

9. Lösungen "Elektrochemie"

1. Für die Zelle $\text{Mg}/\text{Mg}^{2+} // \text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$:

a) Wie groß ist ΔE^0 ?

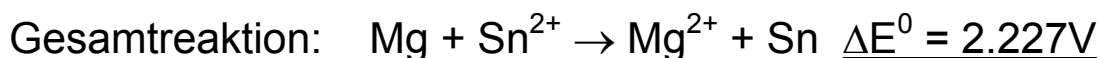
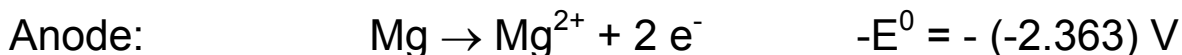
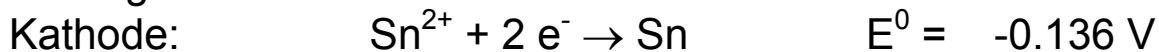
b) Formulieren Sie die Gesamtgleichung der Zellenreaktionen.

c) Welche Elektrode ist der Pluspol?

$$E^0(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2.363 \text{ V} \quad E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.136 \text{ V}$$

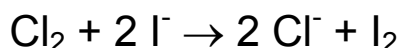
a+b)

Lösung:



c) Die Sn^{2+}/Sn -Elektrode ist der Pluspol (=Kathode)

2. Für die Zelle in der folgende Reaktion abläuft:



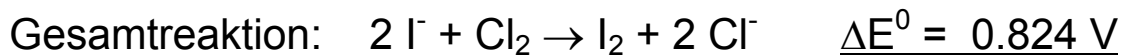
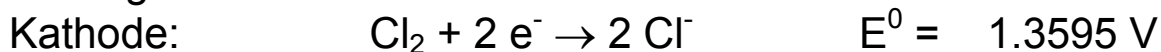
a) Formulieren Sie die Elektrodenreaktionen

b) Wie groß ist ΔE^0 ?

c) welche Elektrode ist die Kathode

$$E^0(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = +1.3595 \text{ V} \quad E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = +0.5355 \text{ V}$$

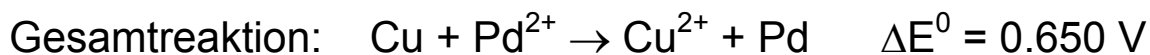
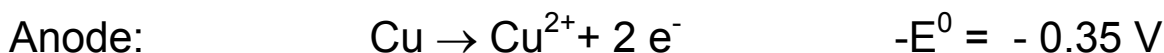
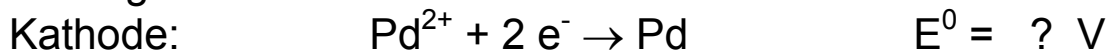
Lösung:



3. Für die Zelle $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} // \text{Pd}^{2+}/\text{Pd}$ ist $\Delta E^0 = +0.650 \text{ V}$

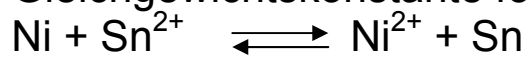
Wie groß ist $E^0(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd})$?

Lösung:



gemäß $\Delta E^0 = E^0_{\text{Reduktion}} - E^0_{\text{Oxidation}} \Rightarrow 0.65 \text{ V} = E^0 - 0.35 \text{ V} \Rightarrow \underline{E^0 = 1.00 \text{ V}}$

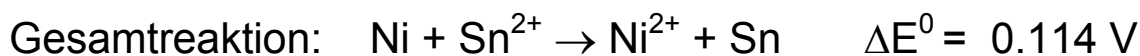
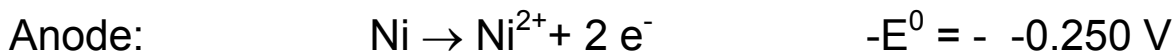
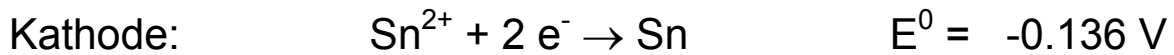
4. Berechnen Sie mit Hilfe der Normalpotentiale die Gleichgewichtskonstante folgender Reaktion:



$$E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.250 \text{ V} \quad E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.136 \text{ V}$$

Lösung:

$$\Delta E = \Delta E^0 - (0.059/n) \lg K$$



Im Gleichgewichtszustand ist $\Delta E = 0$

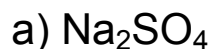
$$0 = 0.114 - (0.059/2) \lg K$$

$$(0.059/2) \lg K = 0.114$$

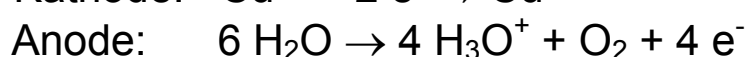
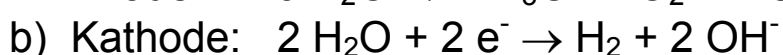
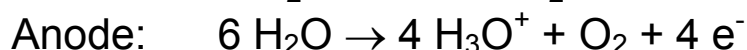
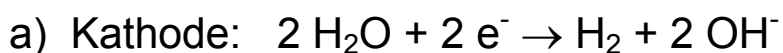
$$\lg K = 0.114/0.02955 = 3.858$$

$$K = 7.2 \cdot 10^3$$

5. Formulieren Sie die Halbreaktionen für die Elektrodenvorgänge bei der Elektrolyse folgender wässriger Lösungen:



Lösung:



6. Berechnen Sie, welche Metallmassen bei folgenden Elektrolyse-reaktionen abgeschieden werden:

- a) Ni aus Ni^{2+} -Lösungen, 1.25 A, 30 min
- b) Bi aus BiO^+ -Lösungen, 2.50 A, 45 min
- c) Ag aus Ag^+ -Lösungen, 3.75 A, 125 min

Lösung:

$$\text{Mit } n = L / (96485 \text{ C} \cdot z)$$

a)

$$n = 1.25 \text{ A} \cdot 30 \times 60 \text{ s} / (96485 \text{ C} \cdot 2)$$

$$n = 2250 \text{ As} / 96485 \text{ As} \cdot 2$$

$$n = 0.01166 \text{ mol}$$

$$m = n \cdot M = 0.01166 \text{ mol} \cdot 58.70 \text{ g/mol} = \underline{0.684 \text{ g}}$$

entsprechend für

b) 4.87 g

c) 31.44 g

7. Wie viele Minuten braucht man zur Abscheidung von:

- a) 6.00 g Cd aus Cd^{2+} -Lösung, 6.00 A
- b) 5.00 g In aus In^{3+} -Lösung, 1.50 A

Lösung:

$$\text{Mit } n = L / (96485 \text{ C} \cdot z)$$

$$L = n \cdot z \cdot 96485 \text{ C}$$

a)

$$6 \text{ g Cd} = 6 / 112.41 = 0.0534 \text{ mol}$$

$$L = 0.0534 \text{ mol} \cdot 2 \cdot 96485 \text{ As} = 10304 \text{ As}$$

$$t = 10304 \text{ As} / 6.0 \text{ A} = \underline{1717.4 \text{ s} = 28.6 \text{ min}}$$

b)

$$5 \text{ g In} = 5 / 114.82 = 0.04355 \text{ mol}$$

$$L = 0.04355 \text{ mol} \cdot 3 \cdot 96485 \text{ As} = 12606 \text{ As}$$

$$t = 12606 \text{ As} / 1.5 \text{ A} = \underline{8404 \text{ s} = 140 \text{ min}}$$

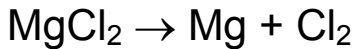
8. Bei der Elektrolyse einer sauren Pb^{2+} -Lösung wird PbO_2 an der Anode abgeschieden. Formulieren Sie die Anoden-Reaktion.

Lösung:



9. Welches Volumen an Chlorgas (Normbedingungen) erhält man bei der Elektrolyse von geschmolzenem MgCl_2 , wenn gleichzeitig 6.50 g Mg abgeschieden werden?

Lösung:



$$n(\text{Mg}) = 6.50 \text{ g} / 24.305 \text{ g mol}^{-1} = 0.2674 \text{ mol}$$

gemäß Reaktionsgleichung müssen dann auch 0.2674 mol Cl_2 entstehen

$$V(\text{Cl}_2) = 0.2674 \cdot 22.4 \text{ L} = 5.99 \text{ L}$$

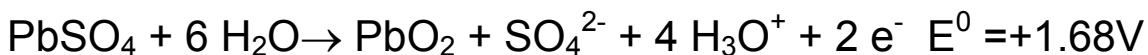
10. Berechnen Sie ΔE für eine Zelle eines Bleiakkumulators der im geladenen Zustand 30%-ige Schwefelsäure (Dichte von 1.3 g/cm^3) enthält. Löslichkeitsprodukt von PbSO_4 : $1.3 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$. Weitere Konstanten: siehe Anhang Vorlesung.

Lösung:



$$E = \Delta E^0 + (0.059/n) \lg ([\text{Pb}^{2+}]/[\text{Pb}]) \text{ V}$$

$$E = -0.13 \text{ V} + (0.059/2) \lg ([\text{Pb}^{2+}]) \text{ V}$$



$$E = \Delta E^0 + (0.059/n) \lg ([\text{PbO}_2] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^4 / [\text{PbSO}_4]) \text{ V}$$

$$E = +1.68 \text{ V} + (0.059/2) \lg ([\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^4) \text{ V}$$

Fehlende Größen: $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{Pb}^{2+}]$

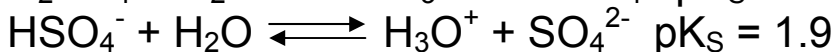
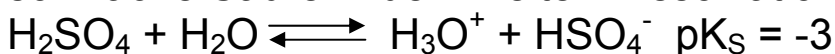
30%-ige Schwefelsäure: In einem Liter: $0.3 \cdot 1.3 = 0.39 \text{ kg H}_2\text{SO}_4$

$$n = m/M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 390 \text{ g} / 98.07 \text{ g mol}^{-1} = 3.976 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3.976$$

starke Säure in der ersten Dissoziationsstufe,

schwache Säure in der zweiten Dissoziationsstufe:



$$\Rightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+) \approx c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) = \underline{\underline{3.976 \text{ mol/L}}}$$

Die $[\text{SO}_4^{2-}]$ ergibt sich aus der zweiten Dissoziationsstufe der Schwefelsäure:

$$K_S = [\text{H}_3\text{O}^+]\cdot[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-]$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = K_S\cdot[\text{HSO}_4^-]/[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1.9} \cdot 3.976/3.976 = \underline{0.013}$$

$[\text{Pb}^{2+}]$ ergibt sich aus dem Löslichkeitsprodukt:

$$L = [\text{Pb}^{2+}]\cdot[\text{SO}_4^{2-}]$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = L/[\text{SO}_4^{2-}] = 1.3\cdot 10^{-8} / 0.013 = \underline{1\cdot 10^{-6}}$$

=>

Für $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^-$:

$$E = - 0.13\text{V} + (0.059/2) \lg (1\cdot 10^{-6}) \text{ V}$$

$$E = - 0.13\text{V} - 0.177 \text{ V} = \underline{- 0.307 \text{ V}}$$

Für $\text{PbSO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$:

$$E = +1.68 \text{ V} + (0.059/2) \lg ([\text{SO}_4^{2-}]\cdot[\text{H}_3\text{O}^+]^4) \text{ V}$$

$$E = +1.68 \text{ V} + (0.059/2) \lg (1\cdot 0.013\cdot 3.976^4) \text{ V}$$

$$E = +1.68 \text{ V} + (0.059/2) \lg (3.249) \text{ V}$$

$$E = +1.68 \text{ V} + 0.015 \text{ V} = \underline{1.695 \text{ V}}$$

gemäß $\Delta E = E_{\text{Reduktion}} - E_{\text{Oxidation}}$

$$\Rightarrow \Delta E = 1.695\text{V} - -0.307\text{V} = \underline{2.002\text{V}}$$