

iii) Das Standardreduktionspotenzial des Oxidationsmittels muss grösser als 0.88V sein. Beispiel Iodat: $E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) = 1.08\text{V}$.

$$E^\circ(\text{SeO}_4^{2-}/\text{Se}) = 0.88\text{V} \quad \Rightarrow \quad E^\circ(\text{Se}/\text{SeO}_4^{2-}) = -0.88\text{V}$$

$$E^\circ = E^\circ(\text{Se}/\text{SeO}_4^{2-}) + E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) = -0.88\text{V} + 1.08\text{V} = 0.20\text{V}$$

Das Standardreduktionspotenzial des Reduktionsmittels muss kleiner als -0.36V sein. Beispiel Zink: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{V}$.

$$E^\circ(\text{Se}/\text{H}_2\text{Se}) = -0.36\text{V}$$

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{V} \quad \Rightarrow \quad E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = +0.76\text{V}$$

$$E^\circ = E^\circ(\text{Se}/\text{H}_2\text{Se}) + E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0.36\text{V} + 0.76\text{V} = 0.40\text{V}$$

c) i)

$$\log K = \frac{\nu_e \cdot E^\circ}{0.059} = \frac{2 \cdot 0.63}{0.059} = 21.3$$

$$K = 2 \cdot 10^{21}$$

ii) pH = 14

iii)

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{\nu_e} \log \frac{a(\text{I}^-) \cdot a(\text{Sn}^{2+}) \cdot a^2(\text{OH}^-)}{a(\text{IO}^-) \cdot a(\text{Sn}) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} = 0.63\text{V} - \frac{0.059\text{V}}{2} \log a^2(\text{OH}^-)$$

$$E = 0.63\text{V} - \frac{0.059\text{V}}{2} \cdot 2 \log a(\text{OH}^-)$$

$$E = 0.63\text{V} - \frac{0.059\text{V}}{2} \cdot 2 \log c^*(\text{OH}^-)$$

$$E = 0.63\text{V} + 0.059\text{V} \cdot \text{pOH} = 0.63\text{V} + 0.059\text{V} \cdot 5 = 0.92\text{V}$$

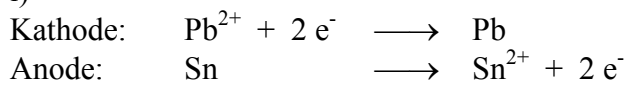
3.2. a) i) Das Reduktionsmittel muss leichter zu oxidieren sein als Pb^{2+} und schlechter als Mn^{2+} . Sein Reduktionspotenzial muss daher zwischen dem des PbO_2 (+1.45 V) und dem des MnO_2 (+1.23 V) liegen. Aus der Potenzialtabelle (Atkins) bieten sich Cr^{3+} (+1.33 V) und Cl^- (+1.36 V) an.

ii) Reduktionsmittel, die beide Oxide reduzieren können, müssen ein Potenzial $E^\circ < 1.23 \text{ V}$ haben. Von den angegebenen Reduktionsmitteln sind das H_2 (0 V), Cu (+0.34 V) und Fe^{2+} (+0.77 V).

Co^{2+} (+1.81 V) reduziert hingegen keines der beiden Oxide.

b)

i)



ii)

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{\nu_e} \log \frac{a(\text{Sn}^{2+}) \cdot a(\text{Pb})}{a(\text{Pb}^{2+}) \cdot a(\text{Sn})} = 0.010 \text{ V} - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.100 \cdot 1}{0.200 \cdot 1} (\text{V})$$

$$E = 0.010 \text{ V} - \frac{0.059}{2} \log 0.5 (\text{V})$$

$$E = 0.010 \text{ V} - (-0.009) \text{ V} = 0.019 \text{ V}$$

iii)

$$E = 0 \text{ V} = 0.010 \text{ V} - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.100 + x}{0.200 - x} (\text{V})$$

$$-0.010 = -\frac{0.059}{2} \log \frac{0.100 + x}{0.200 - x}$$

$$-\frac{2 \cdot (-0.01)}{0.059} = \log \frac{0.100 + x}{0.200 - x}$$

$$0.338 = \log \frac{0.100 + x}{0.200 - x}$$

$$2.18 = \frac{0.100 + x}{0.200 - x}$$

$$2.18 \cdot (0.200 - x) = 0.100 + x$$

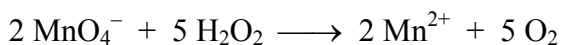
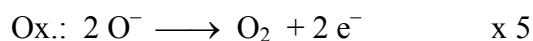
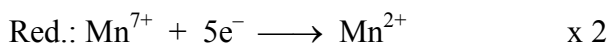
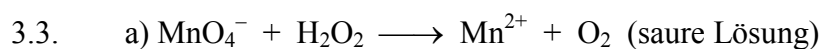
$$0.436 - 2.18x = 0.100 + x$$

$$0.336 = 3.18x$$

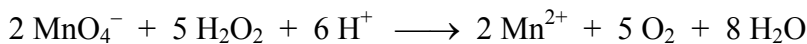
$$x = 0.106$$

$$c(\text{Sn}^{2+}) = (0.100 + 0.106) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.206 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Pb}^{2+}) = (0.200 - 0.106) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.094 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



Ladungsausgleich mit 6H^+ auf der linken Seite:



Oxidationsmittel: MnO_4^- Reduktionsmittel: H_2O_2

b) Schwefel kann von dem gesuchten Metall reduziert werden, Mn^{2+} hingegen nicht.
Es gilt also:

$$E^\circ(\text{S} / \text{S}^{2-}) - E^\circ(\text{M}^{x+} / \text{M}) > 0 \text{ und } E^\circ(\text{M}^{x+} / \text{M}) - E^\circ(\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}) > 0$$

Für die Reduktionspotenziale muss dann gelten:

$$E^\circ(\text{S} / \text{S}^{2-}) > E^\circ(\text{M}^{x+} / \text{M}) > E^\circ(\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}) \text{ und folglich} \\ -0.48 \text{ V} > E^\circ(\text{M}^{x+} / \text{M}) > -1.18 \text{ V}$$

- i) $E^\circ(\text{In}^{3+} / \text{In}) = -0.34 \text{ V} > E^\circ(\text{M}^{x+} / \text{M}) \Rightarrow \text{In}^{3+}$ wird reduziert.
- ii) $E^\circ(\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}) = -2.36 \text{ V} < E^\circ(\text{M}^{x+} / \text{M}) \Rightarrow \text{Mg}^{2+}$ wird nicht reduziert.

c) i) $E^\circ = E^\circ(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) - E^\circ(\text{I}_2 / \text{I}^-) = 1.36 \text{ V} - 0.54 \text{ V} = 0.82 \text{ V}$

ii)

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{a^2(\text{Cl}^-) \cdot a(\text{I}_2)}{a^2(\text{I}^-) \cdot a(\text{Cl}_2)}$$

$$E = 0.82\text{V} - \frac{0.059}{2} \log \frac{c^{\bullet 2}(\text{Cl}^-) \cdot 1}{c^{\bullet 2}(\text{I}^-) \cdot p^{\bullet}(\text{Cl}_2)} (\text{V})$$

iii) Die Reaktion ist nicht pH-abhängig.

$$E(\text{pH } 3) = E^\circ = 0.82 \text{ V.}$$

d) i)

$$\log K = \frac{z \cdot E^\circ}{0.059} = \frac{2 \cdot 0.09}{0.059} = 3.05$$

$$K = 10^{3.05} = 1.1 \cdot 10^3$$

ii) Die Reaktion läuft spontan nach rechts ab, wenn $E > 0$ ist.

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{\nu_e} \log \frac{a(\text{Ni}^{2+}) \cdot a(\text{Sn})}{a(\text{Sn}^{2+}) \cdot a(\text{Ni})} = 0.09\text{V} - \frac{0.059}{2} \log \frac{c^{\bullet}(\text{Ni}^{2+}) \cdot 1}{c^{\bullet}(\text{Sn}^{2+}) \cdot 1} (\text{V})$$

$$0 < 0.09\text{V} - \frac{0.059}{2} \log \frac{c^{\bullet}(\text{Ni}^{2+})}{c^{\bullet}(\text{Sn}^{2+})} (\text{V})$$

$$\frac{0.059}{2} \log \frac{c^{\bullet}(\text{Ni}^{2+})}{c^{\bullet}(\text{Sn}^{2+})} (\text{V}) < 0.09\text{V}$$

$$\log \frac{c^{\bullet}(\text{Ni}^{2+})}{c^{\bullet}(\text{Sn}^{2+})} < 0.09 \cdot \frac{2}{0.059}$$

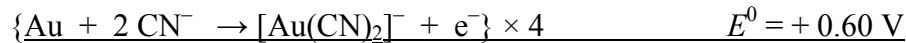
$$\log \frac{c^{\bullet}(\text{Ni}^{2+})}{c^{\bullet}(\text{Sn}^{2+})} < 3.05$$

$$\frac{c^{\bullet}(\text{Ni}^{2+})}{c^{\bullet}(\text{Sn}^{2+})} < 1.1 \cdot 10^3$$

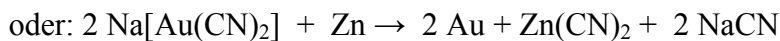
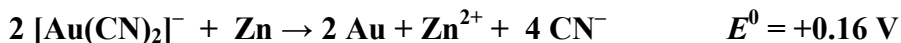
3.4. a) Sauerstoff, O₂

b) Oxidationsreaktion:

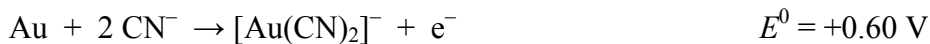
Die Reaktion muss unter basischen Bedingungen durchgeführt werden. Anderenfalls entweicht das Cyanid in Form von Blausäure HCN (pK_a: 9.31).



Reduktionsreaktion:

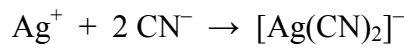


c)



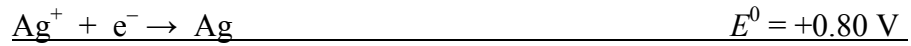
$\log K = n \cdot E / 0.059$ (n=1); $K = 6.51 \cdot 10^{38}$ (eine extrem hohe Komplexbildungskonstante)

d)



$$K = 2.47 \cdot 10^{20}$$

$$E = 0.059 \cdot \log K / n = 1.20 \text{ V}$$



Der Silberkomplex hat ein höheres (weniger negatives) Reduktionspotenzial als der Goldkomplex, ist also das **stärkere Oxidationsmittel**.