

2. Chemie-Klausur 13.11. Aufgabae:

- 1.1 Definiere die Begriffe **Elektrolyse**, **Zersetzungsspannung**, **Abscheidungs-potential** und **Überspannung**.
- 1.2 Wie hängen **Abscheidungs-potential** und **Redoxpotential** (Normalpotential) zusammen? (Hilfe: Vgl. HCl-Elektrolyse an PT- oder an Graphitelektroden)
- 1.3 Bei der Elektrolyse einer **wässrigen Natriumsulfatlösung** (mit Universal-Indikator) an Platinelektroden kommt es beim Anlegen der Spannung am Minuspol zu einer **Blaufärbung** und **Gasentwicklung**, am Pluspol zu einer **Rotfärbung** und **Gasentwicklung**.
- a) Notiere die **jeweils möglichen Reaktionen** an Minuspol und Pluspol.
- b) Aufgrund der **Färbebeobachtungen** kommt jeweils nur eine Reaktion in betracht. Nenne diese.
- c) Erkläre diesen Sachverhalt mit Hilfe der folgenden Spannungsreihe und argumentiere letztendlich mit Hilfe der entsprechenden **Zersetzungsspannungen U (Berechnen!)** der beiden unter 1.3 a) genannten Redoxpaare, warum die hier auftretende Zersetzung bei der Elektrolyse stattfindet.

- 2,71	—	Na/Na ⁺
- 0,41	—	OH ⁻ /H ₂ O (bei pH 7)
+ 0,82	—	H ⁺ /H ₂ O
+2,0	—	SO ₄ ²⁻ /S ₂ O ₈ ²⁻

2. Aufgabe:

- 2.1 Was versteht man unter einem **Galvanischen Element**?
- 2.2 Zeichne eine **Messanordnung** zur Messung des Normalpotentials des Redoxpaares **Fe/Fe²⁺**. Beschrifte die Zeichnung vollständig (auch mit Begriffen **Anode**, **Kathode**, **Pluspol**, **Minuspol**) und zeichne den **Elektronenfluss** mit einem Pfeil ein. Schreibe die ablaufenden Teilgleichungen zu **Reduktion** und **Oxidation** auf.
- 2.3 Welche Spannung ist in einem galvanischen Element aus den Halbzellen **Fe/Fe²⁺** und **Ag/Ag⁺** unter Normbedingungen messbar (Rechnung bitte mit angeben!)?

3. Aufgabe:

Reinkupfer wird elektrolytisch bei der sogenannten Kupferraffination aus Rohkupfer, das neben Kupfer auch Silber, Gold und Zink enthält, gewonnen. Bei der Elektrolyse besteht die eine Elektrode aus Rohkupfer, das sich auflöst, die andere aus Reinkupfer, an der sich während des Betriebs bei der gewählten Spannung nur reines Kupfer abscheidet. Am Boden sammelt sich ein sogenannter Anodenschlamm. Als Elektrolyt dient Kupfersulfatlösung.

- 3.1 Fertige eine beschriftete Skizze der Elektrolyse zur Gewinnung von Reinkupfer an. Kennzeichne dabei auch Anode und Kathode.
- 3.2 Welche Vorgänge laufen an der Rohkupferelektrode, welche an der Reinkupferelektrode ab?
 - * Schreibe dazu die Teilgleichungen auf!
 - * Begründe mit Hilfe der Normalpotentiale!
 - * Woraus besteht der Anodenschlamm? Begründe kurz.

4. Aufgabe:

Gegeben ist folgendes galvanisches Element:



- 4.1 Welche Zellspannung ergibt sich unter Standardbedingungen?
- 4.2 Berechne für $c(\text{Cu}^{2+}) = 10^{-1} \text{ mol/l}$ und $c(\text{Hg}^{2+}) = 10^{-4} \text{ mol/l}$ die Potentiale der jeweiligen Halbzelle und gib die Zellspannung unter diesen Bedingungen an.
- 4.3 ~~Begründe die Änderung der Zellspannung bei Betrieb eines Verbrauchers mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung für diese 2 Redoxpaare!~~

5. Aufgabe:

Die Metalle Eisen und Magnesium sind von Salzsäure umgeben und berühren sich.

- 5.1 Welche Beobachtungen sind zu erwarten?
- 5.2 Erkläre mit Hilfe der Normalpotentiale, welches Metall zuerst oxidiert wird, und was geschieht, wenn dieses vollständig reagiert hat, aber noch Salzsäure übrig ist.
- 5.3 Erläutere anhand dieser Reaktionen die Begriffe Korrosion (Unterschied zwischen chemischer und elektrochemischer K.) und Lokalelement.



1) Elektrolyse: Eine durch elektrische Energie erzwungene Reaktion. An zwei Elektroden die in einen Elektrolyten ragen, wird eine Spannungsquelle angeschlossen. Dadurch finden Redoxreaktionen (Anode, Pluspol, Oxidation) und (Kathode, Minuspol, Reduktion) statt. ✓ 114

Zersetzungsspannung: Ist die Spannung beim Durchführen einer Elektrolyse bei welcher die Polarisationsspannung (galvanische Spannung) der von außen angelegten (Elektrolysespannung) entspricht.

Die Zersetzungsspannung gibt den Zeitpunkt an (ohne Berücksichtigung von Überspannung) an dem sich Stoffe an der Elektrode abscheiden.

Nach Erreichen von U_z gilt das Ohmsche Gesetz ✓ 114

Abscheidungs potential: Dasjenige Potential bei dem sich die bei der Elektrolyse gebildeten Stoffe an den Elektroden absetzen. Zu berücksichtigen sind dabei Überspannungen. ✓ 15115

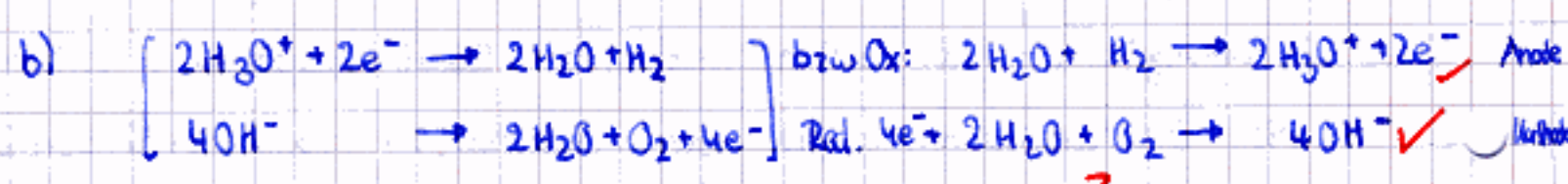
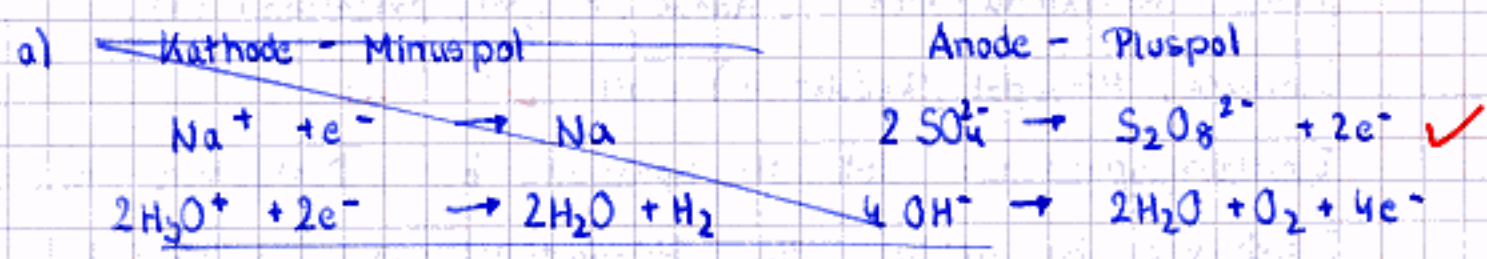
Überspannung: Lässt sich ermitteln über $\eta = U_{\text{gemessen}} - U_{\text{berechnet}}$. Bezeichnet (meist bei Abscheidung von Gasen) auftretende höhere Spannungen, welche das Potential der Halbzelle beeinflussen. ✓ 15115

1.2) Das Abscheidungs potential ist dann erreicht, wenn sich die bei der Elektrolyse gebildeten Stoffe von den Elektroden abscheiden. Das Abscheidungs potential entspricht dem Redox potential solange keine (oder nur unwesentliche) Überspannungen bei einer Elektrolyse auftreten. Bei der Elektrolyse von HCl an Graphitelektroden stellten wir ein um 0,4 Volt höheres Potential fest (gemessen) als wir über die Redoxpotentiale berechnet hatten. Es gilt somit: ! Das Redox potential plus die Überspannung ergibt das Abscheidungs potential. Gut An Pt-Elektroden ist

die Überspannung von H_2 geringer, dadurch entspricht das gemessene Abscheidungspotential eher dem berechneten 1,514,5

Redoxpotential. Es gilt η (Überspannung) = $U_{\text{Gemessen}} - U_{\text{Berechnet}}$

d.h. $U_{\text{Berechnet}} + \eta = U_{\text{Gemessen}}$ (tatsächlicher Wert)
 A.B. $NaSO_4$ (aq) Redoxpotential Abscheidungspotential



c) Es gilt (da alle Konzentrationen $c = \frac{1 \text{ mol}}{e}$)

$E_1 (Na/Na^+) = -2,71 \text{ V}$
 $E_2 (OH^-/H_2O) = -0,41 \text{ V}$ Reaktionen an der Kathode

→ An der Kathode werden die Stoffe (der Stoff) mit dem positivsten Potential abgeschieden

da $E_2 > E_1$ werden also bevorzugt OH^- -Ionen gebildet ✓
 (solange diese in der Lsg. vorliegen, erst dann findet die Reaktion des Natriums statt)

$E_3 (SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}) = 2,0 \text{ V}$
 $E_4 (H^+/H_2O) = 0,82 \text{ V}$ ✓

→ An der Anode wird der Stoff mit dem negativeren Potential abgeschieden also H_3O^+ -Ionen,

da gilt $E_1 > E_2$. ✓

Die Zersetzungsspannung für die ablaufende Reaktion

ist

$$\Delta U = U(\text{Donator}) - U(\text{Akzeptor}) = E_4 - E_2$$

$$= 0,82\text{V} + 0,41\text{V} = 1,23\text{V} \checkmark$$

19,5/19,5

Diese Zersetzungsspannung läge damit auch unter den mit den übrigen Potentialen berechneten Spannungen

Bsp. $\Delta U_2 = E_3 - E_1 = 2\text{V} + 2,71\text{V} = 4,71\text{V}$

oder $\Delta U_3 = E_3 - E_2 = 2\text{V} + 0,41\text{V} = 2,41\text{V}$

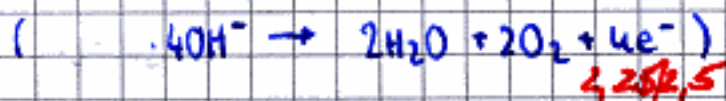
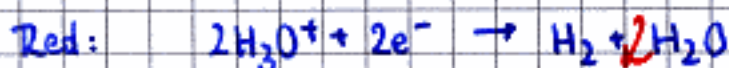
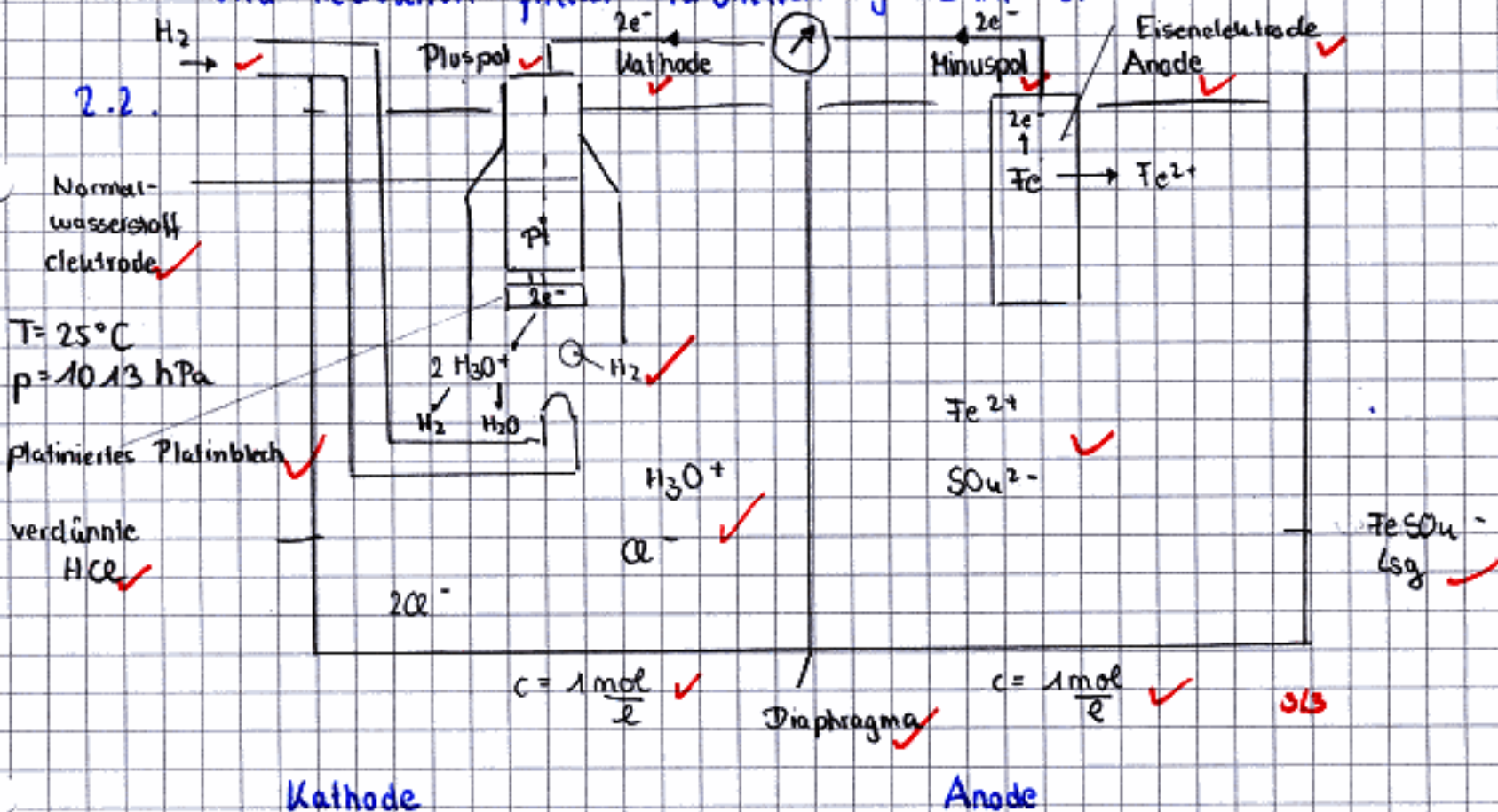
oder $\Delta U_4 = E_4 - E_1 = 0,82 + 2,71 = 3,53\text{V} \checkmark$

⇒ der Vorgang ist somit energetisch günstiger *genau!*

Aufg. 2)

2.1. Ein galvanisches Element ist der Aufbau, bei welchem zwei korrespondierende Redoxpaare \checkmark , räumlich getrennt, \checkmark aber leitend \checkmark verbunden werden. (Die Oxidation und Reduktion finden räumlich getrennt statt) \checkmark

2.2.



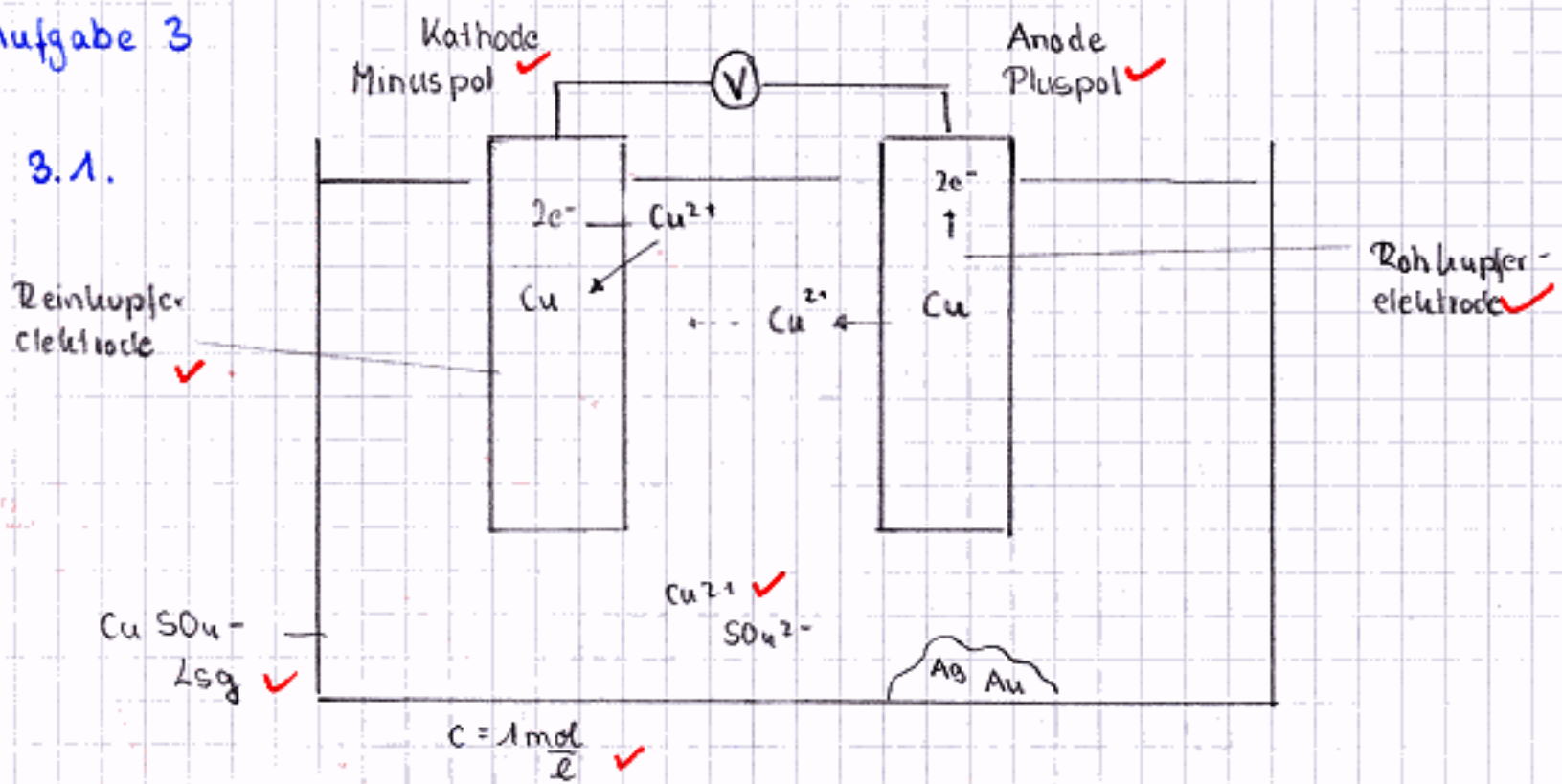
→ Eisen wird oxidiert (geht in Lsg) da sein Potential kleiner ist als das der NWE

975/110

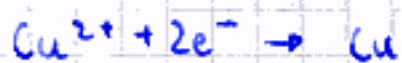
2.3. $\Delta U = U(\text{Akzeptor}) - U(\text{Donator})$
 $= E_0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) - E_0(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+})$
 $= 0,8 \text{ V} + 0,41 \text{ V} = 1,21 \text{ V} \checkmark$

Aufgabe 3

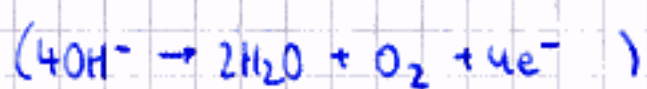
3.1.



3.2. Reinkupferelektrode



Rohkupferelektrode



Durch die Potentiale kann man erkennen (Tabelle der Normalpotentiale), dass alle Metalle welche edler sind als Cu (also Ag und Au) und damit ein höheres (positiveres) Potential besitzen nicht in Lösung gehen, sondern als Anodenschlamm abfallen. Alle Metalle mit niedrigerem (neg.)

Potential als Cu gehen in Lösung ✓ in unserem Fall Zink ✓

Auch Kupfer geht in Lösung ✓ An der Kathode wird nun aber nur Cu abgeschieden, da dies ein (höheres oder positiveres) Potential besitzt ✓ Es wird also Cu^{2+} von der Anode zur Kathode transportiert.

12,5/12,5

Gleichung: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$

Anode $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$ ✓ Kathode $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ ✓

A4)

4.1. $E_1(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0,35 \text{ V}$ ✓

$E_2(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0,85 \text{ V}$ ✓

$\Delta E = E(\text{Akzeptor}) - E(\text{Donator}) \checkmark E_2 - E_1 \checkmark$
 $= 0,85 \text{ V} - 0,35 \text{ V} = 0,5 \text{ V} \checkmark$

9/10

4.2. $E = E_0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log \left(\frac{c(\text{Ox})}{c_0(\text{Ox})} \right) \checkmark$

$E_1^* = 0,35 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \left(\frac{10^{-4} \text{ mol/l}}{1 \text{ mol/l}} \right) = 0,35 \text{ [V]} \checkmark$
112

$E_2^* = 0,85 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \left(\frac{10^{-4} \text{ mol/l}}{1 \text{ mol/l}} \right) = 0,732 \text{ [V]}$

FF $\Delta E = E_2^* - E_1^* = 0,382 \text{ V}$

Aufg. 5

1. Es bildet sich ein Lokalelement von Magnesium und Eisen. Das unedlere Metall (Magnesium) geht in Lösung ✓ Die beiden Elektronen, welche es bei dieser Reaktion abgibt fließen zum edleren Metall (Eisen) dort können nun im Wasser befindliche Ionen (Beispielsweise H_3O^+ Ionen) ✓ reduziert werden. Es bildet sich dadurch Wasserstoff ✓ Möglicherweise ist auch eine Trübung des Elektrolyten durch die in Lösung gehenden Mg^{2+} Ionen sichtbar.

5.2.

$$E_0(\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}) = -2,38 \text{ V} \checkmark$$

$$E_0(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = -0,41 \text{ V} \checkmark$$

Da $E_0(\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}) < E_0(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+})$ gehen Mg-Ionen in Lösung, da Mg ein höheres Bestreben besitzt in Lösung zu gehen als Fe. Die Lösungstension und der Elektronendruck sind damit höher. Außerdem ist es für Mg auch energetisch günstiger seine Elektronen abzugeben als es für Fe wäre. Wenn Magnesium jedoch vollständig oxidiert ist und noch Salzsäure bzw. H_3O^+ Ionen vorhanden sind, so wird nun auch das Fe "angegriffen". Das bedeutet auch Eisen wird nun oxidiert und geht in Lösung. Magnesium wirkt als Opferanode die in Lsg. geht, doch auch Eisen wird wenn diese verbraucht ist oxidiert. Es bildet sich Korrosion und Rost.

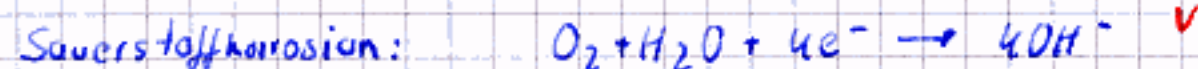
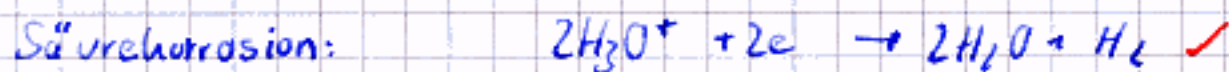
5.3. Ein Lokalelement ist ein Element aus zwei sich berührenden Metallen, welche beide mit einem Elektrolyten in Kontakt stehen. Der Elektronentransport funktioniert intern (an den Berührungsstellen). Fe und Mg bilden hier ein Lokalelement!

Korrosion ist die von der Oberfläche ausgehende schädliche Beeinflussung oder Zerstörung des Stoffes.

Man unterscheidet zwischen chemischer Korrosion und ? s.u. S. Beeinflussung durch Elektrolyte wie Säuren, Laugen, Salzlösungen oder (Rase).

Es bildet sich eine Korrosionsschicht zwischen Metall und Elektrolyt.

Je nach Stärke als Reduktionsmittel reagieren die Metalle mit dem Elektrolyten. Es wird außerdem zwischen Sauerstoff- und Säurekorrosion unterschieden:



Bei chemischer Korrosion ist also die Wechselwirkung zwischen Metall und Elektrolyten ausschlaggebend.

Bei elektrochemischer Korrosion befinden sich 2 Metalle ✓ in leitender Verbindung und in Berührung mit einem Elektrolyten.

Es bildet sich ein galvanisches Element aus, wobei das unedlere Metall ^(in unserem Bsp. Mg) in Lösung geht und seine Elektronen an das Edlere (in unserem Beispiel Eisen) abgibt. Dort findet dann die Reduktion von Ionen statt. Das Magnesium in unserem Fall, dient als Opferanode und löst sich auf.

Unsere beiden Metalle bilden ein Lokalelement ✓ und unterliegen zuerst elektrochemischer Korrosion bis Mg verbraucht ist ✓. Danach liegt nur noch Fe und HCl vor und es findet (wenn noch genügend H_3O^+ -Ionen vorhanden) eine chemische Korrosion (Metall u. Elektrolyt) statt. In diesem Fall würde es sich um eine Säurekorrosion handeln. ✓

Genial: 58,75/60 Punkten

sehr gut (1,5 Notepunkte?)