Lösung 10

- 1. i) OM, ii) RM, iii) S, iv) B
 i) RM, ii) OM, iii) S, iv) B
 i) OM, ii) RM, iii) B, iv) S
 - i) RM, ii) OM, iii) B, iv) S
- 2. a) $As_2O_3 + NO_3^- \longrightarrow H_3AsO_4 + N_2O_3$ (saure Lösung)

Red.:
$$2 N^{5+} + 4 e^{-} \longrightarrow 2 N^{3+}$$
 x 1

Ox.:
$$2 \text{ As}^{3+} \longrightarrow 2 \text{ As}^{5+} + 4 \text{ e}^{-} \times 1$$

$$As_2O_3 + 2NO_3^- \longrightarrow 2H_3AsO_4 + N_2O_3$$

Ladungsausgleich mit 2 H⁺ auf der linken Seite:

In diesem Fall werden ausserdem noch zwei Moleküle Wasser (aus dem Lösungsmittel) benötigt.

$$As_2O_3 + 2NO_3 + 2H^+ + 2H_2O \longrightarrow 2H_3AsO_4 + N_2O_3$$

b)
$$MnO_4^- + H_2O_2 \longrightarrow Mn^{2+} + O_2$$
 (saure Lösung)

Red.:
$$Mn^{7+} + 5e^{-} \longrightarrow Mn^{2+}$$
 x 2

Ox.:
$$2 O^{-} \longrightarrow O_2 + 2 e^{-}$$
 x 5

$$2 \text{ MnO}_4^- + 5 \text{ H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{ Mn}^{2+} + 5 \text{ O}_2$$

Ladungsausgleich mit 6 H⁺ auf der linken Seite:

$$2 \text{ MnO}_4^- + 5 \text{ H}_2\text{O}_2 + 6 \text{ H}^+ \longrightarrow 2 \text{ Mn}^{2+} + 5 \text{ O}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}$$

c)
$$Cr(OH)_3 + H_2O_2 \longrightarrow CrO_4^{2-} + H_2O$$
 (alkalische Lösung)

Red.:
$$2 O^{-} + 2 e^{-} \longrightarrow 2 O^{2-}$$
 x 3

Ox.:
$$Cr^{3+} \longrightarrow Cr^{6+} + 3e^{-} \qquad x \ 2$$

$$2 \text{ Cr}(OH)_3 + 3 \text{ H}_2O_2 \longrightarrow 2 \text{ Cr}O_4^{2-} + 3 \text{ H}_2O$$

Ladungsausgleich mit 4 OH auf der linken Seite:

$$2 \operatorname{Cr}(OH)_3 + 3 \operatorname{H}_2O_2 + 4 \operatorname{OH}^- \longrightarrow 2 \operatorname{Cr}O_4^{2-} + 8 \operatorname{H}_2O$$

- 3. Falsch sind die Aussagen 2 und 4.
 - Die Cr³⁺ / Cr Elektrode ist die Anode.
 - Die Elektronen fliessen beim Entladeprozess durch den Leitungsdraht von der Fe³⁺ / Fe -Elektrode zur Cr³⁺ / Cr -Elektrode.
 - Die Cr³⁺ / Cr Elektrode ist der Minuspol der Zelle.
 - Im Laufe des Entladeprozesses wird Fe zu Fe³⁺ oxidiert.
 - Die Fe³⁺ / Fe Elektrode ist der Pluspol der Zelle.
 - Die Fe³⁺ / Fe Elektrode ist die Kathode.

4.
$$2 \text{ Ag} + 2 \text{ Cl}^{-} \rightarrow 2 \text{ AgCl} + 2 \text{ e}^{-}$$
 $E^{\circ} = -0.22 \text{ V}$

$$Cl_{2} + 2 \text{ e}^{-} \rightarrow 2 \text{ Cl}^{-}$$
 $E^{\circ} = +1.36 \text{ V}$

$$2 \text{ Ag (s)} + \text{Cl}_{2} \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ AgCl (s)}$$
 $E^{\circ} = +1.14 \text{ V}$

$$\Delta_{\rm r} G^{\circ} = -z \cdot F \cdot E^{\circ} = -2 \cdot 96485 \text{ As} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1.14 \text{ V} = -220000 \text{ VAs} \cdot \text{mol}^{-1} = -220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

$$\Delta S^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ}}{T} = \frac{(-254 + 220) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{298 \text{ K}} = -0.114 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\circ} = -114 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

5. a)
$$M^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow M(s)$$

i)

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{2} log \frac{1}{c(M^{2+})} = E^{\circ} - 0.0295 log \frac{1}{0.5}(V) = E^{\circ} - 0.0089(V)$$

Das Potenzial sinkt um 0.0089 V (8.9 mV).

ii)

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{2} log \frac{1}{c(M^{2+})} = E^{\circ} - 0.0295 log \frac{1}{10}(V) = E^{\circ} + 0.0295(V)$$

Das Potenzial steigt um 0.0295 V (29.5 mV).

b) i)
$$Zn + NO_3^- \longrightarrow Zn^{2+} + NH_4^+$$
 (saure Lösung)

$$Zn + \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^{-} \times 4$$

$$NO_3^- + 8 e^- \longrightarrow NH_4^+ \qquad x 1$$

 $4 \operatorname{Zn} + \operatorname{NO_3}^- \longrightarrow 4 \operatorname{Zn}^{2+} + \operatorname{NH_4}^+$ (Ladungsausgleich: 10 H⁺ links)

$$10 \text{ H}^+ + 4 \text{ Zn} + \text{NO}_3^- \longrightarrow 4 \text{ Zn}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 3 \text{ H}_2\text{O}$$

ii)
$$E^{\circ} (Zn^{2+}/Zn) = -0.76 \text{ V}$$
; $E^{\circ} (NO_3^-/NH_4^+) = +1.11 \text{ V}$

$$E^{\circ} = 1.11 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 1.87 \text{ V}$$

$$logK = \frac{z \cdot E^{\circ}}{0.059} = \frac{8 \cdot 1.87}{0.059} = 253$$

$$K = 10^{253}$$

6. a)
$$E^{\circ}(Al^{3+}/Al) = -1.66 \text{ V}; \ E^{\circ}(Ag^{+}/Ag) = +0.81 \text{ V};$$

$$E^{\circ}(Mn^{2+}/Mn) = -1.18 \text{ V}; E^{\circ}(Bi^{3+}/Bi) = +0.20 \text{ V}$$

 $E^{\circ}(H^{+}/H_{2}) = 0 \text{ V (definitions gem "ass)}$

i) Al +
$$3 \text{ HCl} \rightarrow \text{AlCl}_3 + 1.5 \text{ H}_2$$

ii) Ag + HCl
$$\rightarrow$$
 keine Reaktion

iii) Mn +
$$2 \text{ HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{H}_2$$

iv) Bi + HCl
$$\rightarrow$$
 keine Reaktion

7. a) i)

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{z} \log \frac{a(H^{+})}{a(H_{2})} = 0 \text{ V} + 0.059 \log 10^{-3} \text{ (V)} = -0.177 \text{ V}$$

ii)

pH 0:
$$E^{\circ}(H^{+}/H_{2}) = 0 \text{ V}$$
; $E^{\circ}(Pb^{2+}/Pb) = -0.13 \text{ V}$

Spontane Reaktion: Pb + 2 H⁺
$$\rightarrow$$
 Pb²⁺ + H₂

Die Blei-Elektrode ist die Anode.

iii)

pH 3:
$$E (H^+/H_2) = -0.177 \text{ V};$$
 $E \circ (Pb^{2+}/Pb) = -0.13 \text{ V}$

Spontane Reaktion:
$$Pb^{2+} + H_2 \rightarrow Pb + 2 H^+$$

Die Blei-Elektrode ist die Kathode.

 \square nur Pb(s)

 \square nur PbO₂(s)

 \square nur PbSO₄(s)

Pb $O_2(s)$ und Pb $SO_4(s)$

Pb(s) und PbO₂(s)

$$E^{\circ} = E^{\circ} (Sn^{2+}/Sn) - E^{\circ} (Mn^{2+}/Mn) = -0.14 \text{ V} - (-1.18 \text{ V}) = +1.04 \text{ V}$$

$$\log K = \frac{z \cdot E^{\circ}}{0.059 \text{ V}} = 35.3$$

$$K = 1.8 \cdot 10^{35}$$

ii)

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059 \text{ V}}{2} \log \frac{c(Mn^{2+})}{c(Sn^{2+})} = 1.04 \text{ V} - 0.0295 \text{ V} \log \frac{2.00}{0.01}$$

$$= 1.04 \text{ V} - 0.07 \text{ V} = 0.97 \text{ V}$$

9.
$$\operatorname{Cr}_2\operatorname{O}_7^{2-} + \operatorname{H}_2\operatorname{O}_2 \longrightarrow \operatorname{Cr}^{3+} + \operatorname{O}_2$$

pH 0:
$$E^{\circ} (Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = +1.33 \text{ V}$$
; $E^{\circ} (O_2/H_2O_2) = +0.69 \text{ V}$

a)

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2\text{-}}$$
 + 6 e⁻ \rightarrow 2 $\text{Cr}^{3\text{+}}$ x 1

$$O_2^{2-}$$
 \rightarrow $O_2 + 2e^ \times 3$

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3 \text{ O}_2^{2-} \rightarrow 2 \text{ Cr}^{3+} + 3 \text{ O}_2$$

$$14 \text{ H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3 \text{ O}_2^{2-} \rightarrow 2 \text{ Cr}^{3+} + 3 \text{ O}_2 + 7 \text{ H}_2\text{O}$$

$$8 \text{ H}^+ + \text{Cr}_2 \text{O}_7^{2-} + 3 \text{ H}_2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ Cr}^{3+} + 3 \text{ O}_2 + 7 \text{ H}_2 \text{O}$$

$$E^{\circ} = 1.33 \text{ V} - 0.69 \text{ V} = 0.64 \text{ V}$$

$$\log K = \frac{z \cdot E^{\circ}}{0.059 \text{V}} = \frac{6 \cdot 0.64 \text{V}}{0.059 \text{V}} = 65$$

$$K = 10^{65}$$

$$\Delta G^{\circ} = -z \cdot F \cdot E^{\circ} =$$
 $-6 \cdot 96485 \text{ As mol}^{-1} \cdot 0.64 \text{ V} = -370000 \text{ VAs mol}^{-1} = -370 \text{ kJ mol}^{-1}$

oder:

$$\Delta G^{\circ} = -8.314 \cdot T \cdot \ln K = -8.314 \text{ J } K^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln 10^{65} = -370 \text{ kJ mol}^{-1}$$