

Allgemeine und anorganische Chemie 1

FSU Jena - WS 07/08

Serie 05 - Lösungen

Stilianos Louca

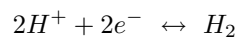
10. Februar 2008

Aufgabe 01

Als Oxidation versteht man eine chemische Reaktion bei der ein zu oxidierender Stoff (Elektronendonator) Elektronen an einen zu reduzierenden Stoff (Elektronenakzeptor) Elektronen abgibt, ihn so *reduziert* und selber dabei *oxidiert* wird. Die Abgabe der Elektronen nennt man *Oxidation*, die Aufnahme deren, *Reduktion*. Mit einer Oxidation ist immer eine Reduktion verbunden und umgekehrt. Beide Reaktionen zusammen nennt man eine Redox-Reaktion.

Die Oxidationszahl gibt an, wie viele Elektronen ein neutrales Atom innerhalb einer Verbindung formal aufgenommen (negative Werte) bzw. abgegeben (positive Werte) hat. Bei einem Molekül werden die bindenden Elektronenpaare dem Atom zugesprochen, dessen Elektronegativität höher ist. Ionen haben als Oxidationszahl ihre Ladungszahl, Moleküle die Summe 0.

Eine Wasserstoffelektrode ist eine Elektrode, an der Wasserstoffgas H_2 entwickelt oder verbraucht wird. Sie dient hauptsächlich als Referenzelektrode, das heißt, sie dient zur Bestimmung (bzw. Festlegung) des Potentials anderer Elektroden durch eine Spannungsmessung. Die Standard-Wasserstoffelektrode, die den Nullpunkt der Standardpotentialskala festlegt, besteht aus einem Platinblech, welches in eine Säure-Lösung mit einer Ionenaktivität der Protonen H^+ von $a[H^+] = 1$ eintaucht. Die Platinelektrode wird von H_2 bei einem Druck von 101.3 kPa umspült. Das H_2 adsorbiert teilweise am Platin und bildet ein Gleichgewicht mit den Wasserstoffionen, und legt so das elektrochemische Potential gemäß



fest.

Die Elektrochemische-Spannungsreihe ist eine Auflistung von Redox-Paaren nach ihrem Standardelektrodenpotential (Redoxpotential unter Standardbedingungen). In dieser Reihe werden die oxidierte und reduzierte Form, sowie die Anzahl der übertragenen Elektronen und das Standardpotential eines Redoxpaares aufgeführt. Unter *Standardbedingungen* bedeutet, dass die Aktivität der Ionen 1 mol/l betragen muss.

Die elektromotorische Kraft einer galvanischen Zelle ist die stromlos gemessene Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden und ist ein Maß für die Triebkraft der in ihr ablaufenden Reaktion. Sie berechnet sich aus der Differenz der beiden Halbzellenpotentiale, die durch die jeweiligen Redox-Reaktionen bestimmt werden.

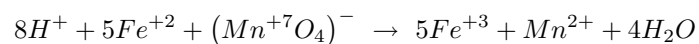
Für eine Halbzelle berechnet sich das Halbzellenpotential nach der *Nernst-Gleichung*:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln(\alpha)$$

wobei α die Konzentration der Metallionen in der Lösung, z die Anzahl der bei der Reaktion übertragenen Elektronen, F die Faraday-Konstante und E_0 das Standard-Potential sind.

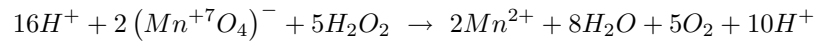
Aufgabe 02

a) F^{2+} kann sehr wohl oxidiert werden, gemäß



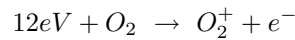
b) Das Eisen Fe^{+3} befindet sich in einem stabilen Zustand, bzgl. seiner Elektronenschalenkonfiguration und kann so nicht weiterhin oxidiert werden.

c) H_2O_2 , wird gemäß



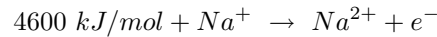
oxidiert.

d) O_2 wird nicht oxidiert, da die Reaktion



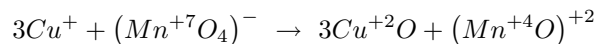
an hoher Energie-Hinzufügung bedarf.

e) Na^+ befindet sich schon in einem Edelgaszustand, kann also nicht weiter oxidiert werden. Die Reaktion

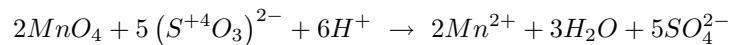


bedarft an sehr hoher Energie!

f) Cu^+ kann sehr leicht oxidiert werden:



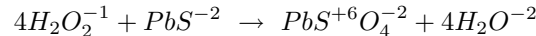
g) Analog wird auch SO_3^{2-} oxidiert:



h) In NO_3 haben beide Atomarten Edelgaskonfiguration und können daher so gut wie nicht oxidiert werden.

Aufgabe 03

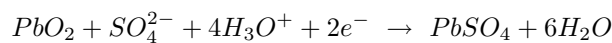
Unter Verwendung von Wasserstoffperoxid H_2O_2 lautet die Gleichung



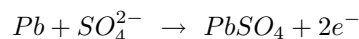
Aufgabe 04

Bei Autobatterien handelt es sich um Bleiakkumulator-Zellen, die jeweils eine Nennspannung von 2.12 V aufweisen. Um die erforderliche Nennspannung von 12 V zu erreichen, müssen so 6 Zellen in Reihe geschaltet werden. Sie bestehen im aufgeladenen Zustand am positiven Pol aus Blei-Oxid PbO_2 , am negativen aus fein verteiltem, präsem Blei Pb . Als Elektrolyt wird 37%-tige Schwefelsäure H_2SO_4 verwendet. Im entladenen Zustand bestehen beide Pole aus Blei-Sulfat $PbSO_4$.

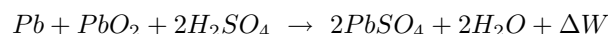
An der Kathode (positiver Pol) findet während der Entladung die Reaktion



und an der Anode (negativer Pol) die Reaktion



statt. Beim Laden laufen die Reaktionen in Gegenrichtung ab. Zusammengefasst:



Autobatterien weisen mit wachsendem Alter eine immer kleinere elektromotorische Kraft auf, was auf die innere Korrosion der Bleigerüste der Elektroden, die Entstehung von feinen Kurzschlüssen und die Sulfatierung des Bleis zurückzuführen ist. Die Sulfatierung bewirkt, dass sich die $PbSO_4$ -Kristalle zu immer größeren Verbänden zusammenschließen, und sich so die elektrochemisch aktive Oberfläche des $PbSO_4$ verringert. Dadurch löst sich das $PbSO_4$ immer schlechter, und es dauert sehr lange bis eine hinreichend hohe Konzentration an Pb^{2+} vorliegt. Außerdem ist die elektrische Leitfähigkeit des Sulfats geringer als diejenige von Blei, so dass der dadurch erhöhte Innenwiderstand im Lastfall zu einem stärkeren Spannungsabfall

führt.
Doch auch während der Entladung ändert sich die Spannung an den Polen. Die Potentiale sind nämlich jeweils gegeben durch

$$E_2 = E_{02} + \frac{0.059}{2} \cdot \log \frac{[PbO_2][H^+]^4}{[Pb^{2+}]}$$

$$E_1 = E_{01} + \frac{0.059}{2} \cdot \log \frac{[Pb^{2+}]}{[Pb]}$$

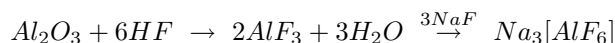
Mit dem Verlauf der Zeit sinkt E_2 und steigt E_1 so dass $\Delta E = E_2 - E_1$ immer kleiner wird.

Aufgabe 05

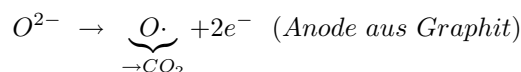
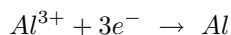
- Die Vorteile im ersten Fall sind die erneuerbaren verwendeten Rohstoffe (H_2, O_2) und die umweltfreundlichen Abgase (H_2O). Ein Problem stellt sich jedoch bei der Herstellung von H_2 bzw. dessen Lagerung, da die Volumen-Energiedichte des H_2 ziemlich gering ist.
- Im zweiten Fall ist der hauptsächlichste Vorteil die Verwendung vom einfach hergestellten Methanol. Nachteile sind u.a. die Erzeugung vom Kohlendioxid CO_2 . Auch die Produktion vom Methanol durch Ackerbau hat natürliche Grenzen.

Aufgabe 06

- Eisen Fe wird hauptsächlich aus Fe_2O_3 gewonnen. Dabei wird die Reduktion durch Elektrolyse der Schmelze erzwungen.
- Aluminium Al wird u.a aus Al_2O_3 gewonnen. Dabei ist das Grundprinzip zwar analog dem der Eisenherstellung, doch man führt zuerst eine gewisse Verunreinigung gemäß

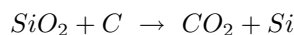


durch, um den sonst zu hohen Schmelzpunkt auf ca $1000^\circ C$ zu erniedrigen. Durch die Elektrolyse (ca 30 000 A, 5 V)

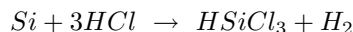


wird so an der Kathode Al gewonnen.

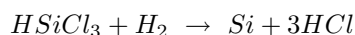
- Silizium Si kann theoretisch direkt aus SiO_2 gewonnen werden, gemäß



Doch das Problem dabei ist die exakte Einhaltung der Stöchiometrie, da sehr leicht Verunreinigungen erzeugt werden können. Deshalb wird das Si zuerst in Form einer anderen Bindung abgetrennt:



Dieses so genannte Trichlorsilan hat einen Siedepunkt von $32^\circ C$ und kann somit leicht abfließen. Durch heizen wird die Reaktion rückgängig gemacht



wobei das HCl abfließen kann und so das reine Si zurück bleibt.

Ein weiteres, für die Herstellung von hochreinem Silizium verwendetes, Verfahren ist das *Zonenschmelzverfahren*.