

Anorganische Experimentalchemie

13. Übung:

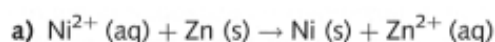
Elektrochemie, Metalle Kugelpackungen

1. Stellen Sie die Gleichungen für die Elektrodenreaktionen folgender galvanischer Zellen auf und berechnen Sie die Zellspannung unter Standardbedingungen.

- a) Ni / Ni²⁺ // Zn²⁺ / Zn
 b) Cu / Cu²⁺ // Ag⁺ / Ag
 c) Mg / Mg²⁺ // 2 Cl⁻ / Cl₂

Reduzierte Form	⇌	Oxidierte Form	+ z e ⁻	E° in V
Li	⇌	Li ⁺	+ 1 e ⁻	- 3,04
K	⇌	K ⁺	+ 1 e ⁻	- 2,92
Ca	⇌	Ca ²⁺	+ 2 e ⁻	- 2,87
Na	⇌	Na ⁺	+ 1 e ⁻	- 2,71
Al	⇌	Al ³⁺	+ 3 e ⁻	- 1,68
Mn	⇌	Mn ²⁺	+ 2 e ⁻	- 1,19
Zn	⇌	Zn ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,76
S ²⁻	⇌	S	+ 2 e ⁻	- 0,48
Fe	⇌	Fe ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,41
Cd	⇌	Cd ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,40
Sn	⇌	Sn ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,14
Pb	⇌	Pb ²⁺	+ 2 e ⁻	- 0,13
<hr/>				
H ₂ + H ₂ O	⇌	2 H ₃ O ⁺	+ 2 e ⁻	0
Sn ²⁺	⇌	Sn ⁴⁺	+ 2 e ⁻	+ 0,15
Cu	⇌	Cu ²⁺	+ 2 e ⁻	+ 0,34
2 I ⁻	⇌	2 I ₂	+ 2 e ⁻	+ 0,54
Fe ²⁺	⇌	Fe ³⁺	+ 1 e ⁻	+ 0,77
Ag	⇌	Ag ⁺	+ 1 e ⁻	+ 0,80
NO + 6 H ₂ O	⇌	NO ₃ ⁻ + 4 H ₃ O ⁺	+ 3 e ⁻	+ 0,96
2 Br ⁻	⇌	Br ₂	+ 2 e ⁻	+ 1,07
6 H ₂ O	⇌	O ₂ + 4 H ₃ O ⁺	+ 4 e ⁻	+ 1,23
2 Cr ₃ ⁺ + 21 H ₂ O	⇌	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14 H ₃ O ⁺	+ 6 e ⁻	+ 1,33
2 Cl ⁻	⇌	Cl ₂	+ 2 e ⁻	+ 1,36
Pb ²⁺ + 6 H ₂ O	⇌	PbO ₂ + 4 H ₃ O ⁺	+ 2 e ⁻	+ 1,46
Au	⇌	Au ³⁺	+ 3 e ⁻	+ 1,50
Mn ²⁺ + 12 H ₂ O	⇌	MnO ₄ ⁻ + 8 H ₃ O ⁺	+ 5 e ⁻	+ 1,51
2 F ⁻	⇌	F ₂	+ 2 e ⁻	+ 2,87

Lösung:



$$U_H^0 (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \text{ V}$$

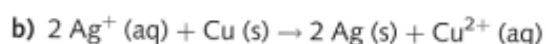
$$U_H^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$$

$$U = U_H^0 (\text{Akzeptor}) - U_H^0 (\text{Donator})$$

$$U = -0,23 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 0,53 \text{ V}$$

positiveres Potential ⇒ Akzeptorhalbzelle

negativeres Potential ⇒ Donatorhalbzelle



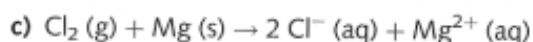
$$U_H^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$$

$$U_H^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,35 \text{ V}$$

$$U = 0,8 \text{ V} - 0,35 \text{ V} = 0,45 \text{ V}$$

positiveres Potential ⇒ Akzeptorhalbzelle

negativeres Potential ⇒ Donatorhalbzelle



$$U_H^0 (\text{Cl}_2/2 \text{ Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$$

$$U_H^0 (\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,36 \text{ V}$$

$$U = 1,36 \text{ V} - (-2,36 \text{ V}) = 3,72 \text{ V}$$

positiveres Potential ⇒ Akzeptorhalbzelle

negativeres Potential ⇒ Donatorhalbzelle

Die Potentiale der drei Zellen betragen unter Standardbedingungen 0,53 V; 0,45 V und 3,72 V.

2. Berechnen Sie die Zellspannungen der galvanischen Elemente:

a) $\text{Ca} / \text{Ca}^{2+} // \text{I}_2 / \text{I}^-$ 1 molare Lösungen

b) $\text{Ni} / \text{Ni}^{2+} // \text{Br}_2 / \text{Br}^-$ in 0,05M Ni^{2+} und 0,2M Br^- -Lösung

c) $\text{I}_2 / \text{IO}_3^- // \text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ in 0,2M Iodat-Lösung bei pH=3, $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,001 \text{ mol/L}$;
 $c(\text{Fe}^{3+}) = 0,07 \text{ mol/L}$ ($E^0_{\text{I}_2 / \text{IO}_3^-} = +1,20 \text{ V}$, $E^0_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}} = +0,77 \text{ V}$)

Lösung:

Nernst Gleichung: $E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$

a) $\text{Ca} / \text{Ca}^{2+} // \text{I}_2 / \text{I}^-$ bei Standardbedingungen

$$E = 0,54 \text{ V} - (-2,87 \text{ V}) = 3,41 \text{ V}$$

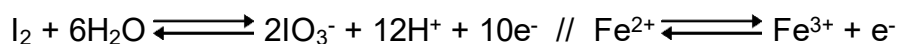
b) $\text{Ni} / \text{Ni}^{2+} // \text{Br}_2 / \text{Br}^-$ in 0,05M Ni^{2+} und 0,2M Br^- Lösung

$$E_{\text{Ni} / \text{Ni}^{2+}} = -0,23 \text{ V} + \frac{1}{2} \cdot 0,059 \text{ V} \cdot \lg(0,05) \approx -0,268 \text{ V}$$

$$E_{\text{Br}_2 / \text{Br}^-} = +1,07 \text{ V} + \frac{1}{2} \cdot 0,059 \text{ V} \cdot \lg(1/0,2^2) \approx 1,111 \text{ V}$$

$$\rightarrow U = 1,111 \text{ V} - (-0,268 \text{ V}) = 1,379 \text{ V}$$

c) $\text{I}_2 / \text{IO}_3^- // \text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ in 0,2M Iodat-Lösung bei pH-Wert 3 und bei $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,001 \text{ mol/L}$ und $c(\text{Fe}^{3+}) = 0,07 \text{ mol/L}$



$$E_{\text{I}_2 / \text{IO}_3^-} = +1,20 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{10} \cdot \lg(0,2^2 \cdot (10^{-3})^{12}) \approx 0,979 \text{ V}$$

$$E_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}} = +0,77 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \cdot \lg(0,07/0,001) \approx 0,879 \text{ V}$$

$$\rightarrow U = 0,979 \text{ V} - 0,879 \text{ V} = 0,1 \text{ V}$$

3. Konservendosen bestehen aus "Weißblech". Dieses wird hergestellt, indem man Eisenblech elektrolytisch verzinkt. Welche Art von Korrosion läuft ab, wenn der Überzug zerstört wird?

Lösung:

Bei Anwesenheit eines Elektrolyten beginnt sich das Eisen des Weißblechs aufzulösen. An der Berührungsstelle zwischen Eisen und Zinn entsteht ein **Lokalelement**. Eisen als Element mit dem kleineren Standard-Elektrodenpotential geht unter Abgabe von Elektronen in Lösung, das edlere Zinn wird nicht oxidiert.

4. Berechne die notwendige Energie, um bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse (Zellspannung = 9V) 1m³ Wasserstoff zu gewinnen. Die Stromausbeute beträgt dabei 78%.

Lösung:

Anoden-Reaktion: $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ (unwichtig für diese Aufgabe)

Kathode: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

$$\text{Faraday-Gesetz: } \frac{V}{V_m} = \frac{I \cdot t \cdot \eta}{z \cdot F} \rightarrow \frac{1000 \text{ l}}{22,4 \frac{\text{l}}{\text{mol}}} = \frac{(I \cdot t) \cdot 0,78}{2 \cdot 96485 \frac{\text{As}}{\text{mol}}}$$
$$\rightarrow I \cdot t = 11\,044\,528 \text{ As}$$

$$E = W_{\text{el}} = P \cdot t, P = U \cdot I$$

$$\rightarrow E = U \cdot I \cdot t$$

$$= 9\text{V} \cdot 11\,044\,528 \text{ As} = 99\,400\,755 \text{ Ws} = \underline{\underline{27,6 \text{ kWh}}}$$

Oder Alternativ und in Einzelschritten

1. Stoffmenge von Wasserstoff berechnen: $n = V / V_m = 1000 \text{ l} / 22,4 \text{ l/mol} = 44,62 \text{ mol}$

2. Theoretisch benötigte Ladungsmenge (Q_{th}): $Q = n z F$ ($F = 96485 \text{ C/mol}$)

$$Q_{\text{th}} = 44,62 \cdot 2 \cdot 96485 \text{ C/mol} = 6\,618\,371 \text{ C (As)}$$

$$\text{In Amperestunden} = 6\,618\,371 \text{ As} / 3600 \text{ s/h} = 2391,8 \text{ Ah}$$

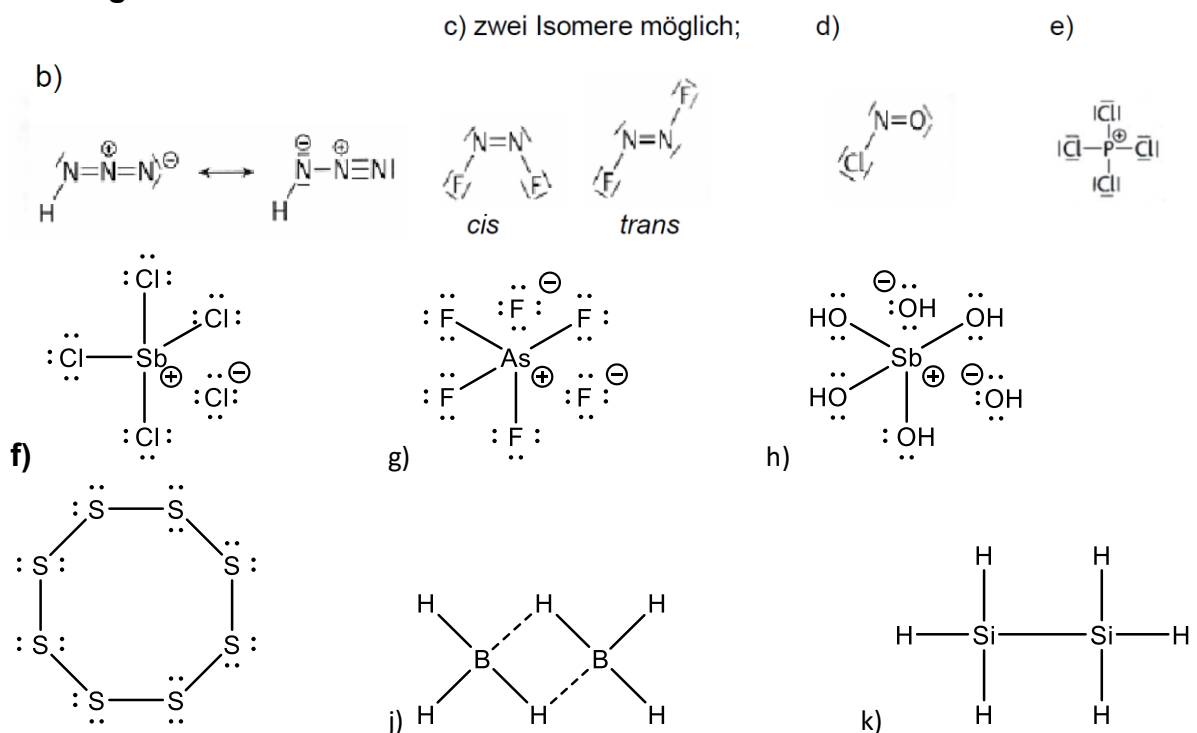
3. Reale Ladungsmenge (Q_{real}): $Q_r = Q_{\text{th}} / \text{Wirkungsgrad} = 2391,8 / 0,78 = 3066,4 \text{ Ah}$

4. Notwendige Energie (E): $E = Q_{\text{real}} \cdot U = 3066,4 \cdot 9 \text{ V} = \underline{\underline{27597,3 \text{ Wh} = 27,6 \text{ kWh}}}$

5. Zeichnen Sie die Konstitutionsformeln der Moleküle (bzw. Ionen) für:

- a) NO_2^-
- b) HN_3
- c) N_2F_2
- d) ONCl
- e) PCl_4^+
- f) SbCl_5
- g) AsF_6^-
- h) $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$
- i) S_8
- j) B_2H_6
- k) Si_2H_6

Lösung:



6. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Reaktionen von Stickstoff mit:

- a) H_2
- b) Mg
- c) O_2 (bei Funkenentladung)

Lösung:

- a) $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$
- b) $\text{N}_2 + 3 \text{Mg} \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2$
- c) $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}$

7. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Reaktionen von Sauerstoff mit:

- a) NH_3
- b) NO
- c) Phosphor
- d) PH_3
- e) Arsen
- f) SiH_4
- g) B_2H_6

Lösung:

- a. $4 \text{NH}_3 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ (bei Ammoniaküberschuss)
oder $2 \text{NH}_3 + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + 3 \text{H}_2\text{O}$ (bei Sauerstoffüberschuss)
- b. $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$
- c. $4 \text{P} + 5 \text{O}_2 \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}$
- d. $4 \text{PH}_3 + 8 \text{O}_2 \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10} + 6 \text{H}_2\text{O}$
- e. $4 \text{As} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{As}_2\text{O}_3$
- f. $\text{SiH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- g. $\text{B}_2\text{H}_6 + 3 \text{O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$

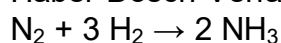
8. Geben Sie ein Beispielmolekül für alle ganzzahligen Oxidationsstufen des Stickstoffs und benennen Sie die Moleküle.

Oxidationsstufe	Beispiel
- 3	Ammoniak
- 2	Hydrazin
- 1	Hydroxylamin
0	Distickstoff
+ 1	"Lachgas"
+ 2	Stickstoffmonoxid
+ 3	Salpetrige Säure
+ 4	Stickstoffdioxid
+ 5	Salpetersäure

9. Nennen Sie das großtechnische Verfahren für die Herstellung von Ammoniak und geben Sie die Reaktionsgleichung an. Begründen Sie, welchen Einfluss Druck und Temperatur auf diese Reaktion haben.

Lösung:

Haber-Bosch-Verfahren

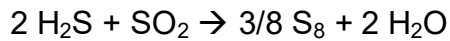
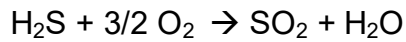


Druckerhöhung: Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten von NH_3 , Grund: weniger Teilchen (Prinzip von Le-Chatelier)

Temperaturerhöhung: Verschiebung des Gleichgewichts zu den Ausgangsstoffen, Grund: exotherme Reaktion

10. Schreiben Sie die 2 Reaktionsgleichungen des Claus-Prozesses zur Herstellung von elementarem Schwefel aus Schwefelwasserstoff.

Lösung:



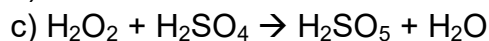
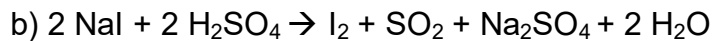
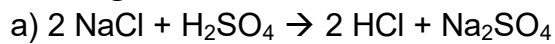
11. Schreiben Sie die 3 Reaktionsgleichungen der Reaktionen konzentrierter Schwefelsäure mit

a) NaCl

b) NaI

c) H₂O₂

Lösung:



12. Welche Verbindungen bilden sich wenn Sie Schwefel, Selen und Tellur in Oleum (rauchende Schwefelsäure) geben?

Lösung:

Je nach Konzentration und Bedingungen entstehen:

S₈²⁺ (tiefblau), S₄²⁺ (gelb)

Se₄²⁺ (gelb bis orange), Se₈²⁺ (tiefgrün)

Te₄²⁺ (karminrot), Te₆²⁺ (beigefarben/grau)