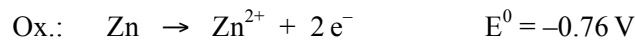
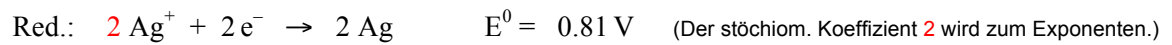


## Musterlösung zu den Aufgaben 1–4, S. 20

- (1) (a) Gemäss Redoxreihe ist  $\text{Ag}^+$  der bessere Elektronenakzeptor als  $\text{Zn}^{2+}$ , womit  $c(\text{Ox}) = c(\text{Ag}^+)$  und  $c(\text{Red}) = c(\text{Zn}^{2+})$  entspricht. Die Teilreaktionen lauten somit wie folgt:



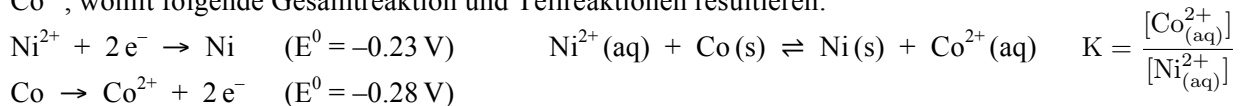
$$\Delta E = E^0(\text{Ag}/2\text{Ag}^+) - E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$\Delta E = 0.81 - (-0.76) + \left(\frac{0.059 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{0.1^2}{1}\right) = \underline{1.511 \text{ V} = \Delta E}$$

- (b) Die Ionenkonzentrationen müssen 1-molaren Lösungen entsprechen, da die tabellierten Normalpotentiale  $E^0$  gemäss Definition nur für 1-molare Lösungen gelten. Das kann durch Einsetzen in die Nernst-Gleichung auch überprüft werden. Da  $\log 1 = 0$ , folgt  $\Delta E = \Delta E^0$ :

$$\Delta E = \Delta E^0 + \left(\frac{0.059 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{1^2}{1}\right) = \Delta E^0 = 0.81 - (-0.76) = 1.57 \text{ V} = \Delta E$$

- (2) Gemäss Aufgabenstellung ist Nickel edler als Cobalt und damit  $\text{Ni}^{2+}$  der bessere Elektronenakzeptor als  $\text{Co}^{2+}$ , womit folgende Gesamtreaktion und Teilreaktionen resultieren:



Wenn die Zellspannung  $\Delta E$  auf 0 Volt gesunken ist, dann ist das Redoxsystem im Gleichgewicht:

$$0 = \Delta E^0 + \frac{0.059 \text{ V}}{n} \cdot \log \frac{1}{K} \quad \Rightarrow \quad E^0(\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}) - E^0(\text{Co}/\text{Co}^{2+}) + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{1}{\frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}} = 0$$

$$\Rightarrow \quad -0.23 \text{ V} - (-0.28 \text{ V}) + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]} = 0 \quad \Rightarrow$$

$$-0.05 \text{ V} = 0.0295 \text{ V} \cdot \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]} \quad \Rightarrow \quad -1.695 = \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]} \quad \Rightarrow \quad 10^{-1.695} = 10^{\log \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]}}$$

Damit ergeben sich beispielsweise folgende Elektrolytkonzentrationen:  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2] = 0.02 \text{ mol/l}$  und  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2] = 1 \text{ mol/l}$ .

$$\Rightarrow \quad 0.02 = \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]} = \frac{0.02}{1}$$

- (3)  $I = Q/t \Rightarrow Q = I \cdot t = 0.01 \text{ A} \cdot 3600 \text{ s} = 0.01 \text{ C/s} \cdot 3600 \text{ s} = 36 \text{ C} = Q$  (Ladungsmenge)

Gemäss Redoxreihe ist  $\text{Cu}^{2+}$  der bessere Elektronenakzeptor als  $\text{Fe}^{2+}$ , womit Fe oxidiert und  $\text{Cu}^{2+}$  reduziert wird. Mit der Faradayzahl (1 mol  $\text{e}^- \cong 96\,500 \text{ C} = 96\,500 \text{ As}$ ) sowie der Tatsache, dass es 2 mol  $\text{e}^-$  braucht, um 1 mol  $\text{Cu}^{2+}$  zu Cu zu reduzieren, folgt:

$$\frac{36 \text{ C}}{2 \cdot 96500 \text{ C mol}^{-1}} = 0.0002 \text{ mol}$$

Nach einer Stunde wurden also 0.0002 mol  $\text{Cu}^{2+}$  verbraucht und 0.0002 mol  $\text{Fe}^{2+}$  zusätzlich gebildet. Da nur je 100 ml an Elektrolytlösungen (1 mol/l) vorlagen, betragen die Stoffmengen von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  zu Beginn je 0.1 mol, womit die Nernst-Gleichung wie folgt lautet:

$$\Delta E = E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - E^0(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0.059 \text{ V}}{n} \cdot \log \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$$

$$\Delta E = 0.35 \text{ V} - (-0.44 \text{ V}) + \left(\frac{0.059 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{0.1 - 0.0002}{0.1 + 0.0002}\right) = \underline{0.76 \text{ V} = \Delta E}$$

Die Zellspannung vom 0.76 V nach einer Stunde zeigt, dass sich diese gegenüber der Zellspannung zu Beginn ( $\Delta E^0 = 0.77 \text{ V}$ , da Norm-Elektrolytkonzentrationen) praktisch nicht verändert hat.

- (4) (i) Eisen(III)-chlorid-Lösung:  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{Cl}^{-}(\text{aq})$ ; Kupferblech: Cu-Atome
- Redoxreihe: Potenzielle  $e^{-}$ -Spender: Cu,  $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$   
 Potenzielle  $e^{-}$ -Akzeptoren:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (pH 7)  
 Cu ist der beste  $e^{-}$ -Spender und  $\text{Fe}^{3+}$  der beste  $e^{-}$ -Akzeptor. Da sich der  $e^{-}$ -Spender über dem Akzeptor befindet, ist *Cu ein genügend starker  $e^{-}$ -Spender* und es kommt zu einer Reaktion (bzw. das Gleichgewicht liegt rechts):
- Teilreaktionen:  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 e^{-}$  (Ox.)  
 $\text{Fe}^{3+} + e^{-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$                        $2 \text{Fe}^{3+} + 2 e^{-} \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+}$  (Red.)
- Gesamtreaktion:  $2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 6 \text{Cl}^{-}(\text{aq}) + 2 \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{Cl}^{-}(\text{aq}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^{-}(\text{aq})$   
 $2 \text{FeCl}_3(\text{aq}) + 2 \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{FeCl}_2(\text{aq}) + \text{CuCl}_2(\text{aq})$
- Hinweise:  $\text{H}_2\text{O}$  als  $e^{-}$ -Donor (Spender) kann man – abgesehen vom Fall einer Elektrolyse – gemäss Redoxreihe ignorieren, solange nicht gerade ein  $e^{-}$ -Akzeptor aus den untersten Zeilen der Redoxreihe ( $\text{O}_3$ ,  $\text{F}_2$ ) im Spiel ist.  
 $\text{H}_2\text{O}$  als  $e^{-}$ -Akzeptor kann man – abgesehen vom Fall einer Elektrolyse – gemäss Redoxreihe ignorieren, solange nicht Eisen (Fe) oder noch unedlere Metalle als  $e^{-}$ -Donoren im Spiel sind (alle Teilchen über Fe in der Redoxreihe).  
 Achtung: Das entstandene  $\text{Fe}^{2+}$  kann gemäss Redoxreihe grundsätzlich weiterreagieren: Eine weitere Reduktion ist hier jedoch nicht möglich, da das Redoxpaar  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$  ( $-0.44 \text{ V}$ ) bzw. der potenzielle  $e^{-}$ -Akzeptor  $\text{Fe}^{2+}$  über dem  $e^{-}$ -Donor Cu steht.  $\text{Fe}^{2+}$  ist somit *ein zu schwacher  $e^{-}$ -Akzeptor*.
- (ii) Blei(II)-nitrat-Lösung:  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NO}_3^{-}(\text{aq})$ ; Kupferblech: Cu-Atome
- Redoxreihe: Potenzielle  $e^{-}$ -Donoren: Cu,  $\text{H}_2\text{O}$   
 Potenzielle  $e^{-}$ -Akzeptoren:  $\text{Pb}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (pH 7)  
 Cu ist der beste  $e^{-}$ -Spender und  $\text{Pb}^{2+}$  der beste  $e^{-}$ -Akzeptor. Da sich jedoch der  $e^{-}$ -Spender nicht über dem  $e^{-}$ -Akzeptor befindet, ist *Cu ein zu schwacher  $e^{-}$ -Spender* und es kommt nicht zu einer Reaktion.
- Hinweis: Nur das unedlere Metall Nickel bzw. alle Teilchen über Ni in der Redoxreihe wären *genügend starke  $e^{-}$ -Spender* und würden  $\text{Pb}^{2+}$  reduzieren können.