

1.) Formulieren Sie die Nernstgleichung von $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$ mit $E^\circ = 1,36\text{ V}$.

a) Gesucht: E mit $a(\text{H}^+) = 0,1$, $a(\text{Cl}^-) = 0,2$, $p(\text{H}_2) = 10\text{ bar}$ und $p(\text{Cl}_2) = 2\text{ bar}$ bei $p^\circ = 1\text{ bar}$ und 298 K ; (1,498 V)

b) die Temperaturabhängigkeit von E° in der Form $\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T}\right)_{p^\circ}$ mit den gegebenen Daten. (- 1,2 mV/K, d.h.

$E^\circ(298\text{ K}) = 1,36\text{ V}$ und z. B. $E^\circ(310\text{ K}) = 1,346\text{ V}$)

Stoff i	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{H}^+(\text{aq})$	$\text{Cl}^-(\text{aq})$
$S_i^\circ\text{ J/mol K}$	130,74	223,09	0	55,13

2.) In einer galvanischen Kette läuft folgende Reaktion ab: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Pb} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{Hg}$. Die Zellspannung beträgt 964,7 mV bei 298 K. Der Temperaturkoeffizient $(\Delta E/\Delta T)_p = + 1,74 \times 10^{-4}\text{ V/K}$. Gesucht sind Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$, nutzbare elektrische Arbeit $W_{el} = \Delta_R G$, Reaktionsentropie $\Delta_R S$ und Wärme Q_{rev} ? (in kJ/mol: -176,15; -186,16; 10,01 (Zelle kühlt ab!); 33,58 J/molK, Ordnung nimmt ab!)

3.) a) Formulieren Sie die freiwillig verlaufende Redoxreaktion nach Kombination einer Wasserstoffelektrode mit $p(\text{H}_2) = 101,325\text{ kPa}$ und $a(\text{H}^+) = 0,001$ und eine Pb^{2+}/Pb Halbzelle mit 0,5 aktiver Pb^{2+} - Lösung bei 298 K? ($e_o(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = - 126\text{ mV}$) (Pb^{2+} oxidiert H_2)

b) Welche Halbzelle ist die Anode und wie groß ist die reversible Zellspannung E (EMK) der galvanischen Zelle zu Beginn und nach Ablauf der Redoxreaktion? (Wasserstoff, 42 mV, 0)

c) Ab welchem pH-Wert ändert sich die Richtung des freiwilligen Reaktionsverlaufs? (kleiner pH 2,286)

4.) Ab welchem pH-Wert beobachten Sie bei 25°C an einem Pt-Stab eine sichtbare Cl_2 -Entwicklung in Form ablösender Gasblasen bei Kombination mit einer saueren wässrigen $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ -Elektrode unter folgenden Bedingungen: Verhältnis $a(\text{MnO}_4^-) / a(\text{Mn}^{2+}) = 100$ und $a(\text{Cl}^-) = 1$? (1,84)

5.) Welche E besitzen folgende Konzentrationsketten bei 25°C in wässriger Lösung:

a) Ag / Ag^+ , $a = 0,1 // \text{Ag}^+$, $a = 0,01 / \text{Ag}$; b) Ag / Ag^+ , $a = 0,1 // \text{Ag}^+$, $a = 0,001 / \text{Ag}$? c) Wie groß ist die unbekannte Silberionenaktivität der Kette: Ag / Ag^+ , $a = 0,1 // \text{Ag}^+$, $a = ? / \text{Ag}$, wenn ein $E = 0,134\text{ V}$ bei 25°C gemessen wird? (59 + 118 mV, 0,000544)

6.) a) Sie wollen den pH-Wert einer wässrigen Lösung bei 25°C mit der Sauerstoffelektrode messen. Welchen Messplatzaufbau müssen Sie vornehmen? b) Sie messen mit der Anordnung Metalleinstab-Messkette bei 25°C , die mit $p(\text{O}_2) = 1\text{ bar}$ umspült wird und eine Ag-AgCl -Elektrode mit $a(\text{Cl}^-) = 1$ enthält, ein $E = 418\text{ mV}$. Wie groß ist der pH-Wert? c) Eine Metalleinstab-Messkette bei 25°C , die eine Ag-AgCl -Elektrode mit $a(\text{Cl}^-) = 2,4$ enthält, taucht in eine wässrige, mit Chinhydron gesättigte Lösung. Das hochohmige Voltmeter zeigt 264 mV. Gesucht ist der pH-Wert? (10 und 4)

7.) Leiten Sie die Nernstgleichung für die Kalomelektrode her mit $a(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = a(\text{Hg}) = 1$ (Reinstoffe), $L(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 2 \times 10^{-18}$; $e^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}) = 0,80\text{ V}$ auf der Basis der folgenden Gleichgewichte: $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$ und $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2$. ($e(K) = 278\text{ mV} - 59\text{ mV} \lg a(\text{Cl}^-)$)

8.) Eine galvanische Zelle aus Kalomel-Elektrode ($a(\text{Cl}^-) = 0,1$) und Chinhydron-Elektrode zeigt bei 298 K ein $E = 337\text{ mV}$. Wie groß ist der pH-Wert und ab welchem pH-Wert wirkt die Chinhydron-Elektrode als Anode? (0,44; >6,153)