

I. Aufgabe: Redoxreaktionen und Standardpotenziale (50 Punkte)

1. Beim sog. Thermitverfahren wird ein Gemenge aus feinkörnigem metallischem Aluminium mit einer entsprechenden Menge aus pulverisiertem Eisenoxid Fe_2O_3 zu einer extrem exothermen Reaktion gebracht. Als ein Produkt entsteht geschmolzenes Eisen, was als weiß glühender flüssiger Strahl zum Schweißen von Eisenbahnschienen verwendet wird.
 - a. Stelle die Reaktionsgleichung vollständig auf und gebe dabei die Oxidationszahlen an. Mache Oxidation und Reduktion kenntlich. (10P)
 - b. Begründe anhand der Spannungsreihe (s. Anlage) ausführlich, warum diese Reaktion überhaupt abläuft. (10P)
2. Das Daniell- Element aus Zink- und Kupferblech in entsprechenden Sulfatlösungen ist historisch von großer Bedeutung, weil es damit 1836 erstmals gelang, verlässlich und dauerhaft Elektrizität im Labor für physikalische und chemische Experimente zu erzeugen.
 - a. Beschreibe anhand einer schematischen Darstellung den Aufbau dieses galvanischen Elementes. Benenne die Pole und Anode bzw. Kathode und gebe die formale Zellbezeichnung an. (10P)
 - b. Formuliere die Teil- und die Zellreaktion(en) und berechne die erwartete Standardspannung. Tipp: Zur Berechnung der Batteriespannung ΔE betrachtet man die beiden Teilreaktionen Oxidation und Reduktion und bildet die Differenz $\Delta E = E_{\text{Pluspol}} - E_{\text{Minuspol}}$. (10P)
 - c. Stelle eine begründete Hypothese auf, wie die Spannung des Daniell - Elementes erhöht werden könnte (nur qualitativ, keine Berechnung). (10P)

II. Aufgabe - Quantifizierung der Elektrodenpotenziale (50 Punkte)

1. Berechne mithilfe der Nernstgleichung das Elektrodenpotenzial einer Cu/CuSO_4 Halbzelle bei einer angenommenen Konzentration von $c(\text{CuSO}_4) = 0,01 \text{ mol/l}$. (5P)
2. Zur Bestimmung des Löslichkeitsproduktes des schwer löslichen Silberchlorids misst man bei 25°C die Spannung zwischen einer Silber- Normalhalbzelle und einer Halbzelle mit einer gesättigten AgCl - Lösung. Es handelt sich also um eine Zellanordnung nach $\text{Ag} / \text{AgCl}(c=?) // \text{AgNO}_3(c=1 \text{ mol/l}) / \text{Ag}$.
 - a. Skizziere diese Anordnung und benenne begründet die Pole. (10P)
 - b. Zeige, dass die gemessene Spannung dieser Anordnung durch die Gleichung $\Delta E = - 0,059 \text{ V} \log\{c(\text{Ag}^+)\}$ gegeben ist, wobei $c(\text{Ag}^+)$ die Konzentration der Silber- Ionen in der gesättigten AgCl - Lösung in der Einheit mol/l ist. (10P)
 - c. Bei dieser Messung erhält man eine Spannung von $+0,29 \text{ V}$. Berechne damit die gesuchte Konzentration $c(\text{Ag}^+) = c(\text{AgCl}_{\text{aq}})$ und daraus $K_L(\text{AgCl})$. (10P)
3. Chloridionen können in stark saurer Lösung mit Dichromationen zu Chlor oxidiert werden. Dies gelingt nicht in neutraler Lösung.
 - a. Stelle mit Hilfe der im Anhang gegebenen Reaktionsgleichung die Nernstgleichung für diese Halbzelle auf. (5P)
 - b. Begründe mit den Angaben im Anhang warum die Oxidation der Chloridionen zu Chlor nur in stark saurer Lösung ($\text{pH} \approx 0$) abläuft. (10P)

Anhang:**Standard - Elektrodenpotenziale E^0 ausgewählter Redoxpaare**

Ox	Red	E^0 in V
Ag ⁺	Ag	+0,80
Cl ₂	2 Cl ⁻	+1,36
Zn 2 ⁺	Zn	-0,76
Cu 2 ⁺	Cu	+0,35
2H ⁺	H ₂	0,00
Al 3 ⁺	Al	-1,66
Fe 3 ⁺	Fe	-0,02
Fe 2 ⁺	Fe	-0,41
Fe 3 ⁺	Fe 2 ⁺	+0,77
Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr 3 ⁺	+1,33

Löslichkeitsprodukt: $K_L (A_xB_y) = c^x(A^+) \cdot c^y(B^-)$

Rechenregeln zum Logarithmus: $\log(x) - \log(y) = \log(x / y)$

$$y = \log(x) \Leftrightarrow x = 10^y$$

$$\log(x^y) = y \cdot \log(x)$$

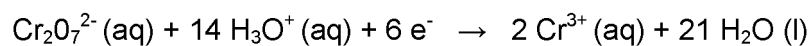
pH - Wert: $\text{pH} = -\log c(\text{H}_3\text{O}^+)$

Nernst - Gleichung (umgewandelte Form unter Standardbedingungen):

$$E = E^0 + \frac{0,059\text{V}}{z} \cdot \log\left\{\frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}\right\}$$

Anmerkung1: c(Ox) bzw. c(Red) sind die nach den Regeln des Massenwirkungsgesetzes zu bildenden Terme für die oxidierte bzw. reduzierte Form des Redoxpaares unter Berücksichtigung der an der Reaktion beteiligten weiteren Edukte und Produkte.

Anmerkung2: Genauer handelt es sich bei c(Ox) und c(Red) um Aktivitäten. Diese sind bei Feststoffen (metallische Phase!) und Flüssigkeiten (Wasser!) immer $c = 1 \text{ mol/l}$.

Dichromat- Ionen als Oxidationsmittel in saurer Lösung:

Konzentrationen zu II.3.b: $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1 \text{ mol/l}$, $c(\text{Cr}^{3+}) = 10^{-4} \text{ mol/l}$