

Lösungen zu den Übungen zur Vorlesung Anorganische und Allgemeine Chemie für BEd-Studierende im Wintersemester 2018/19

Übungsblatt 10

Denken Sie daran: das Wesentliche beim Ausgleich der Redoxgleichungen besteht darin, dass Sie sicherstellen, dass sowohl die **Stoffbilanz** als auch die **Ladungsbilanz** für **jede** Teilgleichung stimmt.

Lewis-basische oder Lewis-saure Komponenten, die zusätzlich zu den Redox-Edukten benötigt werden (auf der linken Seite der Gleichungen), z.B. O^{2-} ; H^+ muss aus dem Lösungsmittel und/oder den hierin in nennenswerten Mengen enthaltenen Ionen generiert werden.

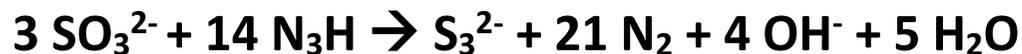
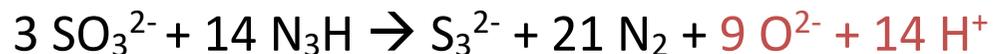
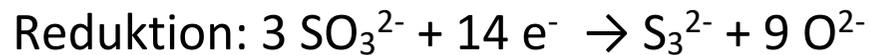
Lewis-basische oder Lewis-saure Komponenten, die zusätzlich zu den Redox-Produkten gebildet werden (auf der rechten Seite der Gleichungen), z.B. O^{2-} ; H^+ reagieren mit dem Lösungsmittel und/oder den hierin in nennenswerten Mengen enthaltenen Ionen.

(Es gibt auch andere Strategien, als die hier von mir benutze. Wichtig ist letztendlich nur, dass die Gesamtgleichung korrekt ist und der Lösungsweg erkennbar ist.)

1) Gleichen Sie folgende Reaktionsgleichungen aus:



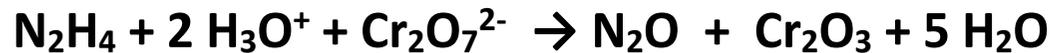
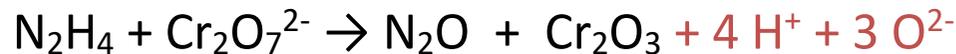
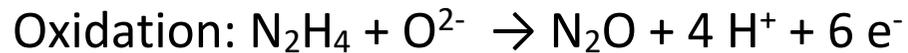
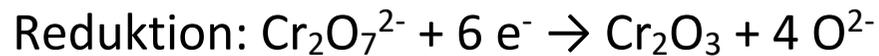
Ox-Stufen: **S: +4** in SO_3^{2-} ; **-2/3** in S_3^{2-} (Reduktion; $14/3 e^-$ je S-Atom)
N: -1/3 in N_3H ; **0** in N_2 (Oxidation; $1/3 e^-$ je N-Atom)





Ox-Stufen: **Cr: +6** in $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; **+3** in Cr_2O_3 (Reduktion; $3 e^-$ je Cr-Atom)

N: -2 in N_2H_4 ; **+1** in N_2O (Oxidation; $3 e^-$ je N-Atom)



c) $\text{PbO}_2 + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{MnO}_4^-$ (in verdünnter Schwefelsäure (enthält H_3O^+ und SO_4^{2-}))

Ox-Stufen: **Pb: +4** in PbO_2 ; **+2** in PbSO_4 (Reduktion; $2 e^-$ je Pb-Atom)

Mn: +4 in MnO_2 ; **+7** in MnO_4^- (Oxidation; $3 e^-$ je Mn-Atom)

Reduktion: $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 2 e^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2 \text{O}^{2-}$ | x 3 (hier werden SO_4^{2-} -Ionen aus dem Lösungsmittel verbraucht)

Oxidation: $\text{MnO}_2 + 2 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{MnO}_4^- + 3 e^-$ | x 2

$3 \text{PbO}_2 + 2 \text{MnO}_2 + 3 \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 3 \text{PbSO}_4 + 2 \text{MnO}_4^- + 2 \text{O}^{2-}$

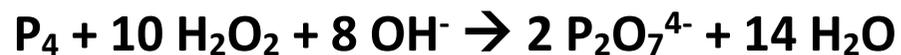
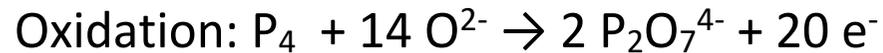
$2 \text{O}^{2-} + 4 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 6 \text{H}_2\text{O}$ (die O^{2-} -Ionen reagieren mit H_3O^+ -Ionen aus dem Lösungsmittel)

$3 \text{PbO}_2 + 2 \text{MnO}_2 + 3 \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 3 \text{PbSO}_4 + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}_2\text{O}$



Ox-Stufen: **O**: **-1** in H_2O_2 ; **-2** in O^{2-} (Reduktion; 1 e^- je O-Atom)

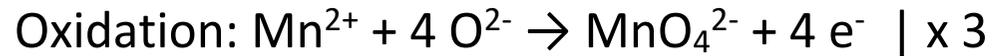
P: **0** in P_4 ; **+5** in $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (Oxidation; 5 e^- je P-Atom)

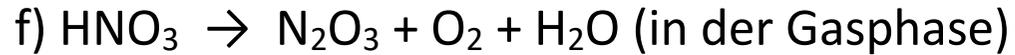




Ox-Stufen: **Cl: +5** in ClO_3^- ; **-1** in Cl^- (Reduktion; 6 e^- je Cl-Atom)

Mn: +2 in Mn^{2+} ; **+6** in MnO_4^{2-} (Oxidation; 4 e^- je Mn-Atom)





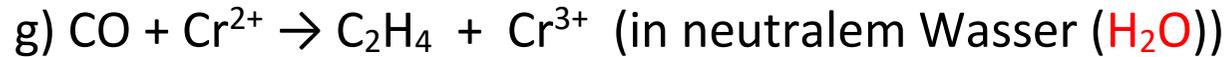
Ox-Stufen: **N: +5** in HNO_3 ; **+3** in N_2O_3 (Reduktion; $2 e^-$ je N-Atom)

O: -2 in HNO_3 ; **0** in O_2 (Oxidation; $2 e^-$ je O-Atom)



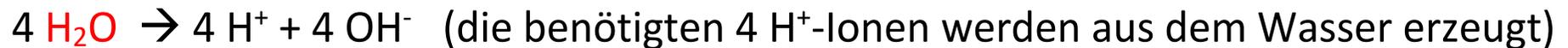
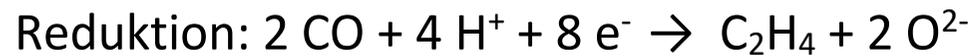
Oxidation: $2 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4 e^-$ (die einzige Quelle für das entstehende O_2 sind die O^{2-} -Ionen im HNO_3)





Ox-Stufen: **C**: +2 in CO; -2 in C_2H_4 (Reduktion; 4 e^- je C-Atom)

Cr: +2 in Cr^{2+} ; +3 in Cr^{3+} (Oxidation; 1 e^- je Cr-Atom)



2) Stellen Sie die Nernst-Gleichung für die Reaktionen in 1c) und 1e) auf, und bestimmen Sie die Elektromotorische Kraft für wässrige Lösungen, die einen pH-Wert von 3,5 aufweisen und in denen die Konzentrationen aller anderen gelösten Komponenten 10^{-1} mol/l beträgt.

$$\varepsilon_0 (\text{ClO}_3^- / \text{Cl}^-) = 1.45 \text{ V (pH = 0)}$$

$$\varepsilon_0 (\text{MnO}_4^{2-} / \text{Mn}^{2+}) = 1,66 \text{ V (pH = 0)}$$

$$\varepsilon_0 (\text{PbO}_2 / \text{PbSO}_4) = 1,69 \text{ V (pH = 0)}$$

$$\varepsilon_0 (\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) = 1,70 \text{ V (pH = 0)}$$

Bemerkung zur Lösung:

PbO_2 , MnO_2 und PbSO_4 sind schwerlösliche Substanzen und werden wie auch das Lösungsmittel Wasser nicht als variable Konzentrationen in die Nernst-Gleichung eingesetzt.

Generell können Sie davon ausgehen, dass in all den Fällen, bei denen neutrale Salzformeln in den Redoxgleichungen angegeben werden, hiermit schwerlösliche Komponenten gemeint sind. Lösliche Salze tauchen als Ionen in den Redoxgleichungen auf.

In der Klausur gebe ich Ihnen aber explizit an, falls eine Komponente schwerlöslich ist.

Zu 1c)



$$\begin{aligned} \text{EMK} &= E_{\text{Reduktion}} - E_{\text{Oxidation}} = E_0(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) - E_0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) + \frac{0,059}{6} \cdot \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]^3 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^4}{[\text{MnO}_4^-]^2} = \\ &= 1,69 - 1,70 + 0,01 \cdot \log \frac{0,1^3 \cdot (10^{-3,5})^4}{0,1^2} = -0,01 + 0,01 \cdot \log 10^{-15} = -0,01 - 0,15 = -0,16 \text{ V} \end{aligned}$$

Zu 1e)



$$\begin{aligned} \text{EMK} &= E_{\text{Reduktion}} - E_{\text{Oxidation}} = E_0(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) - E_0(\text{MnO}_4^{2-}/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,059}{12} \cdot \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]^3 \cdot [\text{ClO}_3^-]^2}{[\text{MnO}_4^{2-}]^3 \cdot [\text{Cl}^-]^2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^{12}} = \\ &= 1,45 - 1,66 + 0,005 \cdot \log \frac{0,1^3 \cdot 0,1^2}{0,1^3 \cdot 0,1^2 \cdot (10^{-3,5})^{12}} = -0,21 + 0,005 \cdot \log 10^{42} = -0,21 + 0,21 = 0,00 \text{ V} \end{aligned}$$

