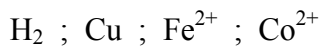


3.2. Prüfungsaufgabe W2010

a) Eine saure wässrige Lösung enthält die schwerlöslichen Oxide PbO_2 und MnO_2 in suspendierter Form. Mittels eines geeigneten Reduktionsmittels soll PbO_2 zu Pb^{2+} reduziert werden. Das MnO_2 soll dabei nicht gleichzeitig zu Mn^{2+} reduziert werden. Für pH 0 gilt $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = +1.45 \text{ V}$

i) Suchen Sie mit Hilfe der Potenzialtabelle ein geeignetes Reduktionsmittel, das beide Anforderungen erfüllt. Nehmen Sie Standardbedingungen an. Begründen Sie die Wahl des Reduktionsmittels.

ii) Welche der nachfolgend aufgeführten Reduktionsmittel würden sowohl PbO_2 als auch MnO_2 zu den zweiwertigen Kationen reduzieren? Geben Sie eine kurze Begründung.



b) Eine galvanische Zelle besteht aus einer Sn^{2+}/Sn – und einer Pb^{2+}/Pb – Halbzelle.

i) Formulieren unter Annahme von Standardbedingungen die Kathoden- und Anodenreaktion sowie die Gesamtreaktion. Berechnen Sie das Standardpotenzial der Zelle.

ii) Berechnen Sie die Zellspannung des Zinn-Blei-Elements bei folgenden Konzentrationen:

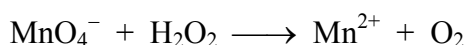
$c(\text{Sn}^{2+}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{Pb}^{2+}) = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Die Aktivitätskoeffizienten der gelösten Spezies sollen 1 betragen.

iii) Das Zinn-Blei-Element wird mit den in ii) angegebenen Startbedingungen betrieben. Bei welchen Konzentrationen der Zinn- und Blei-Ionen erreicht das Zellpotenzial den Wert 0 V ? Nehmen Sie an, dass beide Halbzellen das gleiche Volumen haben.

3.3 Prüfungsaufgabe W2011

Für alle Reaktionen gilt $T = 298 \text{ K}$. Die Aktivitätskoeffizienten aller gelösten Spezies sollen 1 betragen.

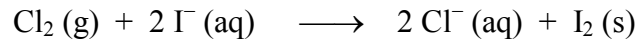
a) Vervollständigen Sie folgende Gleichung (unter sauren Bedingungen). Bestimmen Sie das Oxidations- und das Reduktionsmittel.



b) Ein Metall M kann S zu S^{2-} reduzieren, aber nicht Mn^{2+} zu Mn. Kann dieses Metall auch

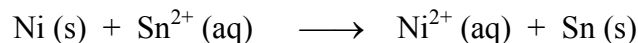
- i) In^{3+} zu In reduzieren und
- ii) Mg^{2+} zu Mg? (Antwort begründen)?

c) Gegeben ist folgender Redoxprozess:



- i) Bestimmen Sie das Standardreaktionspotenzial E° .
- ii) Schreiben Sie die Nernstsche Gleichung für diesen Prozess auf.
- iii) Ermitteln Sie das Potenzial E für diese Reaktion bei pH 3. Die Aktivitäten aller anderen Spezies sollen 1 betragen.

d) Das Standardpotenzial des folgenden Redoxprozesses ist $E^\circ = 0.09 \text{ V}$.



- i) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante bei 298 K.
- ii) In welchem Bereich muss das Konzentrationsverhältnis $c(Ni^{2+}) / c(Sn^{2+})$ liegen, damit die Reaktion spontan nach rechts läuft?

3.4 Der durchschnittliche Goldgehalt in der Erdkruste ist sehr klein (max. ca. 5 mg Au /t; 0.005 ppm = 5 ppb). Da Gold im elementaren Zustand vorkommt, erfolgt die Gewinnung aus Gesteinen, die mindestens einige ppm Au enthalten, durch das selektive Überführen des Metalls zu wasserlöslichen Verbindungen durch Oxidation. Aus den erhaltenen, aufkonzentrierten Lösungen wird das Metall durch erneute Reduktion gewonnen.

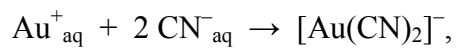
Eine Möglichkeit sieht vor

- 1) die Umsetzung der zermahlenden goldhaltigen Gesteine mit einer verdünnten NaCN-Lösung an der Luft, wobei sich der ausserordentlich stabile anionische Komplex $[Au(CN)_2]^-$ bildet.
- 2) Aus diesem Komplex wird durch Reduktion mit Zn(s) sehr reines Gold erhalten.

a) Was wirkt als Oxidationsmittel bei der Bildung von $[Au(CN)_2]^-$?

b) Formulieren Sie vollständige Reaktionsgleichungen für die genannten Reaktionen 1) und 2) und geben Sie die entsprechenden Standardpotenziale an. (Verwenden Sie auch die Angaben unter c).

c) Bestimmen Sie die Komplexbildungskonstante für $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, d.h. die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



aus folgenden Angaben:



d) Die Komplexbildungskonstante des analogen Silberkomplexes $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ beträgt $2.47 \cdot 10^{20}$ und die $(\text{Ag}/\text{Ag}^+_{\text{aq}})$ -Halbzelle hat ein Standardreduktionspotenzial von +0.8 V. Ist $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ oder $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ das stärkere Oxidationsmittel? Begründen Sie Ihre Antwort!