

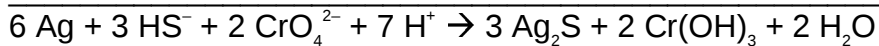
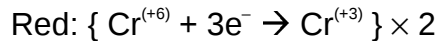
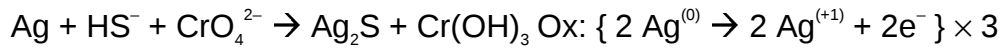
Lösung 9

Aufgabe 1. Oxidationszahlen

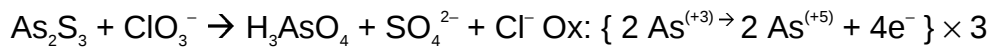
a) $\text{Os}^{(+8)}\text{O}_4^{(-2)}$; b) $\text{K}^{(+1)}\text{Re}^{(+7)}\text{O}_4^{(-2)}$; c) $\text{Br}^{(+3)}\text{F}_3^{(-1)}$; d) $\text{Li}^{(+1)}\text{Al}^{(+3)}\text{H}_4^{(-1)}$; e) $\text{K}^{(+1)}_2\text{Re}^{(+7)}\text{H}_9^{(-1)}$ f) $\text{Na}^{(+1)}_2\text{Fe}^{(-2)}(\text{C}^{(+2)}\text{O}^{(-2)})_4$

Aufgabe 2. Abgleichen von Redoxgleichungen

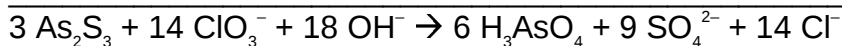
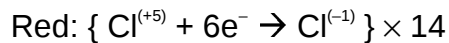
a)



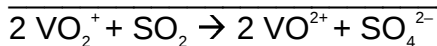
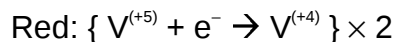
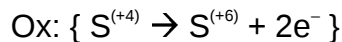
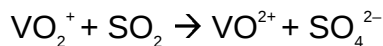
b)



Ox: $\{ 3 \text{S}^{(-2)} \rightarrow 3 \text{S}^{(+6)} + 24\text{e}^- \} \times 3$ Die zwei Oxidations-Teilreaktionen liefern zusammen 28e^- ausgehend von As_2S_3



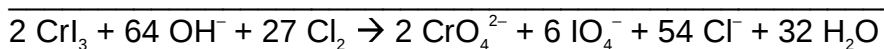
c)



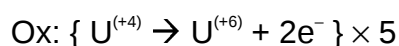
d)

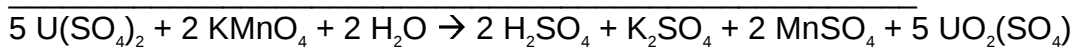
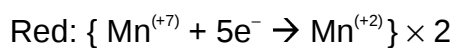


Ox: $\{ 3 \text{I}^{(-1)} \rightarrow 3 \text{I}^{(+7)} + 24\text{e}^- \} \times 2$ Die zwei Oxidations-Teilreaktionen liefern zusammen 27e^- ausgehend von CrI_3

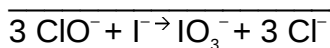
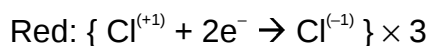
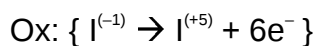
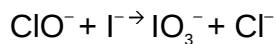


e)

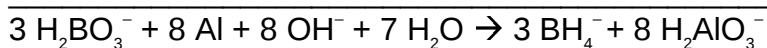
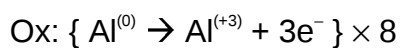
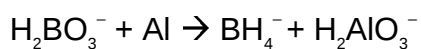




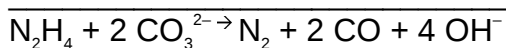
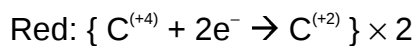
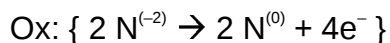
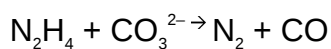
f)



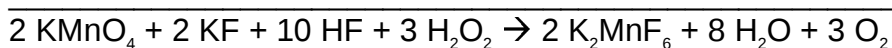
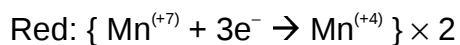
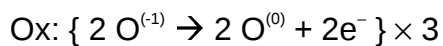
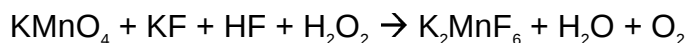
g)



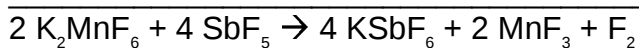
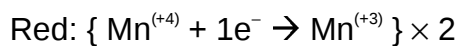
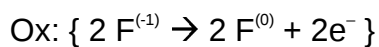
h)



i)

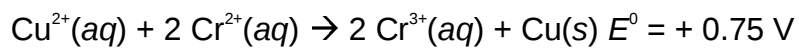
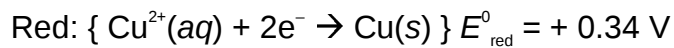
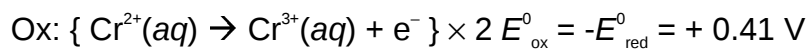
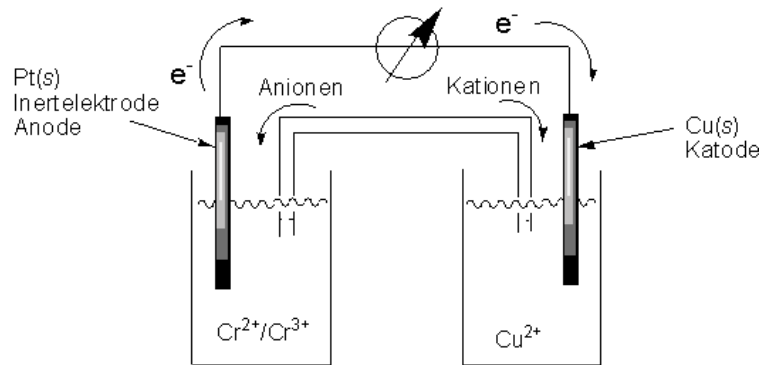


j)

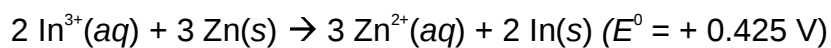
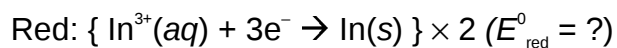
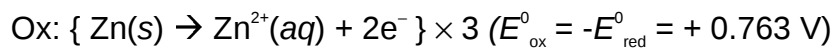
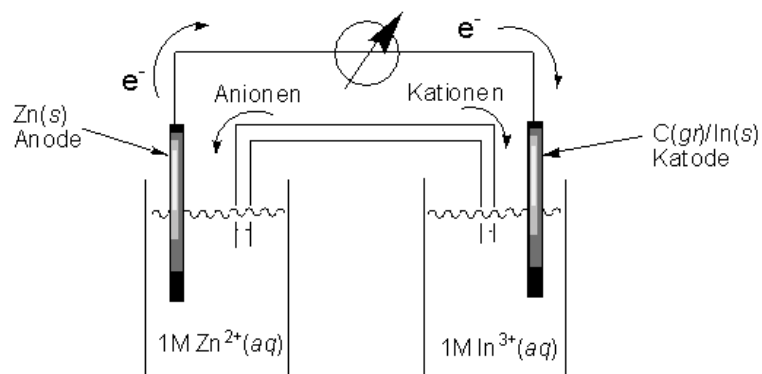


Aufgabe 3. Galvanische Zellen

A)

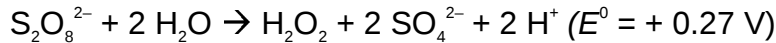
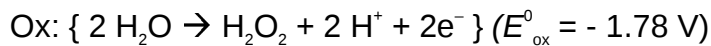
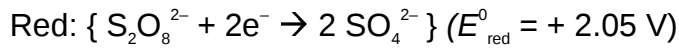


B)



$$E_{\text{red}}^0(\text{In}^{3+}/\text{In}) = E^0(\text{Zelle}) - E_{\text{ox}}^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = 0.425 \text{ V} - 0.763 \text{ V} = -0.338 \text{ V}$$

Aufgabe 4. Zersetzung von Peroxodisulfat



Reaktionsquotient $Q = ([\text{H}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]^2 [\text{H}_2\text{O}_2]) / [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ (mit jeder Konzentration dividiert durch die Standardkonz.)

$M(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 270.33 \text{ g/mol}$; 200 mg $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ergeben eine $7.4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Lösung (c_0)

Mit der Nernstschen Gleichung lässt sich die Gleichgewichtskonstante errechnen:

$$E^0 = \frac{0.0591 \text{ V}}{z} \log K \quad : \text{ mit } z=2 \text{ und } E^0 = + 0.27 \text{ V} \text{ erhält man } K = 1.37 \cdot 10^9$$

Das Säure/Base Paar $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$ liegt im Überschuss vor: $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{tot}} = 0.1 \text{ M}$

HSO_4^- wird als schwache Säure behandelt ($pK_a = 1.92$) und aus ihrem Dissoziationsgleichgewicht erhält man (Quadratische Gleichung):

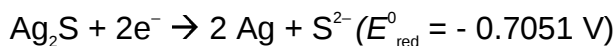
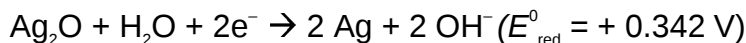
$$[\text{H}^+] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0.029 \text{ M} \text{ und daher } \text{pH} = 1.54$$

Diese Werte können in $K = Q$ eingesetzt werden, sodass der Quotient

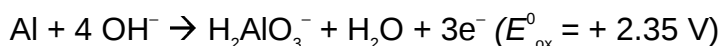
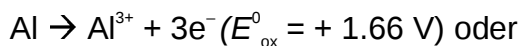
$[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 1.89 \cdot 10^{15}$ erhalten werden kann. Aufgrund der grossen Gleichgewichtskonstante darf man annehmen, dass $[\text{H}_2\text{O}_2] = c_0 = 7.4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Daraus ergibt sich $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 3.9 \cdot 10^{-19}$

Aufgabe 5. Sauberes Silberbesteck

Das in oxidiertem Form vorliegende Silber soll reduziert werden. Bei den tabellierten Standard-Halbzellpotenzialen findet man:

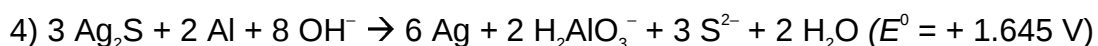
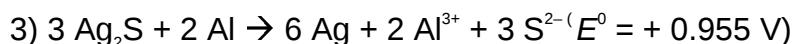
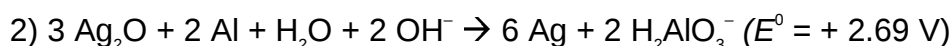


Als Reduktionsmittel wirkt Aluminium:



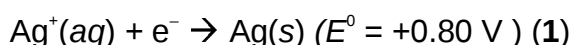
Die zwei Halbzellpotenziale zeigen, dass Al in basischer Lösung stärker reduzierend wirkt.

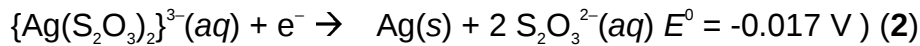
Somit ergeben sich die folgenden vier repräsentativen und abgeglichenen Redoxprozesse :



Bei der Reduktion von Ag_2S bildet sich die starke Base S^{2-} . In wässriger Lösung bildet sich darum auch H_2S , feststellbar am üblen Geruch (auch bei der Reinigung des Silberbestecks).

Aufgabe 6. Die Komplexbildungskonstante von $\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2\}^{3-}$





Die Halbreaktion (1) bezieht sich auf eine Elektrode, in der $\text{Ag}^+(\text{aq})$ unter Standardbedingungen vorliegt (d.h. 1 M). Das Gleiche gilt für $\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2\}^{3-}(\text{aq})$ und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ bei Elektrode (2). Die Konzentration an $\text{Ag}^+(\text{aq})$ für Elektrode (2) errechnet sich aus dem Komplexeleichgewicht, wenn für alle anderen Spezies Standardbedingungen gelten.

Für die Reaktion $\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2\}^{3-}(\text{aq})$ gilt

$$K = [\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2\}^{3-}(\text{aq})] / [\text{Ag}^+(\text{aq})][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})]^2$$

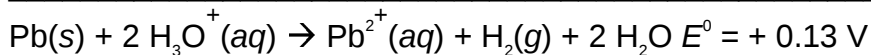
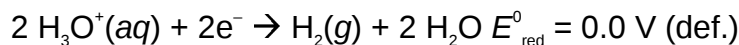
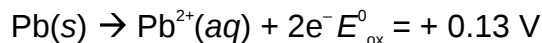
Und weil $[\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2\}^{3-}(\text{aq})] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})] = 1$, resultiert $[\text{Ag}^+(\text{aq})] = 1/K$

Die Standardbedingungen für Elektrode (2) entsprechen einem speziellen Fall von (1), in dem $[\text{Ag}^+(\text{aq})] = 1/K$ und nicht 1. Wird diese Substitution in der Nernst-Gleichung für (1) vorgenommen, dann resultiert:

$$E(1) = E^0(2) = E^0(1) - \frac{0.059 \text{ V}}{z} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+(\text{aq})]} \quad (z=1)$$

Daraus wird $K = 1/[\text{Ag}^+(\text{aq})] = 6 \cdot 10^{13}$ (oder $\log K = 13.8$)

Aufgabe 7. Das Löslichkeitsprodukt von PbCl_2



Reaktionsquotient $Q = ([\text{Pb}^{2+}] p_{\text{H}_2}) / [\text{H}_3\text{O}^+]^2$ (mit jeder Konzentration dividiert durch die Standardkonz. und p durch p_0)

Da aber $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ M}$ ($\text{pH}=0$) und $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$, ergibt sich $Q = [\text{Pb}^{2+}]$

$$\text{Nernstsche Gleichung: } E = E^0 - \frac{0.0591 \text{ V}}{z} \log Q = E^0 - \frac{0.0591 \text{ V}}{2} \log [\text{Pb}^{2+}] \text{ und}$$

für $E = 0.22 \text{ V}$ resultiert $[\text{Pb}^{2+}] = 9 \cdot 10^{-4}$

Mit $[\text{Cl}^-] = 0.15 \text{ M}$ ergibt sich $K_{\text{so}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 2 \cdot 10^{-5}$