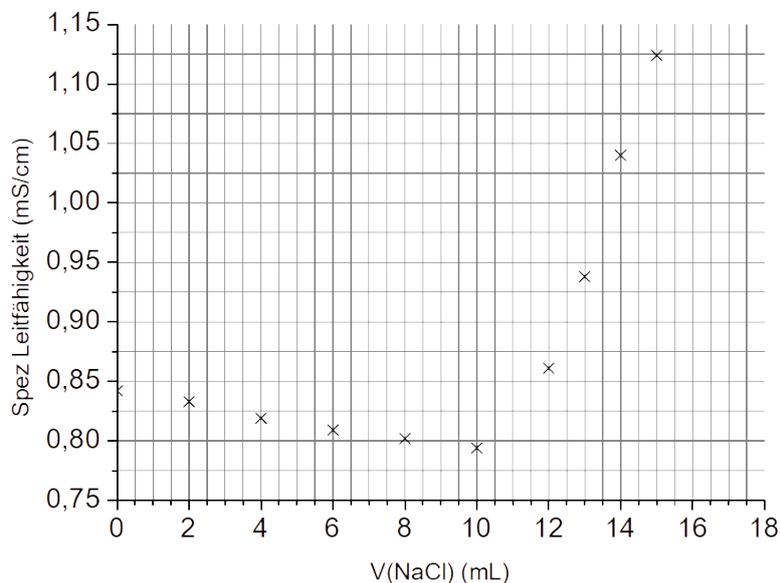
- b) Der abfallende Ast (Ast vor Erreichen des ÄP) verläuft sehr flach. Auf welche Ursache ist dieser Sachverhalt zurückzuführen?

7.2012_2013_Winter: Konduktometrische Analyse (ähnlich Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung, Winter 2012_2013)

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

- a) 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?
- b) Skizzieren Sie den erwarteten Verlauf bei der konduktometrischen Titration mit HCl als Probelösung und NaOH als Maßlösung. Begründen Sie den Verlauf.

7.2007_2008_Winter: Bestimmung Silbernitrat. 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 (ähnlich Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung Teil 2, Sommer 2022 und 2007_20008_Winter):



- a) Notieren Sie die Reaktionsgleichung und erklären Sie ausführlich das Zustandekommen des Diagramms (ähnlich auch Sommer 2022)
- b) Ermitteln Sie den Äquivalenzpunkt mit einer Genauigkeit von 0,5 mL und berechnen Sie $c(\text{AgNO}_3)$.
- c) 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.

7.2000_Sommer: Elektrische Leitfähigkeit (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, Abschlussprüfung, Sommer 2000)

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

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!

- a) Die meisten Antworten sind viel ausführlicher als bei einer Prüfung erwartet, um den Lerneffekt zu maximieren.
- b) 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.

1.2017_Sommer Potential von Cu/Cu²⁺ bei 40 °C

Nur wenn in Aufgabenstellungen eine von 20°C oder 25°C abweichende Temperatur angegeben ist, muss mit der allgemeinsten Form der Nernst'schen Gleichung gerechnet werden:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln c(\text{Cu}^{2+}) \Rightarrow E = 0,35 \text{ V} + \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 313,15 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \ln 0,1 \approx 0,32 \text{ V}$$

1.2005_Winter_I

Für das Potential eines Redoxpaares $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + z e^-$ gilt

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

Ox: Oxidierte Form (z.B. Ag⁺, Cl₂)

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

E⁰: StandardPotential 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 $E = E^0 + \frac{0,0592 \text{ V}}{z} \cdot \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}$.

Teilgleichung: $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e^-$

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

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

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

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

1.2005_Winter_II

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 $c(\text{Ag}^+)$:

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

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

b) Anwendung der NERNST'schen Gleichung

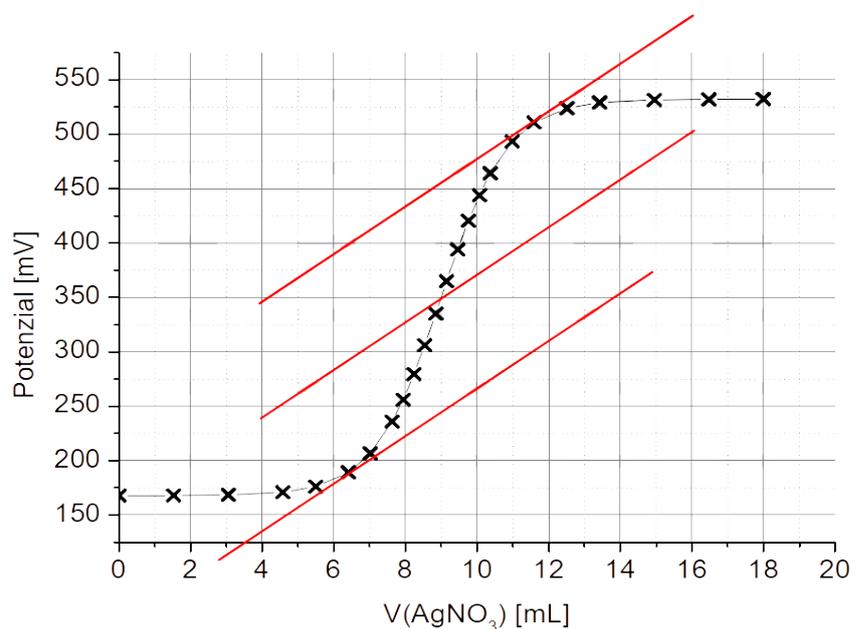


$$E = E^0 + \frac{0,0592V}{z} \cdot \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})} \quad \text{einsetzen } E = 0,81V + \frac{0,0592V}{1} \cdot \lg \frac{1,61 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \approx 0,35V$$

2.1 Potentiometrie (ohne pH)

Grafische Bestimmung des Äqui-

valenzpunkt: 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 Potentialsprung. 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

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

2.2008 Sommer: Potentiometrische Titration von Ag⁺

a) Die Ag/AgCl-Elektrode ist die Bezugs- (Referenz-)elektrode. Es handelt sich um eine Elektrode der 2. Art, das Potential ist also von der Cl⁻-Konzentration abhängig.

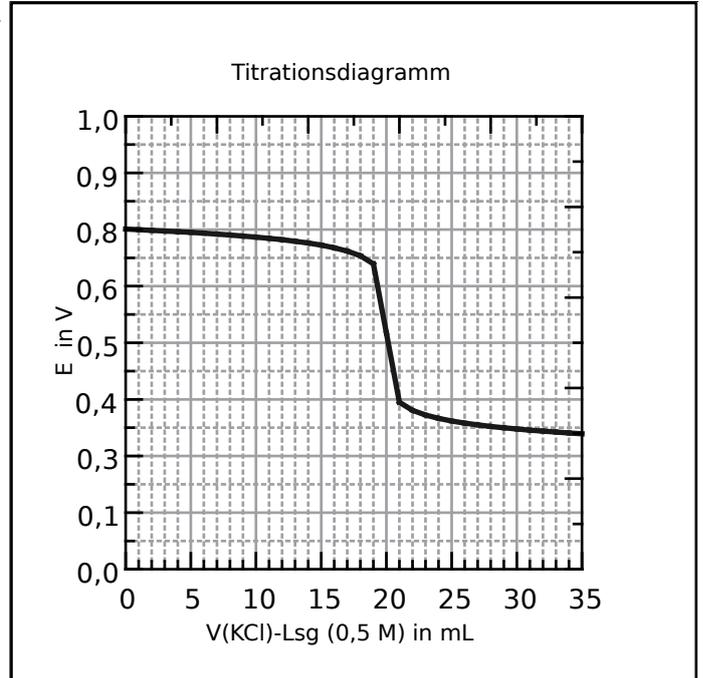
Das Ag-Metall ist die Messelektrode. Das Silber steht mit den Ag⁺-Ionen in der Lösung im Gleichgewicht.

b) Bei der Potentiometrie wird die Spannung zwischen der Messelektrode und der Referenzelektrode gemessen. Da das Potential der Bezugs- (Referenz-)elektrode konstant ist, kann das Gerät direkt das Potential (E) anzeigen der Messelektrode anzeigen.

Mit steigender KCl-Zugabe nimmt die verbleibende Ag⁺-Konzentration der Lösung ab. Mit der NERNST'schen Gleichung lässt sich aus c(Ag⁺) auf das Potential schließen ($E = 0 + 0,059 \cdot \lg c(Ag^+)$). **Durch den Logarithmus-Term ergibt sich ein kurviger Verlauf.** Es kommt also zu einem **Potentialsprung am Äquivalenzpunkt** (vgl. Diagramm rechts)

Das Diagramm rechts fußt auf folgende Annahmen (Modell): Es werden 100 mL einer Ag⁺-Probe (c(Ag⁺) sei 0,1 mol/L) mit 0,5-M-KCl-Lösung titriert. Vereinfachung: Das Volumen in der Vorlage bleibt konstant bei 100 mL.

Details zur Tabelle unten: Bis zum ÄP (bei 20 mL), bleibt die Cl⁻-Konzentration in der Lösung bei 0, da es komplett als AgCl ausfällt. Erst danach steigt c(Cl⁻) linear an. Ab hier gilt mit dem Löslichkeitsprodukt $c(Ag^+) = K_L / c(Cl^-)$. siehe vorletzte Spalte ab 20 mL. Das Potential E ergibt sich mit der NERNST'schen Gleichung. Die graphische Auftragung führt zum Diagramm rechts.



Typisches Titrationsdiagramm (Quelle: eigenes Werk)

Man muss nur die Form angeben können! Kurviger Verlauf mit Sprung am ÄP nach unten!

| V(KCl)-Lsg (0,5 M) in mL | n(Cl-) in der zugesetzten Lsg. in mol | n(Cl-) in der Lsg. nach Nd-Bildung in mol | verbleibende c(Cl-) in mol/L | verbleibendes n(Ag+) in Lsg. in mol | c(Ag+) in mol/L | Potential E = 0,81 + 0,059*lg c(Ag+) |
|--------------------------|---------------------------------------|---|------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,01 | 0,1 |
| 2 | 0,001 | 0 | 0 | 0 | 0,009 | 0,09 |
| 4 | 0,002 | 0 | 0 | 0 | 0,008 | 0,08 |
| 6 | 0,003 | 0 | 0 | 0 | 0,007 | 0,07 |
| 8 | 0,004 | 0 | 0 | 0 | 0,006 | 0,06 |
| 10 | 0,005 | 0 | 0 | 0 | 0,005 | 0,05 |
| 12 | 0,006 | 0 | 0 | 0 | 0,004 | 0,04 |
| 14 | 0,007 | 0 | 0 | 0 | 0,003 | 0,03 |
| 16 | 0,008 | 0 | 0 | 0 | 0,002 | 0,02 |
| 18 | 0,009 | 0 | 0 | 0 | 0,001 | 0,01 |
| (ÄP!) 20 | 0,01 | 0 | 0 | 0 | 1,28452325786651E-05 | 0,52141577635431 |
| 22 | 0,011 | 0,001 | 0,01 | 1 | 1,65E-08 | 0,350831552708621 |
| 24 | 0,012 | 0,002 | 0,02 | 3 | 8,25E-09 | 0,333070782964446 |
| 26 | 0,013 | 0,003 | 0,03 | 5 | 5,5E-09 | 0,32268139868016 |
| 28 | 0,014 | 0,004 | 0,04 | 7 | 4,125E-09 | 0,315310013220271 |
| 30 | 0,015 | 0,005 | 0,05 | 9 | 3,3E-09 | 0,309592322452795 |
| 32 | 0,016 | 0,006 | 0,06 | 11 | 2,75E-09 | 0,304920628935986 |
| 34 | 0,017 | 0,007 | 0,07 | 13 | 2,35714285714286E-09 | 0,300970768347779 |

c) Am ÄP ist die Reaktion $Ag^+ + KCl \rightarrow AgCl(s) + Cl^-$ gerade vollständig abgelaufen. Sämtliches zugegebenes Cl⁻ ist als AgCl ausgefallen. Es liegt hier also AgCl (s) gelöst in Wasser vor (K⁺ beeinflusst nicht).

Für c(Ag⁺) gilt am ÄP: $K_L = c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) = x^2 \Rightarrow x = c(Ag^+) = \text{WURZEL}(1,65 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}) \approx 1,2845 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

Mit der NERNST'schen Gleichung folgt: $E = 0,81 + 0,059 \cdot \lg(1,2845 \cdot 10^{-5}) \approx 0,5214 \text{ V}$ (bgl. auch Tabelle).

Als Spannungsdifferenz ergibt sich also $\Delta E = U = |198 \text{ mV} - 521 \text{ mV}| = \mathbf{326 \text{ mV}}$

| |
|--------------------------------------|
| 3.2017_Sommer : Galvanisches Element |
|--------------------------------------|

a)

- Das Potential der Standardwasserstoffelektrode ist bei allen Temperaturen (!) bei pH = 0, E = 0,00 V (vgl. z.B. Anmerkung im Tabellenbuch bei den Standardpotentialen! ⇒ E = 0,00 v)
- Das zweite Potential bezieht sich nicht auf die Standardtemperatur von 25 °C, sondern auf 40 °C. Das muss berücksichtigt werden. Deshalb ist die ausführliche NERNST'sche Gleichung anzuwenden. vgl. Tabellenbuch:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln c(\text{Pb}^{2+}) = -0,13 \text{ V} + \frac{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 313 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \cdot \ln 0,05 \approx -0,17 \text{ V}$$

$$\text{EMK} = \Delta E = U = |0 \text{ V} - -0,17 \text{ V}| \approx 0,17 \text{ V}$$

b) Das Halbelement mit dem größeren Potential muss dasjenige sein, wo die Reduktion erfolgt, denn für freiwillige Redoxreaktionen gilt $E(\text{Red}) > E(\text{Ox})$.

Die S-Wasserstoffelektrode ist der Ort der Reduktion: $2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (e^- werden verbraucht: ⇒ Pluspol)

Die Bleielektrode ist der Ort der Oxidation: $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{ e}^-$ (e^- werden freigesetzt: ⇒ Minuspol)

| |
|--------|
| 3.200X |
|--------|

a) + b) + d)

Es handelt sich um ein galvanisches Element.

Die beiden Teilgleichungen lauten: $2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$; $E^0 = 0,00 \text{ V}$

$\text{Ag}^+ + \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$; $E^0 = +0,81 \text{ V}$

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

Merksatz: Je höher das Redox-Potential eines Redoxpaares ist, desto stärker ist das darin enthaltene Oxidationsmittel. So hat beispielsweise das Redoxpaar ($\text{F}_2/2\text{F}^-$) ein sehr hohes RedoxPotential ($E^0 = + 2,75 \text{ V}$). Das bedeutet, dass das Oxidationsmittel (F_2) sehr stark ist.

Konkret: Ag^+ ist ein stärkeres Oxidationsmittel als H^+ , da das Ag/Ag^+ -Redoxpaar ein höheres StandardPotential 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 Potential 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 beträgt das

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

Dies Abnahme des RedoxPotential lässt sich auch so nachvollziehen: Je kleiner der Gehalt an Oxidationsmittel (Ag^+), desto geringer werden die oxidierenden Eigenschaften. Das RedoxPotential 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 H_2 zu 2 H^+ oxidiert (H^+ liegt in H_2O in Form von H_3O^+ vor). Die H^+ -Konzentration nimmt während der Reaktion zu. Die galvanische Element liefert so lange Strom bis sich die beiden Potentiale 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 Potentiale 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 **den**ken“).

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")

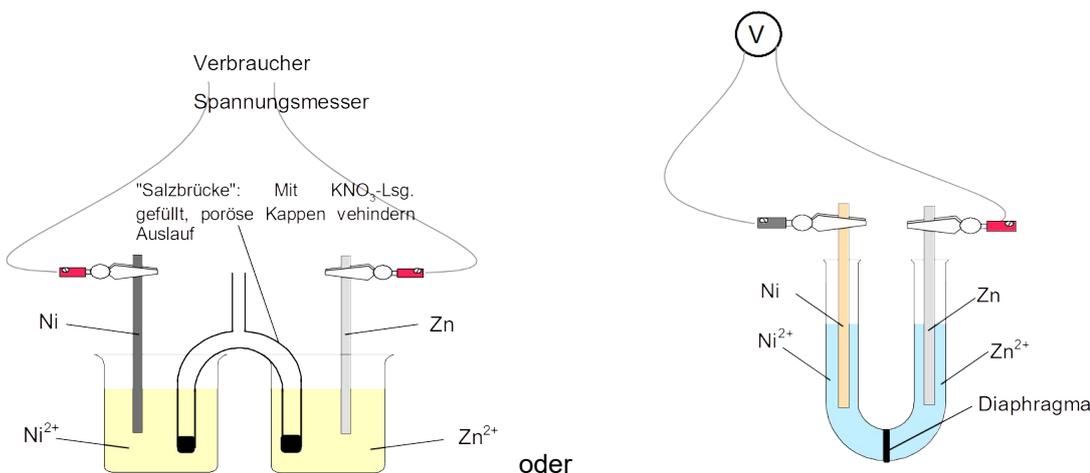
c) Da die Standardbedingungen zu Beginn eingehalten sind, gilt: $\Delta E = E^0_1 - E^0_2 = 0,81V - 0,00V = 0,81 V$. (Werte aus Tabellenbuch)

d) siehe oben

Mit steigendem pH-Wert nimmt das RedoxPotential 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 $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$ 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 RedoxPotential 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, nicht jedoch in Wasser. Beim Auflösen in Säuren wird es oxidiert: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

3.2011_2012_Winter



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

Alternative 2: $\text{Zn} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Ni}$ (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.

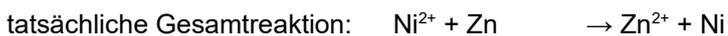
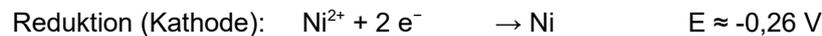
Zn/ Zn^{2+} -Halbelement:

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

Ni/ Ni^{2+} -Halbelement:

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

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:



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

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

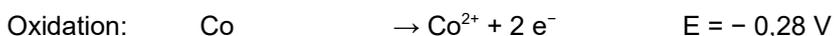
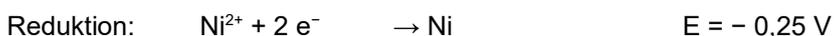
3.2011_Sommer: Kobalt-Nickel-Element

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

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

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

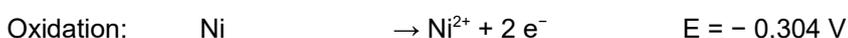
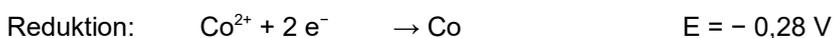
Das Reduktionspotential liegt bei einer exothermen Redoxreaktion immer über dem Oxidationspotential.



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

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

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/Ni²⁺-Halbzelle (Anode) zur Co/Co²⁺-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 mol/L zu 0,2 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:

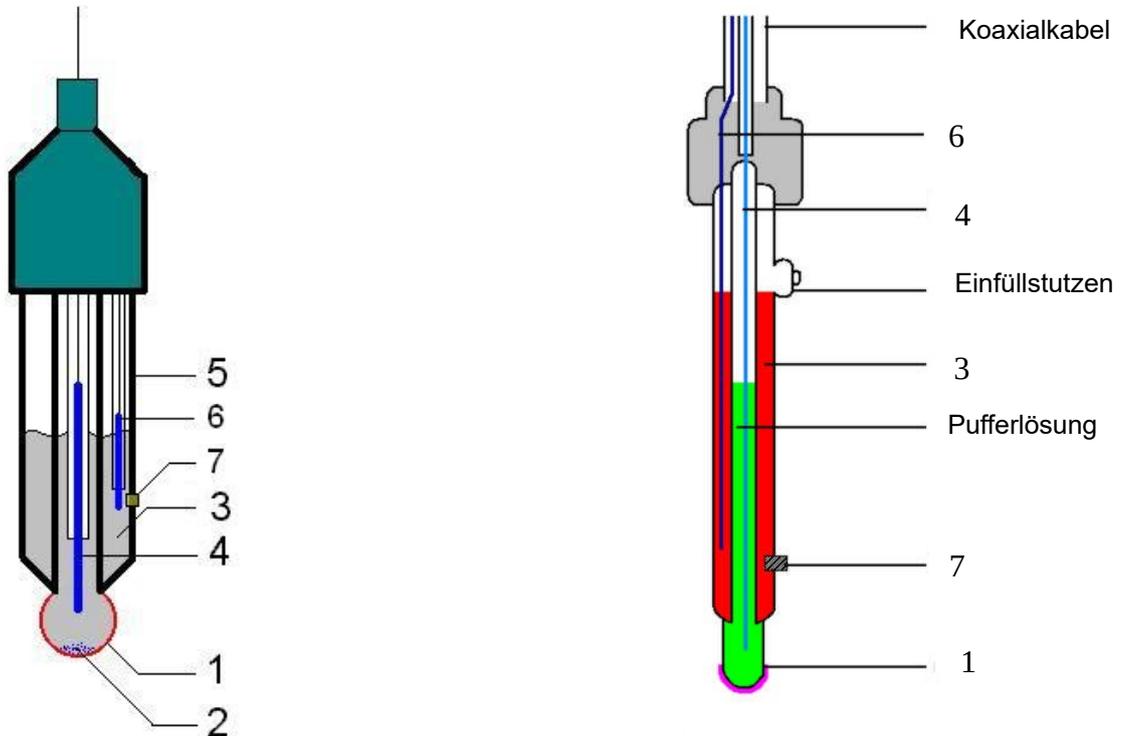
$$-0,28 \text{ V} = -0,25 \text{ V} + \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \cdot \lg c(\text{Ni}^{2+}) \Rightarrow -0,03 \text{ V} = \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \cdot \lg c(\text{Ni}^{2+}) \Rightarrow -1,0135 \approx \lg c(\text{Ni}^{2+})$$

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

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.

3.2007_Sommer: 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 H_3O^+ -Ionen gegen Na^+ -Ionen ausgetauscht. Je höher die H_3O^+ -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 Potentialunterschied 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 Potentials 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 Potentialunterschied 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.

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

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

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 Potentialunterschied 59 mV.

3.2005_Sommer

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

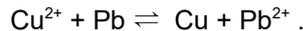


Gesamtreaktion:

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

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

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



Bei der Pb/Pb²⁺-Halbzelle gehen Bleiionen in Lösung (Pb → Pb²⁺ + 2 e⁻). Die Elektronen gelangen über das Elektrodenmaterial und den Leitungsdraht zur Kathode. Dort scheidet sich Cu ab: Cu²⁺ + 2 e⁻ → Cu. Die Reaktion kommt erst dann zum Erliegen wenn die Konzentrationsänderungen zur Angleichung der Potentiale 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 Redox-Potential 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 → Pb²⁺ + 2 e⁻). Das Redox-Potential dieser Teilreaktion wird also positiver. Insgesamt nimmt die Potentialdifferenz zwischen den Halbzellen ab und die tatsächlich gemessene Spannungsdifferenz ist geringer als theoretisch berechnet.

3.2004_Wasserstoffelektrode: In sehr vielen Prüfungsaufgaben! Häufig wiederkehrende Inhalte!

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 H₂-Gas mit p(H₂)= 1,013·10⁵ Pa Gasdruck auf die Platinoberfläche. Gründe für die Verwendung einer solchen Elektrode aus Platin:

H₂ 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 H₂O und Stoffen in anderer Phase (Feststoffe, Gase) geht man von $c = 1 \text{ mol/L}$ aus.

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

Möglichkeit 2

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

c)

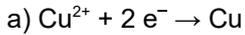
$$c_1(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,0 \text{ mol/L} \Rightarrow E_1 = 0,0 \text{ V (da Standardbedingungen)}$$

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

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

4. Galvanisieren und Elektrogravimetrie - Lösungen

4.2020_Sommer: Kupferanalytik – Elektrogravimetrie



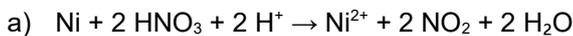
b) z.B. mit Äquivalentmasse

$$m(\text{Cu}) = m_{\text{ä}}(\text{Cu}) \cdot I \cdot t \cdot \eta \Rightarrow m(\text{Cu}) = 0,32930 \frac{\text{mg}}{\text{A} \cdot \text{s}} \cdot 0,8 \text{ A} \cdot 990 \text{ s} \cdot 0,92 \approx 239,9 \text{ mg Cu}$$

Das Ergebnis entspricht den theoretischen Erwartungen.

4.2019_2020_Winter: Elektrogravimetrische Bestimmung von Nickel

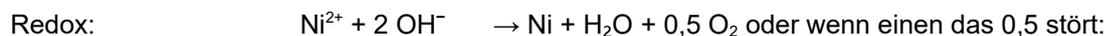
Salpetersäure ist eine oxidierende Säure. Wenn man Metalle darin auflöst, entstehen Nitrose Gase (NO_x , z.B. NO oder NO_2 : Diese stehen alle untereinander mit Luftsauerstoff im Gleichgewicht) und nicht H_2 .



b) Da der pH-Wert mit Ammoniak eingestellt wird, entstehen der Ammin-Komplexe.



c) Da es eine Elektrogravimetrie ist, muss sich an der Kathode (Ort der Reduktion) Nickel abscheiden. Es handelt sich um eine Elektrolyse.



d) Die aufzubringende Spannung ist die Zersetzungsspannung (incl. Überspannungen). Sie ergibt aus der Differenz der elektrochemischen Potenziale vom Kathode und Anode. Bei zu geringer Spannung bildet sich kaum Produkt, weil diese Potentialdifferenz erreicht wird. Bei zu hoher Spannung können störende Konkurrenzreaktionen auftreten (z.B. Abscheidung von Wasserstoff an der Kathode. Abscheidung von Fremdmetallen. Einschluss von Fremdstoffen bei der Abscheidung).

e) In 100 mL der Lösung sollen 500 mg Ni enthalten sind. In dem gesamten 250 mL sind es dann 1250 mg Ni. Diese Masse an Ni muss im aufzulösenden Werkstoff enthalten sind. Da der Werkstoff $w(\text{Ni}) \approx 5\%$ besitzt, müssen also 25000 mg ($\hat{=}$ 25 g) Werkstoff aufgelöst werden.

4.2010_2011_Winter: 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 abzuschcheidendes 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

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

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

$\eta = 1$. 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 Stromstärke (I): $P = U \cdot I \Rightarrow$

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

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

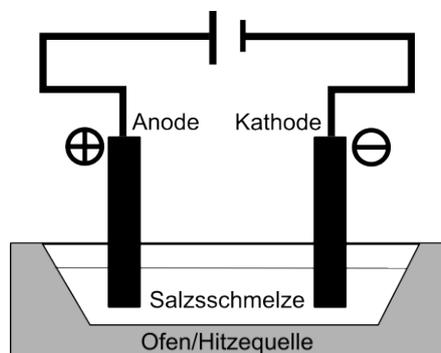
$$1 \text{ kWh} \hat{=} 3,6 \cdot 10^3 \text{ kJ} \Rightarrow \text{(vgl. Tabellenbuch, Umrechnung von SI-Einheiten)} \Rightarrow E \approx 3522 \text{ kJ}$$

5. Elektrolysen - Lösungen

5.2021_Sommer (kombiniert mit 2010_Sommer): Stichwort: Schmelzflusselektrolyse Magnesium und Natrium

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

Kathode: Ort der Reduktion. Minuspol der Elektrolyse: $\text{Mg}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Mg}$



In der Salzschmelze fließt der elektrische Strom in Form von Ionen als Ladungsträgern. Der Stromkreis ist also geschlossen. Die Spannungsquelle ist eine Elektronenpumpe die die Elektronen vom Ort ihrer Freisetzung (Anode) über die Kabel und Elektroden zum Ort des Verbrauchs (Kathode) pumpt.

b) Es findet immer der Kathodenprozess mit dem höchsten Potenzial statt.

vgl. Tabellenbuch: $E^\circ(\text{K}/\text{K}^+) = -2,97 \text{ V}$ und $E^\circ(\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}) = -2,37 \text{ V}$: Es findet also die Abscheidung von Mg statt, weil hierfür die geringere Zersetzungsspannung nötig ist, unabhängig wie groß die angelegte Spannung ist.

c) vgl. Tabellenbuch, Formeln zur E-Lehre,

$$Q = I \cdot t = \frac{m(\text{Mg}) \cdot z(\text{Mg}) \cdot F}{M(\text{Mg}) \cdot \eta} = \frac{10^6 \text{ g} \cdot 2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}}{24,31 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,85} \approx 9,3386 \cdot 10^9 \text{ C} \approx 9,3386 \cdot 10^9 \text{ A} \cdot \text{s}$$

Merke_1: $W = Q \cdot U$ ist sehr wichtig, aber nicht explizit im Tabellenbuch erwähnt. Man kann aber leicht herleiten.

$$\text{Aus } Q = I \cdot t \text{ und } W = U \cdot I \cdot t \Rightarrow Q = \frac{W}{U} \text{ bzw. } W = Q \cdot U$$

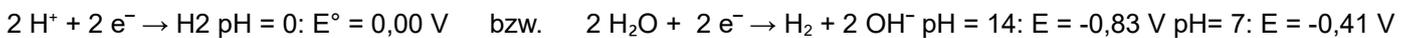
Merke_II: Wenn man in SI-Basiseinheiten bleibt, resultiert immer die die andere Basiseinheit:

$$W \approx 9,3386 \cdot 10^9 \text{ As} \cdot 6 \text{ V} \approx 5,603 \cdot 10^{10} \text{ AsV} \approx 5,603 \cdot 10^{10} \text{ Ws} \approx 5,603 \cdot 10^{10} \text{ J} \approx 56030 \text{ MJ}$$

$$5,603 \cdot 10^{10} \text{ Ws} \approx 5,603 \cdot 10^7 \text{ kW} \frac{1}{3600} \text{ h} \approx 15564 \text{ kWh} \Rightarrow \hat{=} 2023 \text{ €}$$

As = C ! und Ws = J !

d) Statt dem unedlen Metall würde sich Wasserstoff abscheiden, weil diese Reduktion das höhere Potential besitzt:



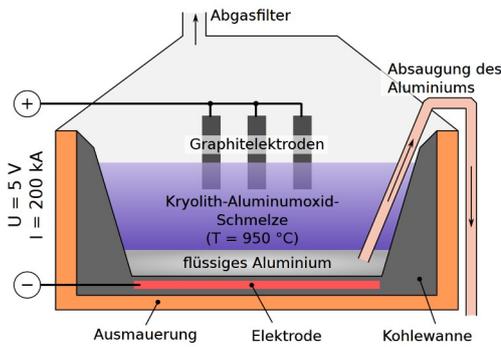
Es würde stattfinden: $\text{MgCl}_2 \text{ aq} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \text{ aq} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$ oder es würde sich nur das Wasser elektrolytisch zersetzen: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 0,5 \text{ O}_2$. Das hängt vom Anodenmaterial ab und den Überspannungen von Cl_2 und O_2 .

5. 2020_2021_Winter_Nr.1: Chloralkalielektrolyse – HIER NUR STICHWORTE

- NaCl: Ionenverbindung. Hoher Zusammenhalt der Kationen und Anionen durch elektrostatische Kräfte. Keine einzelnen Moleküle, sondern die Ionen von allen Seiten von Gegenionen umgeben.
 Cl_2 : unpolares Gas. Es wirken nur die schwachen van-der-Waals-Kräfte zwischen den Molekülen. \Rightarrow Niedriger Sdp.
- Diaphragmaverfahren, Membranverfahren, Amalgamverfahren. (neueres Verfahren: Sauerstoffverzerkathode.)
- fehlt noch. siehe Unterlagen!
- Bindung des entstehenden elementaren Na, so dass dieser Teilprozess in höheres Potential hat, als die Abscheidung von H_2 an Hg. Statt H_2 bildet sich an der Kathode also Na-Amalgam. Merke: An der Kathode findet bei Elektrolysen immer der Vorgang mit dem höchsten Potential statt.
- Disproportionierung von Cl_2 in Cl^- und ClO^- (Hypochlorit-Anionen). Dort wo Cl_2 entsteht, darf die OH^- -Konzentration nicht zu hoch sein.
- Entstehung von hochexplosivem Chlorknallgas: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{ HCl}$
- Die poröse Trennwand ist auch für Anionen durchlässig. Cl^- gelangt in die Natronlauge. Es entsteht verunreinigte NaCl-haltige Natronlauge.
- Ausrechnen, welche Masse Cl^- im Produkt weniger enthalten ist. Diese Massendifferenz entspricht der gebildeten Cl_2 -Masse. Umrechnen in eine Stoffmenge $n(\text{Cl}_2)$. Volumen ausrechnen mit der universellen Gasgleichung: $pV = nRT$.

5.2020_2021_Winter_Nr.2: Schmelzflusselektrolyse Aluminium

a)



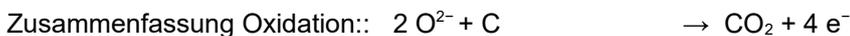
Quelle: www.wikipedia.de

wichtige Sachverhalte

- Graphit-Anoden, die von oben in das Elektrolysebad ragen. Hier entsteht das CO_2 , das nach oben entweicht. Graphit wird gewählt, damit es mit dem Oxid-Ionen (O^{2-}) zur Bildung von CO/CO_2 kommen kann.
- Flüssiges Aluminium auf dem Beckenboden, das abgesaugt werden kann.
- Darüber die spezifisch leichtere (d.h. geringere Dichte) Elektrolyseschmelze.



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



c) Aluminium ist ein relativ unedles Metall mit $E_0 = -1,66 \text{ V}$. Es wird zur Reduktion deshalb ein relativ starkes Reduktionsmittel benötigt. Solche stehen jedoch nicht im Megatonnenmaßstab zur Verfügung. Die in der Technik häufig genutzten Reduktionsmittel (Koks, Schwefel, Wasserstoff) haben zu schwache reduzierende Eigenschaften: Sie können Al_2O_3 nicht den Sauerstoff zu entreißen oder sind für diesen Zweck ökonomisch zu wertvoll.

Bei Elektrolysen findet die Kathodenreaktion mit dem größten/positivsten Potential statt:

die Halbreaktion Al/Al^{3+} besitzt das Potential $E = -1,662 \text{ V}$, die von $\text{H}_2/2\text{H}^+$ besitzt bei $\text{pH}=0$ das Potential $E = 0 \text{ V}$ ($\text{pH}=7$, $E = -0,413 \text{ V}$). 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. Das zugrundeliegende physikalische Phänomen ist die Schmelzpunktniedrigung.

e) Insbesondere die Abscheidung von Gasen an den Elektroden erfordert eine hohe Überspannung. Einige mögliche Gründe hierfür:

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

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

$$W = U \cdot Q \Rightarrow W = 4,5 \text{ V} \cdot 9752167798 \text{ C} \approx 4,388 \cdot 10^{10} \text{ Ws} = 4,388 \cdot 10^{10} \text{ Ws} \hat{=} 12190 \text{ kWh}$$

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!

h) Es findet immer die Kathodenreaktion mit dem höchsten Potential statt. $E^\circ(\text{Na}/\text{Na}^+) = -2,71 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Al}/\text{Al}^{3+}) = -1,66 \text{ V}$

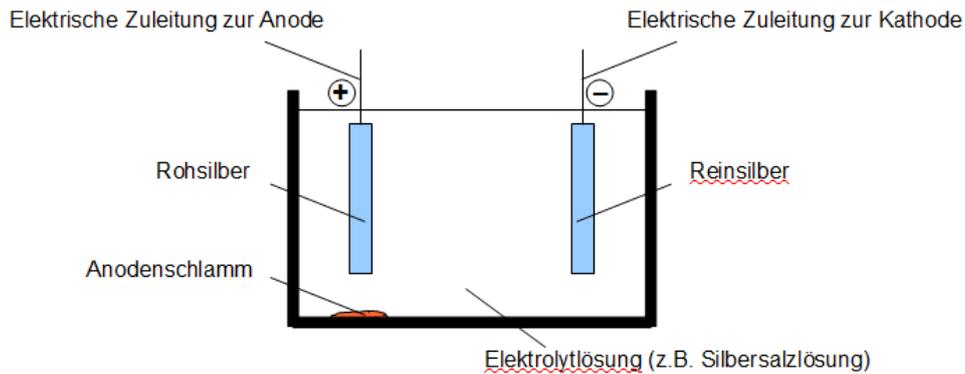
Man erkennt daran, dass Na unedler ist als Al und sich deshalb aus dem jeweiligen Ion heraus nur mit höherem Energieraufwand abscheiden lässt. Seine Abscheidung würde eine höhere Zersetzungsspannung benötigen als die Abscheidung von Al.

i) Die elektrochemische Äquivalenzmasse gibt an, welche Masse Al sich pro A·s (=Coulomb C) abscheidet. Das erkennt man schon an der Einheit. „mg pro As“ Die Formel zur Berechnung von m_a steht im Tabellenbuch. Sie müssen nur noch einsetzen.

j). Al_2O_3 : Die Zerlegung erfordert vorheriges Schmelzen. Aufgrund der hohen Ionenladungen ist der Smp. jedoch besonders hoch und dessen Erreichung deshalb sehr energieaufwändig. Weiterhin hat das Al als unedles Metall eine Tendenz zur Elektronenabgabe. Die Reduktion ist also deshalb energieaufwändig.

5.2010_2011_Winter: Aufreinigung von Rohsilber

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 Potentialdifferenz 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.

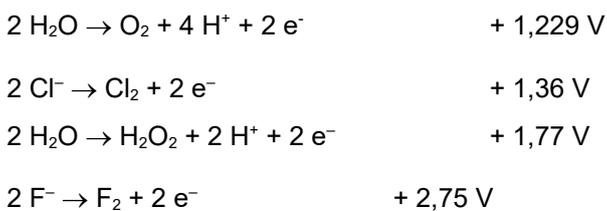


$$b) m(\text{Ag}) = \frac{M(\text{Ag}) \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \cdot \eta \Rightarrow t = \frac{m(\text{Ag}) \cdot z \cdot F}{M(\text{Ag}) \cdot I \cdot \eta} \Rightarrow t = \frac{150 \text{ g} \cdot 1.96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}}{107.868 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 4.64 \cdot 0.693} \approx 42270 \text{ s} \approx 11.7 \text{ Stunden}$$

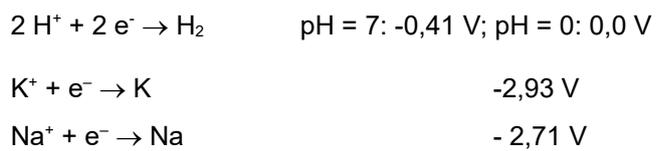
5.2007_Sommer: Elektrolyse wässrige KCl/NaF-Lösung

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) Potential statt.

mögliche Anodenvorgänge



mögliche Kathoden

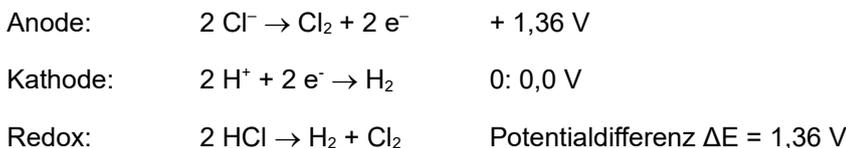


Die geringste Zersetzungsspannung findet sich bei der Bildung von H₂ und O₂. Da jedoch O₂ an Pt-Elektroden eine sehr große Überspannung besitzt (+0,8 V), findet als Anodenreaktion die mit dem nächst niedrigen RedoxPotential statt! Es entstehen also H₂ an der Kathode und Cl₂ an der Anode.

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 Potentialdifferenz und der Überspannung: $\Delta U = \Delta E + \text{Überspannung} = 1,229 \text{ V} + 0,8 \text{ V} = 2,029 \text{ V}$. Statt O₂ 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. H₂ 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 Potentialen (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 Potentiale.

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)

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

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

5.2006_Sommer: Elektrolyse einer $CuCl_2$ -Lösung

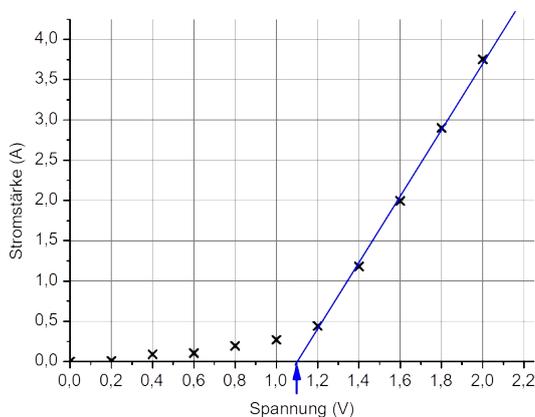
a) $c(CuCl_2) = 1 \text{ mol/L} \Rightarrow c(Cu^{2+}) = 1 \text{ mol/L}$, $c(Cl^-) = 2 \text{ mol/L}$ (!, wegen Verhältnisformel $CuCl_2$)

$E(Cu/Cu^{2+}) = +0,35 \text{ V}$ (Das Potential entspricht dem Standardpotential, da $c(Cu^{2+}) = 1,0 \text{ mol/L}$.)

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

Theoretisch erforderliche Zersetzungsspannung $\Delta E = 1,34 \text{ V} - 0,35 \text{ V} \approx 0,99 \text{ V}$

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. $2 Cl^-/Cl_2$. Die resultierende elektromotorische Kraft wirkt der angelegten Spannung gerade entgegen. Erst wenn die Zersetzungsspannung aufgebracht wird, bilden sich die Reaktionsprodukte in größeren Mengen.

5. 2005_Sommer_Schmelzflusselektrolyse_Calcium

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

Anode: Ort der Oxidation: $2 Cl^- \rightarrow 2 e^- + Cl_2$.

Die Reaktion verläuft nicht freiwillig sondern muss durch eine Elektronenpumpe (Spannungsquelle) aufrecht erhalten werden. Sie sorgt für den Elektronenüberschuss 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 (CaF_2)** 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 Potential 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 RedoxPotentiale hängen zwar von den Konzentrationen und dem pH-Wert ab (NERNST'sche Gleichung). Durch Variation der Konzentrationen können sich die Potentiale hier aber nicht so dramatisch ändern, dass sich die Reihenfolge der Zersetzungsspannungen vertauschen.

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

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

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

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

5.1995_Sommer: Elektrolyse einer Zn²⁺-Lösung

Umrechnung der elektrischen Arbeit 3,8 kWh = 3,8 · 1000W · 3600 s = 13680000 Ws.

Mit W = P · t und P = U · I folgt: W = U · I · t. Mit Q = I · t folgt: W = U · Q ⇒

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

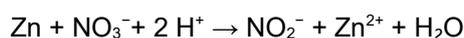
Einsetzen in Elektrolyse-Gleichung

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

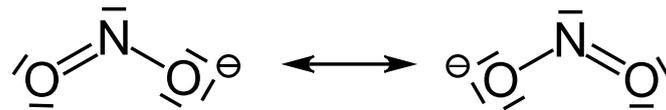
6. Redoxreaktionen - Lösungen

6.2021_2022_Winter_I Redox_Zn + Nitrat

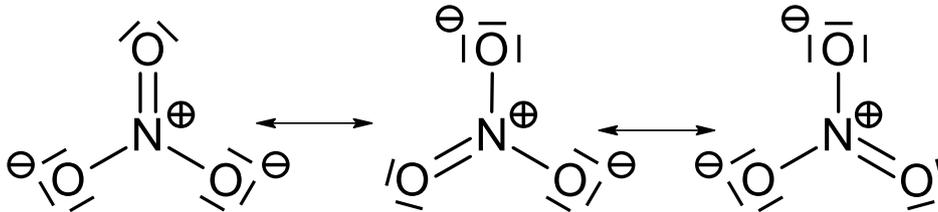
Wenn in der Aufgabenstellung nicht explizit verlangt, kann man die Reaktion als Einzeiler einrichten:



Anzahl der Außenelektronen NO_2^- : $5 e^- + 2 \cdot 6 e^- + 1 e^- = 18 e^-$. Das heißt die Strukturformel muss 9 Elektronenpaare (bindend + Nichtbindend) besitzen. Die Edelgasregel darf nicht überschritten werden.

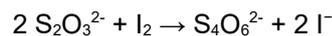
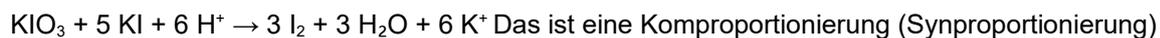


Anzahl der Außenelektronen NO_3^- : $5 e^- + 3 \cdot 6 e^- + 1 e^- = 24 e^-$. Das heißt die Strukturformel muss 12 Elektronenpaare (bindend + Nichtbindend) besitzen. Die Edelgasregel darf nicht überschritten werden.



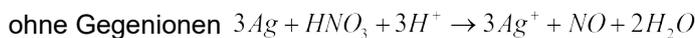
6.2021_2022_Winter_II Stichwort: Iodat + Iodid

Das sind die Klassiker der Iodometrie. Tipp: Die Reaktionsgleichung finden Sie z.T. abschreibfertig im Tabellenbuch.



Man muss unbedingt wissen (für fast alle iodometrischen Verfahren): Thiosulfat wird zu Tetrathionat oxidiert. Tipp: Die Halbreaktion finden sich in vielen Tabellenbücher, bei den Redox-Potentialen.

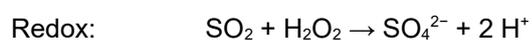
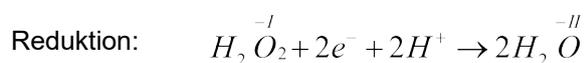
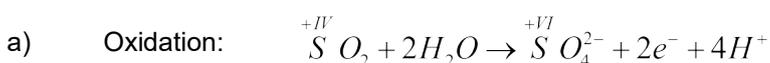
6.2013_Sommer Stichwort: Ag



6.2011_Sommer_I Stichwort: SO_2

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).

- d) Geben Sie die Redoxgleichung an, die bei der Absorption in saurer H_2O_2 -Lösung stattfindet (Teilgleichungen und Gesamtgleichung).
- e) Begründen Sie, warum H_2O_2 ein beliebtes Oxidationsmittel im Labor ist.
- f) Berechnen Sie den Massenanteil von S in der Probe.



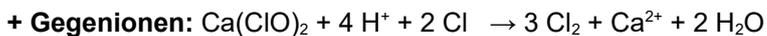
b) Bei der Reduktion von H_2O_2 entsteht nur H_2O und keine störenden Fremdionen. Weiterhin lassen sich H_2O_2 -Überschüsse einfach verkochen: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{O}_2$. Dass es überhaupt als Oxidationsmittel taugt, liegt am hohen Standardpotential der entsprechenden Reduktion ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$).

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

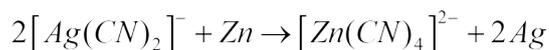
=> $n(\text{S}) = 0,000844 \text{ mol}$ (da in 1 BaSO_4 -Teilchen ein 1 S enthalten ist).

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

6.2011_Sommer_II Stichwort: $\text{Ca}(\text{ClO})_2$

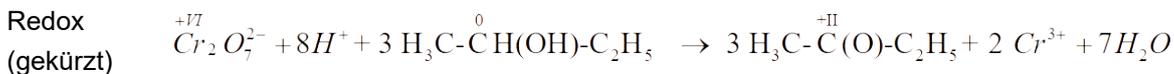
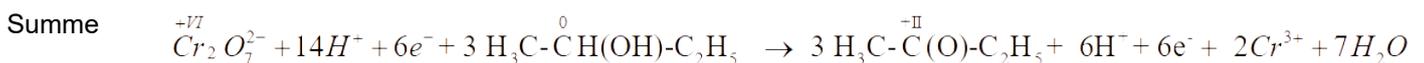
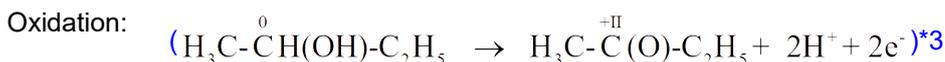
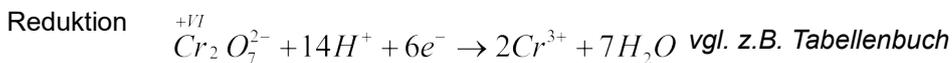


6.2010_2011_Winter. Stichwort: Ag



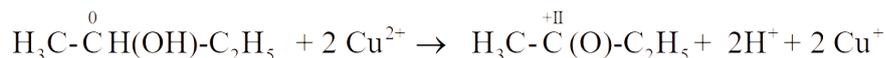
6.2009_2010_Winter Stichwort: Butanon

a)



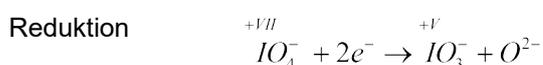
b) In saurer Lösung besteht die Gefahr, dass das entstehende Butanal gleich zu Butansäure abdestilliert wird. Um dem vorzubeugen, müsste es z.B. ständig abdestilliert werden. Eine weitere Alternative wäre, die Lösung nur schwach anzusäuern, um die Oxidationskraft des Kaliumdichromats zu verringern.

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

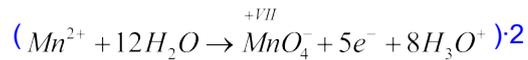
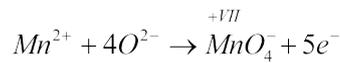


6.2007_2008_Winter Stichwort: Mn^{2+}

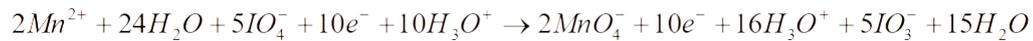
a)



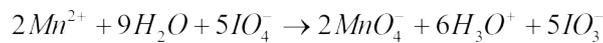
Oxidation:



Summe



Redox (gekürzt)



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 LegierungJedes Mn-Atom wird durch Oxidation in ein MnO_4^- -Molekülon überführt (Koeffizientenverhältnis 1:1) \Rightarrow $n(\text{Mn}) = n(\text{MnO}_4^-) = 0,8\text{ mmol}$ Umrechnung in $m(\text{Mn})$

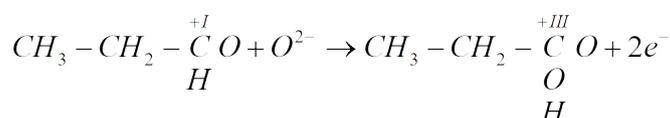
$$m(\text{Mn}) = n(\text{Mn}) \cdot M(\text{Mn}) = 0,8 \cdot 10^{-3}\text{ mol} \cdot 54,93805 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,04395044\text{g}$$

Berechnung des Massenanteils

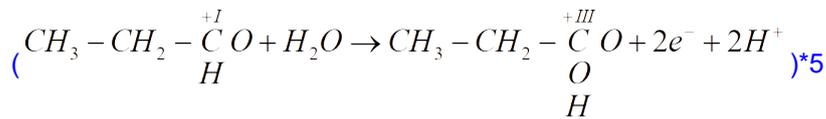
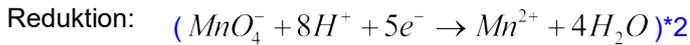
$$w(\text{Mn}) = \frac{m(\text{Mn})}{m(\text{Legierung})} \approx \frac{0,04395044\text{g}}{0,75\text{g}} \approx 0,059 \quad (\hat{=} 5,9\%)$$

6.2006_Sommer_I Stichwort: MnO_4^-

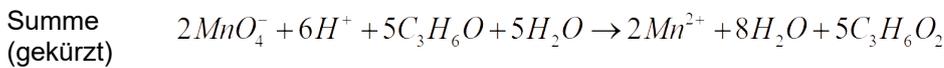
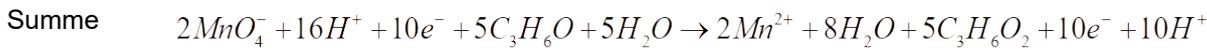
Oxidation



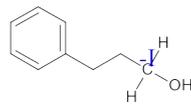
Im zweiten Schritt:

Anpassung an saure
Lösung

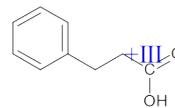
vgl. Tabellenbuch



6.2006_Sommer_II Stichwort: 3-Phe-1-Propanol

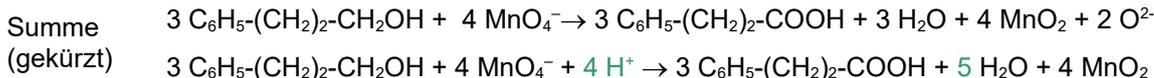
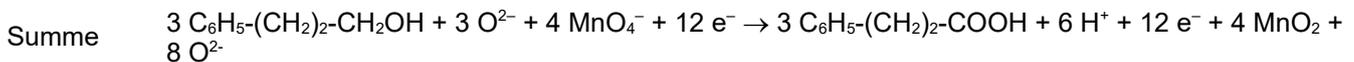
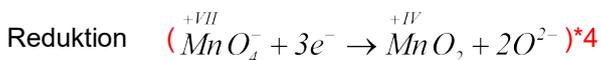
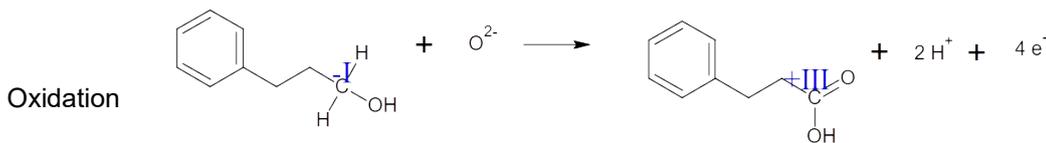
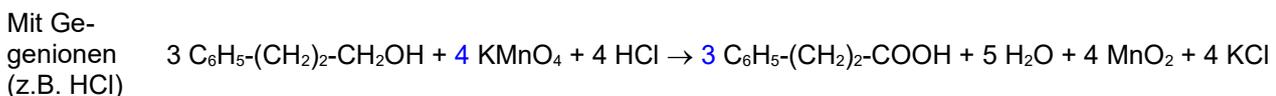


a) 3-Phenyl-1-Propanol



Phenylpropionsäure

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:

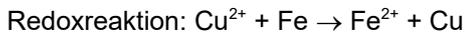
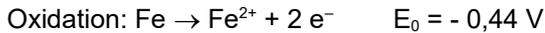
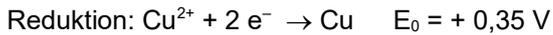
$$n(\text{KMnO}_4) = 4/3 \cdot n(\text{Carbonsäure}) = 1,33333 \cdot 0,33293 \text{ mol} = 0,4439 \text{ mol}$$

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

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

6.2006_Sommer_III Stichwort: Fe-Nagel

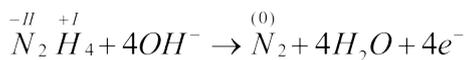
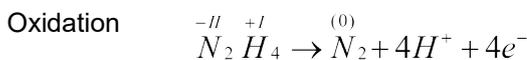
Der Eisennagel verfärbt sich kupferfarben, da sich an seiner Oberfläche Kupfer freiwillig abscheidet. Diese Reaktion erfolgt spontan, da Kupfer als edleres Metall ein höheres Bestreben zeigt, sich gediegen abzuscheiden. Das unedlere Metall Eisen geht dabei in Form von Fe^{2+} in Lösung.



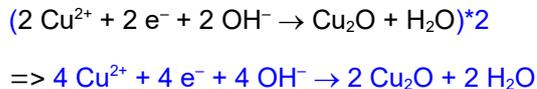
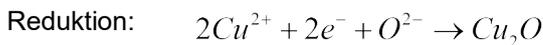
Man erkennt auch an den Standard-Potentialen, dass die Reaktion freiwillig erfolgen kann. Das Potential der Reduktion ist positiver/größer als das Potential der Oxidation. Die Reaktion kommt zum Erliegen, wenn sich die gesamte Reaktionsfläche, also die Grenzfläche Nagel-Lösung, mit Kupfer bedeckt hat.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

6.2005_Sommer Stichwort: Cu_2O

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

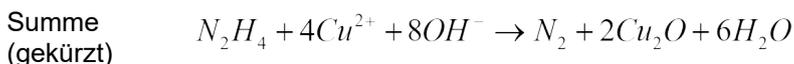
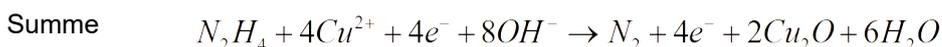


Anpassung an alkalische Reaktionsbedingungen. $\text{H}^{+} + \text{OH}^{-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}^{+} = \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^{-}$



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

*2, damit Elektronenbilanz ausgeglichen



7. Konduktometrie - Lösungen

7.2022_Sommer

a) $C = \frac{l}{A}$ Zeichnung mit den beiden Elektroden im Abstand l und der Elektrodenfläche A

Einheit: $\frac{\text{cm}}{\text{cm}^2} = \frac{1}{\text{cm}}$

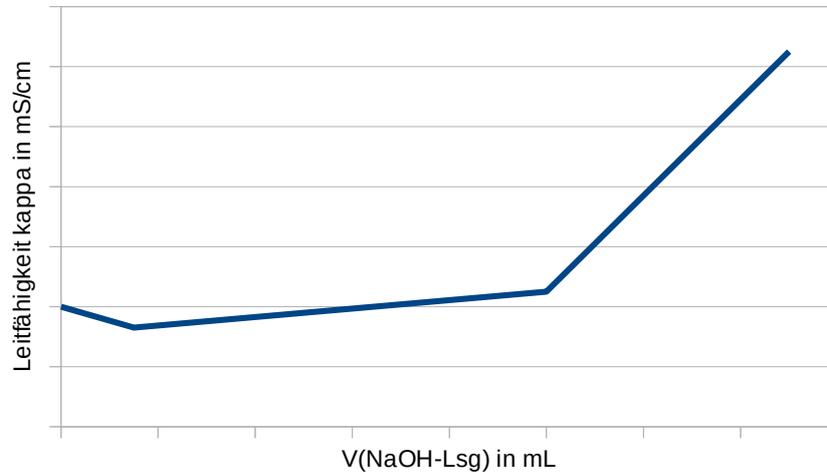
b) Aus $G = \frac{1}{R}$ und $R = \rho \cdot \frac{l}{A}$ folgt: $\underbrace{\frac{1}{R}}_{=G} = \underbrace{\frac{1}{\rho}}_{=\kappa} \cdot \underbrace{\frac{A}{l}}_{=\frac{1}{C}} \Rightarrow G = \kappa \cdot \frac{1}{C} \Rightarrow \kappa = G \cdot C$

7.2021_Winter: Bestimmung von Essigsäure durch eine konduktometrische Titration.

a) Leiter zweiter Ordnung: elektrochemische Leiter, die sich während des Durchflusses des elektrischen Stroms chemisch verändern. Dazu gehören alle ionenhaltigen Lösungen und Salzschnmelzen.

Um diese Zersetzung möglichst gering zu halten, wird Wechselspannung genutzt.

b) I + II)



Bei den ersten Tropfen werden die geringen Mengen der durch die Protolyse von HAc entstandenen H₃O⁺-Ionen neutralisiert: $\text{H}_3\text{O}^+_{\text{vorhanden}} + \text{Ac}^-_{\text{vorhanden}} + \text{Na}^+_{\text{hinzukommend}} + \text{OH}^-_{\text{hinzukommend}} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+ + \text{Ac}^-$

Es wird also das sehr gut leitfähige H₃O⁺ durch weniger gut leitfähiges Na⁺ ersetzt, so dass die Leitfähigkeit anfänglich leicht abnimmt.

Im zweiten Abschnitt wird undissoziierte HAc umgesetzt: $\text{HAc} + \text{Na}^+_{\text{hinzukommend}} + \text{OH}^-_{\text{hinzukommend}} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+ + \text{Ac}^-$. Durch nehmen die Ionenkonzentrationen c(Na⁺) und c(Ac⁻) zu. Die Leitfähigkeit steigt.

Ab dem Äquivalenzpunkt bleiben die zugetropften OH⁻-Ionen bestehen. Da diese eine besonders hohe molare Ionenleitfähigkeit haben nimmt auch die Gesamtleitfähigkeit des Systems stark zu.

c)

- Der Äquivalenzpunkt muss nicht genau getroffen werden, sondern wird extrapoliert.
- Zum Teil sind Simultanbestimmen mehrerer Analyte möglich (z.B. Starke Säure + schwache Säure)
- Eine Analyse ist auch möglich, wenn ein chemischer Indikator (z.B. S-B-Indikator) hierfür nicht existiert oder nicht zur Verfügung steht.

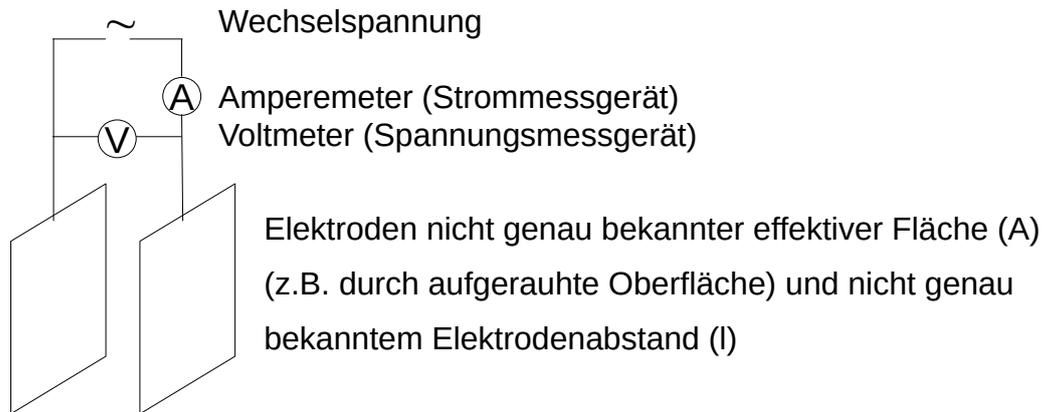
7.2019_Sommer: Salmiakbestimmung

a) Bei direkten konduktometrischen Methoden, wird mit dem Konduktometer der Leitwert (G) oder die Leitfähigkeit (κ) der Lösung gemessen, wobei letzteres die Kenntnis der Zellkonstante (Z) erfordert, denn $\kappa = G \cdot Z$. Mit steigendem Gehalt eines Elektrolyten nimmt der Leitwert zu. Mit Kalibrierkurven (i.d.R. kein linearer Zusammenhang über größere Bereiche!) kann man auf den Gehalt schließen. Bei solchen konduktometrischen Messungen, werden keine Chemikalien benötigt. Sie werden häufig zur Bestimmung der Reinheit von H₂O eingesetzt, aber auch bei Routinemessungen (z.B. in Leitungen bei ständig durchfließendem Medium) zur Prozessüberwachung.

Bei konduktometrischen Titrationen wird ein Analyt mit einem Maßreagenz umgesetzt, wobei es zur Veränderung der Leitfähigkeit/Leitwert kommt, weil durch die Reaktion gelöste Ionen entstehen oder beseitigt werden.

b) Beim Aufbau ist zu Beachten, dass Wechselspannung angewendet wird, damit es nicht zur elektrolytischer Stoffersetzung kommt. Der Spannungsmesser ist parallel geschaltet und sollte einen möglichst hohen elektrischen

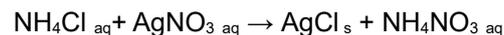
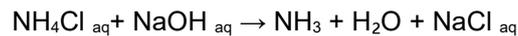
Widerstand besitzen. Dadurch wird erreicht, dass nur eine ganz kleine Strommenge (d.h. kleine Stromstärke) durchfließt. So wird das Ergebnis der Stromstärkemessung kaum beeinflusst.



c)

$$\kappa = G \cdot Z = \frac{1}{R} \cdot Z \Rightarrow Z = R \cdot \kappa \Rightarrow Z = 66,1 \Omega \cdot 0,01288 \frac{S}{cm} = 66,1 \Omega \cdot 0,01288 \frac{1}{\Omega \cdot cm} = 0,851 \frac{1}{cm}$$

d) Die Titration kann als Säure-Base-Titration oder als Fällungstitration durchgeführt werden



e) Es gibt mehrere große Vorteile

- Es wird kein Indikator benötigt
- Es muss nicht der Äquivalenzpunkt getroffen werden, sondern er kann extrapoliert werden.
- Auch in wässrigen Medien können manchmal mehrere Analyte simultan erfasst werden (vgl. z.B. Bestimmung einer schwachen und starken Säure nebeneinander)

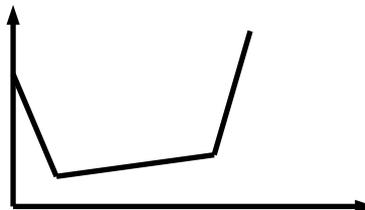
$$f) n(\text{NaOH}) = n(\text{NH}_4\text{Cl}) = c \cdot V = 0,100 \text{ mol/L} \cdot 0,0155 \text{ L} = 0,00155 \text{ mol} \Rightarrow m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,0829 \text{ g}$$

$$w(\text{NH}_4\text{Cl}) \approx 0,016 \text{ (1,7\%)}$$

7.2018_Sommer: Chlorsäure neben Salpetersäure

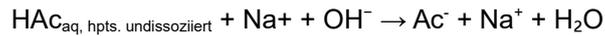
a) Auf der y-Achse ist die Leitfähigkeit (κ in mS/cm oder S/cm o.ä.) aufgetragen. Auf der x-Achse ist das NaOH-Volumen aufgetragen.

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 Bromwasserstoff erfasst. Die Differenz zwischen 1. und 2. ÄP dient dann der Erfassung der Essigsäure.

7.2017_Sommer: Konduktometrische Fällungsanalyse von Chlorid

a) ÄP bei 13,25 mL

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

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

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

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

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.

7.2012_2013_Winter: Konduktometrische Analyse

a) Die Zellenkonstante Z (im englischsprachigen auch mit C abgekürzt) ist abhängig von der individuellen Geometrie der Messsonde, also abhängig vom effektiven Elektrodenabstand und der effektiven Querschnittsfläche:

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

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“!)

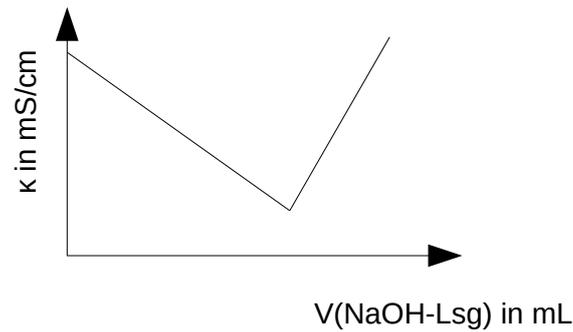
$$\kappa = G \cdot Z \quad \text{Einheiten: } \frac{\text{mS}}{\text{cm}} = \text{mS} \cdot \frac{1}{\text{cm}} \quad Z = \frac{\kappa}{G} = \frac{1,28 \frac{\text{mS}}{\text{cm}}}{1,347 \text{ mS}} = 0,950 \frac{1}{\text{cm}}$$

Ein Konduktometer misst zwar „nur“ den Widerstand, da man es mit der Zellkonstante (Z) gefüttert hat (während der Kalibrierung), kann es die Leitfähigkeit (κ) der Lösung anzeigen. Die Zellkonstante 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!



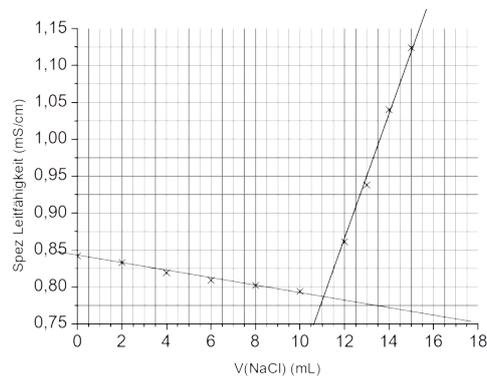
Man erkennt: Während der Titration wird das besonders leitfähige H^+ (H_3O^+) durch das weniger leitfähige Na^+ ersetzt. Daraus folgt, dass die Gesamtleitfähigkeit der Lösung bis zum ÄP abnimmt, von dort aber dann stark zunimmt, weil ab da, das hinzukommende OH^- (besonders leitfähig!) nicht mehr abreagiert,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



7.2007_2008_Winter: Bestimmung_Silbernitrat

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: $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- + \text{NaCl} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{Na}^+ + \text{AgCl}(\text{s})$. 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)



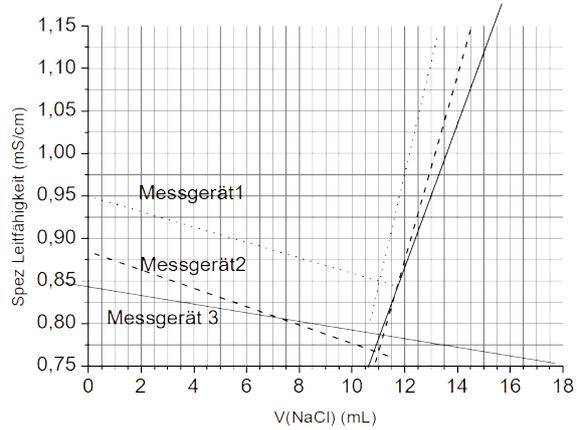
Der Äquivalenzpunkt liegt bei ca. 11,0 mL (siehe *Interpolation im Schaubild*). Er findet sich am Schnittpunkt der beiden Ausgleichsgeraden.

$$n(\text{NaCl}) = c(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl-Lsg.}) = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,011 \text{ L} = 0,0055 \text{ mol}$$

1:1-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.



7.2000_Sommer: Elektrische Leitfähigkeit

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 Leitfähigkeit (= „spezifische Leitfähigkeit“) gibt die Leitfähigkeit einer Ionensorte an.

Die Leitfähigkeit (= „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.

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: $2\text{H}^+ + \text{Me} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Me} + \text{Mg}^{2+}$. Das Metall wird durch die elektrisch leitende Verbindung zum Magnesium geschützt.

