

Anorganische Experimentalchemie

11. Übung:

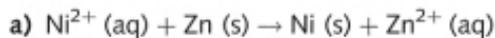
Elektrochemie, Metalle Kugelpackungen

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	⇌	Oxidierter Form	+ z e ⁻	E ⁰ 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:



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

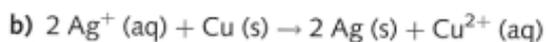
$$U_{\text{H}}^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$$

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

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

positiveres Potential ⇒ Akzeptorhalbzelle

negativeres Potential ⇒ Donatorhalbzelle



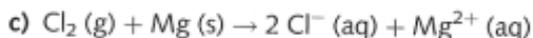
$$U_{\text{H}}^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$$

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

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

positiveres Potential ⇒ Akzeptorhalbzelle

negativeres Potential ⇒ Donatorhalbzelle



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

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

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

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

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

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

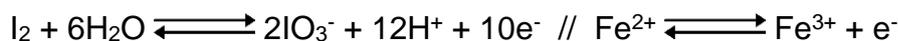
- b) $\text{Ni}/\text{Ni}^{2+} // \text{Br}_2/\text{Br}^-$ in 0,05M Ni^{2+} und 0,2M Br^- Lösung

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

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

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

- 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. Ein saures Abwasser mit dem pH-Wert 1 enthält Blei(II)-Ionen, die bei diesem pH-Wert nicht elektrolytisch abgeschieden werden können. Berechnen Sie, ab welchem pH-Wert Blei(II)-Ionen unter Standardbedingungen abgeschieden werden können. Überspannungseffekte sollen nicht berücksichtigt werden.

Lösung:

Die Abscheidung von Wasserstoff ist möglich, sobald die Potentialdifferenz positiv ist, sobald also das Akzeptorpotential (H^+/H_2 -Halbzelle) größer ist als das Donatorpotential (Pb^{2+}/Pb -Halbzelle):

$$\begin{aligned}
 U_H (\text{Akzeptor}) &> U_H (\text{Donator}) \\
 U_H^0 (H^+/H_2) + 0,059 \text{ V} \cdot \lg c (H^+) &> U_H^0 (Pb^{2+}/Pb) \\
 0 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \cdot \lg c (H^+) &> -0,13 \text{ V} \\
 \lg c (H^+) &> -2,203 \\
 \text{pH} &< 2,2
 \end{aligned}$$

Blei-Ionen können unter Standardbedingungen nur bei pH-Werten $>2,2$ abgeschieden werden.

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

Lösung:

Anoden-Reaktion: $Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ (unwichtig für diese Aufgabe)

Kathode: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

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

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

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

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

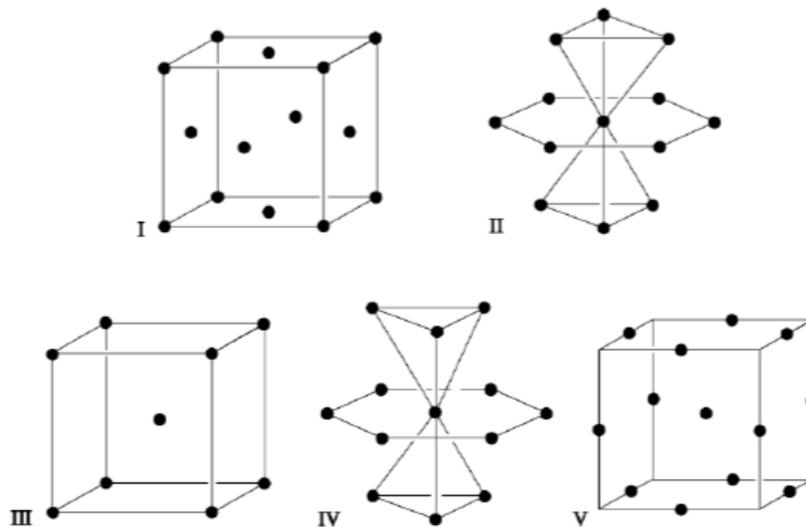
6. Nennen Sie 4 typische Eigenschaften von Metallen?

Lösung:

- Glanz
- elektr. Leitfähigkeit
- Wärmeleitfähigkeit
- Verformbarkeit

7. Etwa 80% der Metalle kristallisieren in einer der folgenden drei Gitterstrukturen: A) kubisch-dichteste Packung, B) kubisch-raumzentriertes Gitter und C) hexagonal-dichteste Packung.

- Ordnen Sie die fünf dargestellten Atomanordnungen den drei Strukturen zu
- geben Sie die jeweiligen Koordinationszahlen an
- Nennen Sie für jeden Strukturtyp 2 Beispiele



Lösung:

I, II, V: kdp, ccp, fcc (**Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Al**)

IV: hdp, hcp (**Be, Mg, Sc, Co, Zn, Cd**)

III: kubisch innenzentriert, bcc, krz (**Li, Na, K, V, Nb, Fe**)

8. Wie ist die Schichtabfolge bei der a) kubisch-dichtesten und bei der b) hexagonal-dichtesten Packung?

Lösung

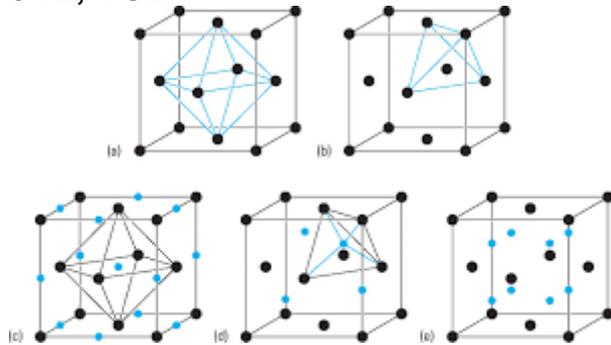
kdp: ABCABC

hdp: ABABAB

9. Zeichnen Sie die Elementarzelle der kubisch-dichtesten Packung. Wie viele Atome enthält diese Elementarzelle? Wie viele Tetraederlücken und wie viele Oktaederlücken sind in der Elementarzelle vorhanden?

Lösung:

8 TL, 4 OL



10. Warum sind Metalle im Unterschied zu Ionenkristallen und Kristallen mit Atombindungen duktil?

Keine Ladungsverschiebungen und dadurch Abstoßungen, nur Positionsverschiebungen der ungeladenen Atome bzw. Atomrümpfe.