

## FRAGEN ZUR ANALYTISCHEN GRUNDVORLESUNG 2: TEIL 1: ELEKTROCHEMISCHE ANALYSENVERFAHREN

### GRUNDLAGEN

1. Beschreibe den Aufbau einer elektrochemischen Zelle. Welche Zelltypen gibt es?
2. Was versteht man unter dem Elektrodenpotential, was unter der EMK einer elektrochemischen Zelle?
3. Wie ist das Standard-Elektrodenpotential definiert. Welche Informationen lassen sich über die  $E^{\circ}$  -Werte erhalten?
4. Definiere Anode und Kathode.
5. Was sind und wozu benötigt man Bezugselektroden? Gib 3 Beispiele für Bezugselektroden an.
6. Gib eine schematische Darstellung (lineares Zellformat) der Zelle bestehend aus einer  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{ZnSO}_4$  Lösung und einer Cu bzw Zn Elektrode an. Berechne das Zellpotential. Welche Reaktion findet bei Betrieb als galvanische Zelle an der Kathode statt, welche Reaktion an der Anode? ( $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,337 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ V}$ )
7. Eine galvanische Zelle besteht aus 2 Redox (Inert)-Elektroden. Eine Halbzelle enthält das Redoxpaar  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ , die zweite  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ . Alle Ionen haben die Aktivität 1  
 $\{E^{\circ}(\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}) = -0,04 \text{ V}$  ;  $E^{\circ}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,61 \text{ V}\}$ 
  - a) Welche Elektrode ist die positive Elektrode?
  - b) Gib das lineare Zellformat an
  - c) Schreibe die Elektrodenreaktionen und die Zellreaktion an.
  - d) Berechne die freie Energie für die spontane Zellreaktion.
8. Für die Zelle **Cu/Cu<sup>2+</sup>//Pd<sup>2+</sup>/Pd** ist  $\Delta E^{\circ} = 0,650 \text{ V}$ .  $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,337 \text{ V}$ . Wie groß ist  $E^{\circ}(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd})$ ?
9. Formuliere die Elektrodenreaktionen für die Zelle in welcher folgende Gesamtreaktion abläuft:  

$$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{I}_2(\text{g})$$
 Wie groß ist  $\Delta E^{\circ}$ ? Welche Elektrode ist die Kathode. ( $E^{\circ}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,3595 \text{ V}$ ,  $E^{\circ}(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,5355 \text{ V}$ )
10. Folgende Normalpotentiale werden für die folgenden Reaktionen erhalten:
  - a)  $E^{\circ}(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}) = -0,369 \text{ V}$ ,  $E^{\circ}(\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}) = -1,628 \text{ V}$
  - b)  $E^{\circ}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,277 \text{ V}$ ,  $E^{\circ}(\text{Co}^{3+}/\text{Co}) = 0,418 \text{ V}$
 Gib an ob das Ion mit der mittleren Oxidationsstufe in wässriger Lösung disproportioniert, ob das Metall mit  $\text{H}^+$  reagiert und wenn ja, welches Ion dann entsteht (weitere Aufgaben im Mortimer)
11. Bei der Bestimmung von V in Ferrovandium-Legierung wird Vanadium nach dem Aufschluß mit Permanganat oxidiert. Anschließend erfolgt die potentiometrische Titration mit  $\text{Fe}^{2+}$ . ( $E^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}) = 1,00 \text{ V}$  ;  $E^{\circ}(\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}) = 0,314 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) = -0,255 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}$ )
  - a) Welche Oxidationsstufe erreicht V durch Oxidation mit Permanganat?
  - b) In welcher Oxidationsstufe liegt Vanadium nach der Titration mit  $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  vor?

12. Wähle aus der Normalpotentialreihe eine (oder mehrere) geeignete Substanz(en) aus, die folgende Reaktionen ermöglichen:  
 Oxidation von Fe zu  $\text{Fe}^{2+}$ , jedoch keine Oxidation von  $\text{I}^-$  zu  $\text{I}_2$ .  
 Oxidation von  $\text{Mn}^{2+}$  zu  $\text{MnO}_4^-$ , aber keine Oxidation von  $\text{MnO}_2$  zu  $\text{MnO}_4^-$ .
13. Gegeben sind folgende Elektrodenreaktionen:  
 $\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \quad E^\circ = -0.359 \text{ V}$   
 $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} \quad E^\circ = -0.126 \text{ V}$   
 Formuliere die Gesamtreaktion der Zelle mit diesen Halbreaktionen. Gib die schematische Schreibweise für die galvanische Zelle an. Berechne  $\Delta E^\circ$  und  $\Delta G^\circ$  für die Zelle.
14. Berechne das Elektrodenpotential einer Ag-Elektrode, die in eine  $\text{I}^-$ -Lösung mit einer  $\text{I}^-$  Aktivität von 1.00 M eintaucht. ( $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$ ,  $K_L(\text{AgI}) = 10^{-16}$ )
15. Welchen Einfluß hat der pH-Wert der Lösung auf das Redoxpotential des  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  Systems? Berechne das Redoxpotential für pH 0, 3 und 6. ( $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}$ )
16. Wie groß ist die  $\text{Cd}^{2+}$ -Konzentration in der Zelle **Zn/Zn<sup>2+</sup> (0.090 M)//Cd<sup>2+</sup>/Cd**, wenn die EMK der Zelle = 0.400 V beträgt? ( $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.403 \text{ V}$ )

## NICHT-FARADAY PROZESSE

### *IONEN-SELEKTIVE-ELEKTRODEN / POTENTIOMETRIE / POTENTIOMETRISCHE TITRATIONEN*

17. Erkläre das Prinzip sowie den Versuchsaufbau einer potentiometrischen Messung.
18. Welche Arten von Elektroden zur Messung von Ionenaktivitäten gibt es? Beispiele!
19. Unterscheide zwischen Elektrode 1. Art und 2. Art.
20. Für welche Ionen gibt es selektive Elektroden?
21. Welche Halbzellen werden in der Praxis als "Referenzelektroden" verwendet und warum?
22. Welches Problem kann auftreten, wenn für die Messung der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration einer unbekanntem Lösung eine Ag/AgCl (KCl 1 M) -Elektrode als Referenzelektrode verwendet wird? Wie kann man das Problem verhindern?
23. Welche galvanischen Zellen ermöglichen die Messung von  $\text{Ag}^+$ -Aktivitäten?
24. Zeichne schematisch den Aufbau einer Glaselektrode und einer Einstabmeßkette. Erkläre den Unterschied.
25. Erkläre die Funktionsweise einer Glaselektrode/Membranelektrode. Welche Gleichung gilt für die Indikatorelektrode.
26. Welche Fehler können bei der pH-Messung auftreten?
27. Was versteht man unter Alkalifehler und Säurefehler einer Glaselektrode? Wie wirken sie sich auf die pH-Messung aus?

28. Wie wird die begrenzte Selektivität einer ISE bei der Messung (in der Gleichung) berücksichtigt?
29. Warum benötigt man für potentiometrische Konzentrationsmessungen einen Standard?
30. Zu welchem Zweck wird bei potentiometrischen Messungen von Lösungen mit niedriger Probekonzentration sowohl dem Standard als auch der Probelösung ein inerte Leitelektrolyt zugesetzt?
31. Eine Glaselektrode zeigt für einen Puffer (mit pH 6.865) 380.7 mV an und 243.5 mV für pH 9,180. Welchem pH-Wert entspricht ein Potential von 310,2 mV?
32. Mit einer F<sup>-</sup>-selektive Elektrode wird die F<sup>-</sup> Konzentration in einer Tasse Tee gemessen. 25 ml Tee, der mit 25 ml Elektrolyt zum Ausgleich der Ionenstärke versetzt wurde, liefert ein Potential von 98 mV. Nach Zugabe von 2.0 ml einer 100 ppm F<sup>-</sup> Lösung fiel das Potential auf 73 mV. Berechne die Fluorid-Konzentration in Tee.
33. Die Kalibrierung einer Ca<sup>2+</sup>-selektive Elektrode mit externem Standard lieferte folgende Werte:

Ca <sup>2+</sup> Konz. [mol l <sup>-1</sup> ]	E [mV]
1,00 x 10 <sup>-4</sup>	-2
5,00 x 10 <sup>-4</sup>	16
1,00 x 10 <sup>-3</sup>	25
5,00 x 10 <sup>-3</sup>	43
1,00 x 10 <sup>-2</sup>	51
Probe	33

Ermittle die Konzentration der unbekannt Probe.

34. Eine Ca<sup>2+</sup>-selektive Elektrode wird mit 2 Standardlösungen bei konstanter Ionenstärke und bei 298 K kalibriert. Für die Lösung mit einer Ca<sup>2+</sup>-Konzentration von 1.00 x 10<sup>-3</sup> M wird ein Potential von 142 mV erhalten, für eine Konzentration von 1,00 x 10<sup>-4</sup> M ein Potential von 113 mV. Welche Konzentration hat eine Probelösung, die ein Potential von 125 mV unter den gleichen Bedingungen liefert?
35. Eine Pb<sup>2+</sup>-selektive Elektrode liefert für 50 ml einer Pb<sup>2+</sup> - Probelösung ein Potential von 302 mV, welches nach Zugabe von 1.00 ml einer 1.00 M Pb-Standard Lösung auf 350 mV anstieg. Berechne die Konzentration der Probe (Annahme: konstante Ionenstärke, T = 298 K)
36. Für reine NaF-Lösungen folgender Konzentrationen wurden die nachstehenden Potentiale gemessen:

Konzentration (mol/l)	Potential (mV)
0.1	-120
0.01	-58
0.001	0
0.0001	65
0.00001	126
0.000001	189

Prüfe ob die Nernst'sche Beziehung erfüllt ist.

Berechne die Fluorid-Konzentration für 83 mV. Wieviel mg F sind in 100 ml der Probe enthalten?

37. Eine Probe (10 ml Lösung) unbekannter Ca-Konzentration zeigte bei 25°C ein Potential von 231 mV an einer Ca-selektiven Flüssigmembranelektrode an. Nach Zugabe von 1,0 ml einer 0,100 M CaCl<sub>2</sub> Standard Lösung ändert sich das Potential auf 248 mV. Berechne die Ca<sup>2+</sup>Konzentration der Probe unter Annahme der Gültigkeit der Nernst'schen Gleichung.
38. Skizziere den Kurvenverlauf pAg gegen ml Ag<sup>+</sup> für die potentiometrische Titration von Cl<sup>-</sup> und I<sup>-</sup> (Konzentration je 0.010 M an Cl<sup>-</sup> bzw. I<sup>-</sup>, 100 ml Probelösung) mit 1 M AgNO<sub>3</sub>. ( $K_L(\text{AgCl}) = 10^{-10}$ ,  $K_L(\text{AgI}) = 10^{-16}$ ). Nimm folgende Punkte an : **a)** Start der Messung **b)** nach Zugabe von 1 ml AgNO<sub>3</sub> **c)** nach Zugabe von 2 und 3 ml 1M AgNO<sub>3</sub> Lösung. Wo liegt der Äquivalenzpunkt für die I<sup>-</sup>-Bestimmung, wo jener für die Cl<sup>-</sup> Bestimmung? Wie würde die Kurve aussehen, wenn nur I<sup>-</sup> enthalten wäre?
39. Wie ändert sich das Elektrodenpotential der Ag-Indikatorelektrode im Verlauf einer Fällungstitration von X<sup>-</sup> mit Ag<sup>+</sup> ? Wie ändert sich das Zellpotential?
40. Eine schwache Säure ( $K_S = 10^{-5}$ ,  $C_S = 0.1$  M) wird mit NaOH potentiometrisch titriert. Bei pH 7 zeigt das Voltmeter 0 V an. Schätze das Zellpotential im Verlauf der Titration für folgende Punkte ab: bei a) Start b) zur Hälfte neutralisiert c) am Äquivalenzpunkt (unter der Annahme, dass keine Volumsänderung während der Titration auftritt, T = 25°C und die Aktivitätskoeffizienten aller Spezies 1 sind)

## FARADAY'-PROZESSE

41. Erkläre die grundlegenden Unterschiede einer galvanischen Zelle und einer Elektrolysezelle – bzw. Faraday'schen und Nichtfaraday'schen Methoden?
42. Welche Faktoren beeinflussen den gesamten Elektrodenprozess und damit den Stromfluß?
43. Wodurch kann die Geschwindigkeit der Ladungsübertragung an der Elektrode gesteuert werden?
44. Welche Möglichkeiten des Massentransports zur Elektrode gibt es?
45. Was ist die Überspannung? Von welchen Faktoren hängt die Größe der Überspannung ab und wann erweist sich eine hohe Überspannung für das analytische Arbeiten als günstig?
46. Was versteht man unter Polarisierbarkeit? Welche Elektroden verhalten sich annähernd als ideal polarisierbare Elektroden und welche Elektroden sind nicht polarisiert? Zeichne das zugehörige Strom - Überspannungsdiagramm.
47. Was versteht man unter Konzentrationspolarisation? Bei welchen Methoden spielt sie eine Rolle? Was versteht man unter Aktivierungsüberspannung? Wie wirkt sie sich auf die Kurvenform eines Voltammogramms aus?
48. Welches Problem tritt bei Stromfluß in der Zelle bei der Verwendung einer 2-Elektrodenanordnung auf? Wie kann dieses behoben werden?
49. Welche Methoden fallen unter den Begriff Mikroelektrolyse, welche unter den Begriff Makroelektrolyse. Auf welche Weise können die entsprechenden Bedingungen experimentell erreicht werden?

50. Rechne folgende Arbeitselektroden-Potentiale ( $E_{WE}$ ) auf die SCE-Skala um (SCE=gesättigte Kalomel Elektrode):  $E_{WE} = 0.12 \text{ V}$  (gegen Ag/AgCl);  $E_{WE} = -0.23 \text{ V}$  (gegen NHE)  
 $[E_{SCE} = 0.244 \text{ V}$  gegen NHE,  $E(\text{Ag}/\text{AgCl}/1\text{M KCl}) = 0.222 \text{ V}$  gegen NHE,  $\text{NHE} = E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0]$
51. Welches Gleichgewichtspotential relativ zur gesättigten Kalomelektrode (SCE) erhält man für eine 0.10 M  $\text{CdSO}_4$  Lösung bei 25°C. ( $E^0_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0.403 \text{ V}$  gegen NHE,  $E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})_{\text{ges}} = 0.244 \text{ V}$  gegen NHE)
52. Wie erreicht man diffusionskontrollierte Messbedingungen?

### ***Elektrogravimetrie, Coulometrie (Makroelektrolysemethoden)***

53. Zeichne die Strom-Spannungskurve für eine Elektrolyse. Was versteht man unter Zersetzungsspannung bzw. Abscheidungsspannung? Warum muss in der Praxis eine höhere (= negativere, bei der Reduktion bzw. positivere, bei der Oxidation) Spannung als die theoretische Abscheidungsspannung angelegt werden?
54. Welche Möglichkeiten der Potentialkontrolle gibt es bei elektrogravimetrischen Messungen?
55. Wie ändert sich das Potential der Kathode im Verlauf einer Reduktion, wenn das Zellpotential konstant gehalten wird? Welche Nachteile ergeben sich aus dieser Potentialänderung bei der elektrolytischen Trennung 2er Metalle. Wie kann man Abhilfe schaffen?
56. Welcher Potentialunterschied ist zwischen Beginn ( $C_M^0$ ) und Ende (quantitative Abscheidung bei  $C_M^0 \times 10^{-4}$ ) der Elektrolyse eines 2-wertigen Metallions mindestens zu erwarten?
57. Unter welchen Voraussetzungen lassen sich 2 Metalle durch Elektrolyse trennen?
58. Berechne den Unterschied im  $E^0$  zweier Metalle  $M_1$  und  $M_2$  der zumindest notwendig ist, um sie elektrolytisch zu trennen unter folgenden Annahmen:  
 a)  $M_2$  ist schwerer reduzierbar,  $M_1$  ist 2-wertig,  $M_2$  ist 1-wertig  
 b) Quantitative Abscheidung von  $M_1 \cong$  Restkonzentration von  $M_1$  ist  $1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$   
 c) Die Konzentration von  $M_2$  ist 0,200 M
59. Erkläre das Prinzip der 3-Elektroden Anordnung. Zeichne den schematischen Aufbau für eine potentiostatische Kontrolle des Arbeitselektrodenpotentials. Welche Funktion erfüllen die einzelnen Elektroden?
60. Formuliere Kathodenreaktion und Anodenreaktion für die Elektrolyse von Kupfer aus saurer Lösung. Wie groß ist die theoretische Zersetzungsspannung einer 1 M  $\text{CuSO}_4$  Lösung bei pH 1 und pH 3? ( $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.334 \text{ V}$ ,  $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229 \text{ V}$ )
61. Beschreibe die wesentlichen Unterschiede zwischen Elektrogravimetrie und Coulometrie.
62. Welcher mathematische Zusammenhang besteht zwischen der Ladung Q und der elektrolysierten Stoffmenge (Faraday-Gesetz) welche Beziehung besteht zwischen Strom und Ladung (**a**) bei konstantem Stromfluss (d.h. Potential der Arbeitselektrode ändert sich), **b**) bei konstanter Arbeitselektrodenpotential (= abnehmendem Stromfluss)
63. Was versteht man unter einem Reaktionsverlauf mit 100% Stromausbeute? Welche Vorkehrungen müssen bei elektrogravimetrischen bzw. coulometrischen Messungen getroffen werden damit 100% Stromausbeute gegeben ist

64. Beschreibe die Unterschiede zwischen potentiostatischer und amperostatischer Coulometrie (= Coulometrische Titration)? (E/t, i/t-Kurven, Auswertung der Messergebnisse)
65. Vergleiche eine coulometrische Titration mit einer klassischen volumetrischen Titration. Welche Vorteile hat die coulometrische Titration? Auf welche Weise erfolgt die Endpunktsanzeige?
66. Wann und warum muss bei einer coulometrischen Titration ein Hilfsreagens (Beispiel) zugegeben werden?
67. Bei der Elektrolyse einer sauren  $\text{Pb}^{2+}$ -Lösung wird  $\text{PbO}_2$  (s) an der Anode abgeschieden.  
 a) Formuliere die Anodenreaktion.  
 b) Wieviel g  $\text{PbO}_2$  scheiden sich bei einer Stromstärke von 0.750 A in 25.0 min ab?  
 c) Wie lange dauert die Abscheidung von allem Blei als  $\text{PbO}_2$ , wenn die Lösung 2.50 g  $\text{Pb}^{2+}$  enthält und die Stromstärke 0,750 A beträgt? [ $M_{\text{Pb}} = 207 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{PbO}_2) = 239 \text{ g/mol}$ ]
68. Der Phenolgehalt ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) ( $M_{\text{Phenol}} = 94.1 \text{ g/mol}$ ) von Abwasser wurde durch coulometrische Titration ermittelt. 100 ml Probe wurden angesäuert, mit überschüssigem KBr und KI versetzt und zu Erzeugung von  $\text{Br}_2$  für die quantitative Reaktion entsprechend der Reaktionsgleichung  

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{Br}_2 \rightarrow 3\text{Br}^- + \text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2$$
 ein Strom 0.0313 A während 33 s erzeugt. Die Endpunktserkennung erfolgte jodometrisch (mit Stärke) über die Reaktion  $\text{Br}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{Br}^-$ . Gib den Phenolgehalt der Probe in ppm und in mol/L an.
69. Elektrolytisch aus überschüssigem KI generiertes  $\text{I}_2$  wurde für die Bestimmung von  $\text{H}_2\text{S}$  in 100 ml Abwasser verwendet. Die Titration erforderte einen Strom von 36,32 mA für 10,12 min. Die Reaktion erfolgte nach der Reaktionsgleichung  

$$\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S(s)} + 2\text{H}^+ + 2 \text{I}^-$$
 Wieviel ppm  $\text{H}_2\text{S}$  sind in der Probe enthalten?
70. Cadmium und Zink wurden aus 1,06g Probe gelöst und in ammoniakalischer Lösung an einer Quecksilber-Kathode abgeschieden. Bei einem Kathodenpotential von  $-0,95 \text{ V}$  (gegen SCE) wurde nur Cadmium elektrolytisch abgeschieden. Als der Stromfluß bei diesem Potential aufhörte, waren in einem mit der Zelle in Serie geschaltetem Wasserstoff/Sauerstoff-Coulometer 44,6 ml  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  bei einer Temperatur von  $21^\circ\text{C}$  und einem Druck von 773 mm Hg (=Torr) gebildet worden. Das Potential wurde daraufhin auf  $-1,3 \text{ V}$  gesetzt und Zink reduziert. Nach Beendigung der Elektrolyse wurden noch zusätzlich 31,3 ml Gas unter den gleichen Bedingungen wie oben entwickelt. Berechne den Prozentgehalt an Cadmium und Zink im Erz.
71. 0,1516 g einer organischen Säure wurde mit coulometrisch erzeugtem  $\text{OH}^-$  neutralisiert. Die Titration verbrauchte einen Strom von 0,401 A während 5 min und 24 s. Berechne das Äquivalentgewicht der Säure.

### ***Voltammetrie / Amperometrie (Mikroelektrolysemethoden)***

72. Erkläre das Messprinzip der Voltammetrie, Gib die wichtigsten E/t Diagramme und resultierende i/E - Kurven (= Voltammogramme) an.
73. Welche Vorgänge an der Elektrode bzw. in der Lösung sind für die resultierenden i/E-Kurven ausschlaggebend, welche Gesetzmäßigkeiten liegen zugrunde (s auch Frage 42).

74. Was wäre prinzipiell die niedrigste Spannung die man anlegen muss, damit Elektrolyse erfolgen kann und Strom fließt? Welche Ursachen gibt es dafür, dass die Elektrolyse meistens erst bei etwas höherer Spannung erfolgt?
75. Welche 3 Kurvenformen sind bei der linear-sweep Voltammetrie möglich und welche Faktoren sind jeweils für die Kurvenform ausschlaggebend?
76. Unter welchen **experimentellen** Bedingungen erhält man eine sogenannte "steady-state" Kurve?
77. Welcher Zusammenhang besteht zwischen resultierendem **Grenzstrom und der Konzentration** der elektroaktiven Spezies (**steady –state Kurve**)? (Das Gleiche gilt übrigens für die DC-Polarographie! Ilkovic Gleichung ist nur ein Sonderfall für die Verwendung der Hg-Elektrode) s.a 83
78. Welcher Zusammenhang besteht zwischen dem Normalpotential und dem  $E_{1/2}$  einer voltammetrischen "steady-state" Kurve. Woraus resultieren Unterschiede? (Das Gleiche gilt übrigens für die DC-Polarographie!)
79. Welche Ursachen gibt es für das Auftreten eines Grenzstroms? Wie erreicht man im Fall von Polarographie die Einstellung eines diffusionskontrollierten Grenzstroms? Welche Rolle spielt der Leitelektrolyt bei voltammetrischen Methoden (Polarographie)?
80. Warum muss bei den mikroelektrolytischen Methoden grundsätzlich zwischen Lösungskonzentration ( $C_O^*$  bzw.  $C_R^*$ ) und Konzentration an der Elektrodenoberfläche ( $C_O$  bzw.  $C_R$ ) unterschieden werden?
81. Welche Arten von Mikroelektroden werden bei der Voltammetrie verwendet? Welche Kriterien sind bei der Wahl der Arbeitselektrode zu berücksichtigen?
82. Welches Gesetz beschreibt die Diffusion der elektroaktiven Substanz zur Elektrode? Wie kann es mathematisch vereinfacht werden?
83. Welche Beziehung ergibt sich zwischen dem Grenzstrom und der Lösungskonzentration der elektroaktiven Spezies (steady-state Fall und DC-Polarographie)?
84. Erkläre das Prinzip der DC-Polarographie.(Arbeitselektrode, E-t Kurve, Koordination mit Tropfen, i/E- Kurve, wichtigsten Messparameter)
85. Was sind die Vor- und Nachteile der Hg-Elektrode im Vergleich zur Pt oder C oder Au-Mikro-Arbeitselektrode?
86. Welche Information liefert die Ilkovic-Gleichung?
87. Welcher Zusammenhang besteht zwischen Strom und Spannung im DC Polarogramm (Gleichung). Worauf basiert die quantitative Auswertung?
88. Welche Ursachen gibt es für das Auftreten eines Reststroms im Polarogramm des reinen Leitelektrolyten?
89. Erkläre das Prinzip der DP-Polarographie (E-t, resultierendes Voltammogramm, Parameter für Identifizierung und Quantifizierung des Analyten). Welche Vorteile hat diese Methode gegenüber der klassischen DC-Polarographie?

90. 100 ml einer  $\text{FeSO}_4$ -Lösung unbekannter Konzentration wird mit Polarographie gemessen und eine Stufenhöhe  $h_1$  von 2.5 cm erhalten (entspricht Stromhöhe!). Nun wird 1 ml einer Lösung zugegeben, die 10 mg  $\text{FeSO}_4$  enthält. Die erneute Messung zeigt eine Stufenhöhe  $h_2$  von 3.6 cm. Berechne die Konzentration der ursprünglichen Lösung.
91. Erkläre das Prinzip der Amperometrie. Welche Möglichkeiten der Messanordnung und Wahl der Spannung gibt es?
92. Wozu wird die Amperometrie verwendet?
93. Was versteht man unter "Dead-Stop" Verfahren?
94. Zeichne den amperometrischen Kurvenverlauf für die Titration, bei der das Reagens nicht zum Stromfluß beiträgt und das zu bestimmende Ion gefällt wird.
95. Zeichne den Kurvenverlauf, wenn Reagens und zu bestimmendes Ion zum Stromfluß beitragen.
96. Erkläre das Prinzip der Karl-Fischer Titration (verwendete Reagenzien mit Reaktionsgleichung). Wozu wird sie verwendet.
97. Zeichne den Kurvenverlauf für beide Verfahren der amperometrische Endpunktsanzeige bei der Karl-Fischer Titration, wenn das Reagens bei der eingestellten Spannung reduziert bzw oxidiert wird.

## KONDUKTOMETRIE

98. Erkläre das Prinzip einer Leitfähigkeitsmessung mit Hilfe der Wheatstone'schen Brückenschaltung? Was muss bei der Spannung berücksichtigt werden?
99. Wie ist die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  (=Kappa) definiert? Von welchen Faktoren hängt sie ab? Wie hängt sie mit der Ionenbeweglichkeit zusammen?
100. Was versteht man unter Ionenbeweglichkeit, molarer Leitfähigkeit  $\Lambda_m$  (sprich Lamda) und Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda_{eq}$ ?
101. Wie ändern sich  $\kappa$  und  $\Lambda_{eq}$  mit abnehmender Konzentration starker Elektrolyte? (Quadratwurzelgesetz von Kohlrausch)
102. Welche Erklärung gibt es für die hohen Grenzäquivalentleitfähigkeiten von  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$ ?
103. Skizziere den Kurvenverlauf für eine konduktometrische Fällungstitration von 0,01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit 1 M  $\text{BaCl}_2$ . Berechne die Leitfähigkeit für den Beginn, bei halbem quantitativem Umsatz, am Äquivalenzpunkt und nach dem Äquivalenzpunkt. ( $\lambda_\infty$ -Werte siehe Tabelle im Skriptum). **ACHTUNG:** Konzentrationen müssen unbedingt von mol / L in **mol / cm<sup>3</sup>** umgerechnet werden, sonst hat man keine kohärenten Einheiten!
104. Skizziere und erkläre den Kurvenverlauf für eine konduktometrische Titration von 20 mL eines Gemisches einer starken (0,1 M) und einer schwachen Säure (0,05 M) mit 0,1 M NaOH. Bei welchen Volumina liegen die zugehörigen Äquivalenzpunkte?