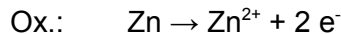
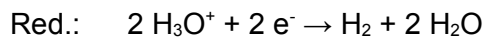


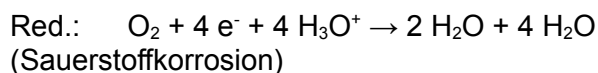
- 1 Das Volta-Element entspricht einem galvanischen Element mit der unedleren Elektrode Zink und der edleren Elektrode Silber. Am Zink müssen daher Zinkionen in Lösung gehen:



Die Elektronen wandern zur Silberelektrode. Da hier jedoch keine Silberionen zur Aufnahme der Elektronen vorhanden sind, werden die Oxoniumionen aus der Schwefelsäurelösung reduziert:



In neutraler bzw. schwach saurer Lösung (Volta-Element mit NaCl-Lösung bzw. Citronen- oder Essigsäure) können keine Oxoniumionen entladen werden. Vielmehr findet hier eine Reduktion von elementarem Sauerstoff statt:



Das historische Volta-Element bestand aus Silber-Zink-Plattenpaaren; Kupfer-Zink-Plattenpaare, die in Schwefelsäure tauchen, werden jedoch auch als Volta-Elemente bezeichnet. Da in beiden Ausführungen die gleichen chemischen Prozesse ablaufen, ist diese Bezeichnung gerechtfertigt.

Entnimmt man einem Volta-Element elektrische Energie, so laufen an den Elektroden folgende Prozesse ab:

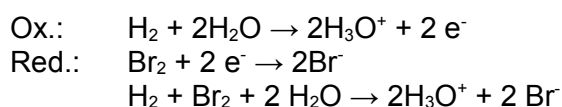


Das edlere Metall dient also nur zur Übertragung der Elektronen auf die Protonen der Schwefelsäure. Der Gesamtvorgang im Volta-Element ist hier nicht umkehrbar, da der Wasserstoff entweicht. Die im Volta-Element vorliegende Kombination aus Metallen und Elektrolyt ist im Prinzip genau die eines Kontaktelements.

- 2 (+)-Pol = Kathode, da hier die Reduktion abläuft!
Graphit-Elektrode
Kaliumbromid-Lösung
Elementares Brom

(-)-Pol = Anode, da hier die Oxidation abläuft!
Platin-Elektrode
Wasserstoffgas-Einleitung mit einem Druck von 1013 hPa (= 1 Bar)
Salzsäure mit einem pH-Wert von 0

Kurzbezeichnung:
 $\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^{+}$ (Pt-Elektrode) // Br^{-} // Br_2 (Graphit-Elektrode)



- 3 a) $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI} + \text{S}$
 $E^0(\text{I}^-/\text{I}_2) > E^0(\text{H}_2\text{S}/\text{S})$
 c) $\text{Zn} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Ag}$
 $E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) > E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})$
 e) $\text{Cu} + 2 \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Fe}^{2+}$
 $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) > E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+})$

Das in der (nach abnehmender Reduktionsmittelstärke geordneten) Spannungsreihe tiefer stehende Oxidationsmittel oxidiert das höher stehende Reduktionsmittel.

Das in der (nach abnehmender Reduktionsmittelstärke geordneten) Spannungsreihe höher stehende Reduktionsmittel reduziert das tiefer stehende Oxidationsmittel

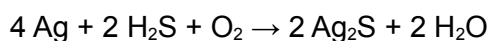
z.B. bei c):

Das stärkere Oxidationsmittel Ag^+ -Ionen (also die Metallkationen des edleren Metalls) oxidieren das stärkere Reduktionsmittel Zn (das elementar vorliegende unedlere Metall).

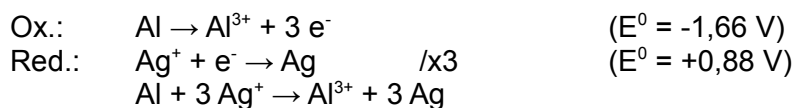
=> Das unedlere Metall hat den höheren "Elektronendruck" und somit auch den höheren "Lösungsdruck", das unedlere Metall (das in Lösung geht) verdrängt also das edlere Metallkation (das sich abscheidet) aus der Salz-Lösung

- 4
- | | |
|----|---|
| a) | $\Delta E^0 = E^0(\text{Kathode}) - E^0(\text{Anode})$ |
| | $\Delta E^0 = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+})$ |
| | $\Delta E^0 = +0,34 \text{ V} - (-0,13 \text{ V})$ |
| | $\Delta E^0 = 0,47 \text{ V}$ |
| b) | $\Delta E^0 = E^0(\text{Br}/\text{Br}_2 (\text{Pt})) - E^0(\text{Cd}/\text{Cd}^{2+})$ |
| | $\Delta E^0 = +1,07\text{V} - (-0,40 \text{ V})$ |
| | $\Delta E^0 = 1,47 \text{ V}$ |
| c) | $\Delta E^0 = E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} (\text{Pt})) - E^0(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+})$ |
| | $\Delta E^0 = +0,77 \text{ V} - (-0,13 \text{ V})$ |
| | $\Delta E^0 = 0,90 \text{ V}$ |
| d) | $\Delta E^0 = E^0(\text{Au}/\text{Au}^{3+}) - E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$ |
| | $\Delta E^0 = +1,42 \text{ V} - (+0,80 \text{ V})$ |
| | $\Delta E^0 = 0,62 \text{ V}$ |

- 5 Das Anlaufen von Silber an der Luft beruht auf der Reaktion des Silbers mit Schwefelwasserstoff, welcher in der Raumluft stets spurenweise enthalten ist.



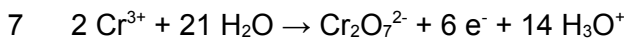
Durch Aluminium können die Silberionen aus der Anlaufschicht wieder zu Silberatomen reduziert werden:



- 6 a)
- | | |
|--|--|
| | $\Delta E = E^0(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) - E^0(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+})$ |
| | $\Delta E^0 = -0,13 \text{ V} - (-0,14 \text{ V})$ |
| | $\Delta E^0 = 0,01 \text{ V}$ |
- b) In der unedleren Halbzelle Sn/Sn^{2+} gehen Zinnionen in Lösung, die Konzentration der Zinn(II)-Lösung nimmt zu. In der edleren Halbzelle Pb/Pb^{2+} scheiden sich aus der Lösung Bleiionen als Blei ab. Die Konzentration der Blei(II)-Lösung nimmt folglich ab.
- c) Bei Stromfluss werden genauso viele Zinn(II)-Ionen in Lösung gehen wie Blei(II)-Ionen abgeschieden werden. Die Summe beider Konzentrationen wird also im Verlauf des Betriebs des galvanischen Elements gleich bleiben:
- $$c(\text{Sn}^{2+}) + c(\text{Pb}^{2+}) = 2 \text{ mol/l}$$
- $$c(\text{Sn}^{2+}) = 1 \text{ mol/l} - c(\text{Pb}^{2+})$$

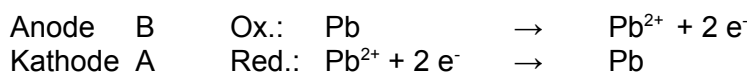
Die Halbzellenpotenziale sind konzentrationsabhängig:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E^0(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) - E^0(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) \\ 0 &= -0,13 \text{ V} + 0,059 \text{ V}/2 \lg x - (-0,14 \text{ V} + 0,050 \text{ V}/2 \lg (2-x)) \\ 0 &= 0,01 \text{ V} + 0,059 \text{ V}/2 * (\lg x - \lg (2-x)) \\ 0 &= 0,01 \text{ V} + 0,059 \text{ V}/2 * \lg (x/(2-x)) \\ \lg (x/(2-x)) &= -0,01 \text{ V} * 2/(0,059 \text{ V}) \\ \lg (x/(2-x)) &= -0,34 \\ x/(2-x) &= 0,46 \\ x &= 0,92 - 0,46 x \\ x &= 0,92/1,46 \\ x &= 0,63 \\ c(\text{Pb}^{2+}) &= 0,63 \text{ mol/l} \\ c(\text{Sn}^{2+}) &= 1,37 \text{ mol/l} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} E^0(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) &= E^0 + 0,059 \text{ V}/6 * \lg ([\text{c}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) * \text{c}(\text{H}_3\text{O}^+)^{14}]/\text{c}(\text{Cr}^{3+})^2) \\ &= E^0 \text{ wenn alle Konzentrationen } 1 \text{ mol/l sind} \\ \text{Für } c(\text{H}_3\text{O}^+) &= 0,1 \text{ mol/l gilt:} \\ E^0(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) &= 1,33 \text{ V} + 0,059 \text{ V}/6 * \lg (0,1^{14}) \\ &= 1,33 \text{ V} + 0,059 \text{ V}/6 * \lg 10^{-14} \\ &= 1,33 \text{ V} + 0,059 \text{ V}/6 * (-14) \\ &= 1,19 \text{ V} \end{aligned}$$

- 8 Die Versuchsanordnung stellt ein Konzentrationselement dar. Die Spannung besteht aufgrund des Konzentrationsunterschieds der Elektrolytlösungen. In der Lösung B mit der kleineren Elektrolytkonzentration ist die Lösungstension (der Lösungsdruck) des Bleis größer als in der Lösung A mit der höheren Elektrolytkonzentration, wodurch sich die Bleielektrode in der Halbzelle mit der niedrigeren Metallionenkonzentration stärker negativ auflädt (größerer "Elektronendruck").



- a) Zugabe von festem NaNO_3 zum Halbelement B:
Die Spannung wird nicht verändert, da das Redoxgleichgewicht $\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^-$ durch Natriumionen und Nitrationen nicht beeinflusst wird.
- b) Zugabe von festem $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zum Halbelement B:
Die Spannung nimmt ab.
Durch das leicht lösliche Blei(II)-nitrat nimmt die Konzentration der Pb^{2+} -Ionen zu, das Redoxgleichgewicht $\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^-$ wird nach links verschoben.
Dies bedeutet eine Abnahme der Lösungstension (des "Elektronendrucks").
Das Redoxpotenzial $E(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+})$ (Halbelement B) wird größer ("positiver").
- c) Zugabe von festem Na_2SO_4 zum Halbelement B:
Die Spannung nimmt zu.
Durch Ausfällen von schwerlöslichem PbSO_4 nimmt die Konzentration der Pb^{2+} -Ionen ab, das Redoxgleichgewicht $\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^-$ wird nach rechts verschoben.
Dies bedeutet eine Zunahme der Lösungstension (des Elektronendrucks).
Das Redoxpotenzial $E(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+})$ (Halbelement B) wird kleiner ("negativer").

Die Aussagen zu b und c folgen auch unmittelbar aus der Nernstschen Gleichung:

$$\Delta E = \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg \frac{c_{\text{höhere Konzentration}}(\text{Pb}^{2+})}{c_{\text{niedrigere Konzentration}}(\text{Pb}^{2+})}$$

Nimmt die niedrigere Konzentration im Nenner zu, wird der Quotient und somit auch ΔE kleiner.

Nimmt die niedrigere Konzentration im Nenner ab, wird der Quotient und somit aus ΔE größer.

- 9 Das Redoxpotenzial des Redoxpaares Cl^-/Cl_2
 Redoxgleichgewicht: $2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2 e^-$
 ist pH-unabhängig.

MnO_4^- -Ionen können Cl^- -Ionen im Bereich von $\text{pH} = 0$ bis $\text{pH} = 1,4$ zu Cl_2 -Molekülen oxidieren. Es kann nur das Reduktionsmittel mit dem kleineren ("negativeren") Redoxpotenzial Elektronen an das Oxidationsmittel mit dem größeren ("positiveren") Redoxpotenzial abgeben. Nur im angegebenen pH-Bereich gilt: $E(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) < E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-)$

Die oxidierende bzw. reduzierende Wirkung eines Redoxpaares hängt von den Konzentrationen aller daran beteiligten Ionen ab. Dabei ist die Größe des Exponenten einer Konzentration in der Nernstschen Gleichung von besonders großem Einfluss. Dies gilt bei vielen Redoxsystemen für die Konzentration der Oxoniumionen. Je niedriger dabei der pH-Wert ist, desto größer ist das Oxidationsvermögen des Permanganats. In schwach saurer oder alkalischer Lösung wird das Permanganat nur bis zum Mangan(IV)-oxid (Braunstein, MnO_2) an Stelle von Mangan(II)-ionen reduziert.

- 10 Konzentrationselement:

$\text{H}_2/c_{\text{niedrigere Konzentration}}(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ (Pt-Elektrode)} // \text{H}_2/c_{\text{höhere Konzentration}}(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ (Pt-Elektrode)}$

$$\Delta E = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode})$$

Nernstsche Gleichung:

$$E(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = -0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= 0 \text{ V} - (-0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}) \\ 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH} &= \Delta E \\ 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH} &= 0,236 \text{ V} \\ \text{pH} &= 4 \end{aligned}$$

- 11 Konzentrationselement:

$\text{H}_2/c_1(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ (Pt-Elektrode)} // \text{H}_2/c_2(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ (Pt-Elektrode)}$

$c_1 = \text{sehr niedrige Oxoniumionenkonzentration in der Lauge} = x \text{ mol/l}$
 $c_2 = \text{hohe Oxoniumionenkonzentration in der Säure} = 1 \text{ mol/l}$

$$\Delta E = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode})$$

----- wie in 10: -----

Nernstsche Gleichung:

$$E(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = -0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= 0 \text{ V} - (-0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}) \\ 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH} &= \Delta E \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH} &= 0,77 \text{ V} \\ \text{pH} &= 0,77 \text{ V} / 0,059 \text{ V} = 13,05 = \text{ca. } 13 \\ c_1(\text{H}_3\text{O}^+) &= 10^{-\text{pH}} \text{ mol/l} = 10^{-13} \text{ mol/l} \end{aligned}$$

Ionenprodukt des Wassers:

$$c_1(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-13} \text{ mol/l} \cdot 10^{-1} \text{ mol/l} = 10^{-14} \text{ mol/l}$$