

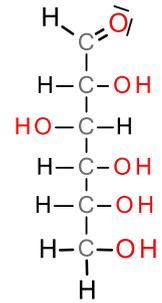
3.3. Fragen zur chemischen Thermodynamik

Wärmekapazität und Energiediagramm (34)

Im menschlichen Körper wird die mit der Nahrung aufgenommene Glucose $C_6H_{12}O_6$ in wässriger Lösung mit dem eingeatmeten Luftsauerstoff O_2 zu Wasser H_2O und Kohlenstoffdioxid CO_2 umgesetzt.

Die Standardbildungsenthalpie der Glucose in wässriger Lösung ist $\Delta_f H_m^0(C_6H_{12}O_6(aq)) = -1268 \text{ kJ/mol}$.

Die Standardbildungsenthalpie von CO_2 in wässriger Lösung ist $\Delta_f H_m^0(CO_2(aq)) = -413 \text{ kJ/mol}$.



D-Glucose

- Bestimmen Sie die Oxidationszahlen aller Atome. Verwenden Sie bei der Glucose die gegebene Strukturformel, um jedem C-Atom eine passende Oxidationszahl zuzuordnen. (4)
- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung sowie die Teilgleichungen für Oxidation und Reduktion. (4)
- Berechnen Sie die molare Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H_m^0$. (2)
- Wieviel Gramm Wasser, wieviel Liter (Normalbedingungen) gelöstes Kohlenstoffdioxid und welche Wärmemenge Q werden bei der Verbrennung von 10 g Glucose freigesetzt? (4)
- Um wieviel Grad erwärmen sich 5 Liter Blut infolge der Umsetzung von 10 g Glucose? Die Wärmekapazität von Blut kann mit $c = 4,18 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ und die Dichte mit $\rho = 1 \text{ g/ml}$ angesetzt werden. (2)
- Zeichnen Sie ein beschriftetes Energiediagramm für diese Reaktion (2)
- Reine Glucose oxidiert in wässriger Lösung nur unmerklich langsam. In Anwesenheit von Enzymen im Cytoplasma und in den Mitochondrien verläuft die Umsetzung aber in Sekundenschnelle, wie man beim „Zuckerschok“ nach dem Genuss von Schokolade feststellt. Erklären Sie diese Beobachtung auf Teilchenebene. (2)
- Stellen Sie die Reaktion in Anwesenheit der Enzyme auch im Energiediagramm aus Teil f) dar. (2)
- Erläutern Sie den Einfluss der Enzyme auf Ausbeute und Reaktionsgeschwindigkeit. (2)
- Formulieren Sie das Massenwirkungsgesetz für diese Reaktion. (2)
- Erläutern Sie die Änderung der Ausbeute und der Reaktionsgeschwindigkeit bei Überhitzung. (4)
- Erläutern Sie die Wirkung eines erhöhten CO_2 -Gehaltes im Blut beim Tauchen auf die Zellatmung. (4)

Lösungen

a) Oxidationszahlen: siehe Strukturformeln rechts und Reaktionsgleichung unten (4)

b) $C^{\pm 0}_6 H^{\pm 1}_{12} O^{\pm 2}_6 + 6 O^{\pm 0}_2 \rightarrow 6 C^{+IV} O^{\pm 2}_2 + 6 H^{\pm 1}_2 O^{\pm 1}$ (2)

Ox: $C^{\pm 0}_6 \rightarrow 6 C^{+IV} + 24 e^-$ (1)

Red: $6 O^{\pm 0}_2 + 24 e^- \rightarrow 12 O^{\pm 2}$ (1)

c) $\Delta_R H_m^0 = 6 \cdot \Delta_f H_m^0(CO_2(aq)) + 6 \cdot \Delta_f H_m^0(H_2O(l)) - \Delta_f H_m^0(C_6H_{12}O_6(aq))$ (1)
 $= 6 \cdot (-413 \text{ kJ/mol}) + 6 \cdot (-286 \text{ kJ/mol}) - (-1268 \text{ kJ/mol})$ (1)
 $= -2926 \text{ kJ/mol}$

d) $1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6 + 6 \text{ mol } O_2 \rightarrow 6 \text{ mol } CO_2 + 6 \text{ mol } H_2O$ mit $\Delta H = -2926 \text{ kJ/mol}$

$180 \text{ g } C_6H_{12}O_6 + 134,4 \text{ l } O_2 \rightarrow 134,4 \text{ l } CO_2 + 108 \text{ g } H_2O$ mit $\Delta H = -2926 \text{ kJ/mol}$

$10 \text{ g } C_6H_{12}O_6 + \underline{7,51 O_2} \rightarrow \underline{7,51 CO_2} + \underline{6 \text{ g } H_2O}$ mit $\underline{\Delta H = -163 \text{ kJ}}$ (4)

e) $\Rightarrow Q = +163 \text{ kJ}$ und $\Delta T = \frac{Q}{c \cdot m} = \frac{163 \text{ kJ} \cdot \text{kg} \cdot \text{K}}{4,18 \text{ kJ} \cdot 5 \text{ kg}} \approx 7,8 \text{ K}$

$\Rightarrow 5 \text{ Liter Blut können durch die Umsetzung von 10 g Traubenzucker also um } 7,8 \text{ Grad erwärmt werden.}$ (2)

f) Beschriftetes Energiediagramm (2)

g) Die Enzyme lockern die Bindungen sowohl der Edukte als auch der Produkte und setzen dadurch die Aktivierungsenergie herab. (2)

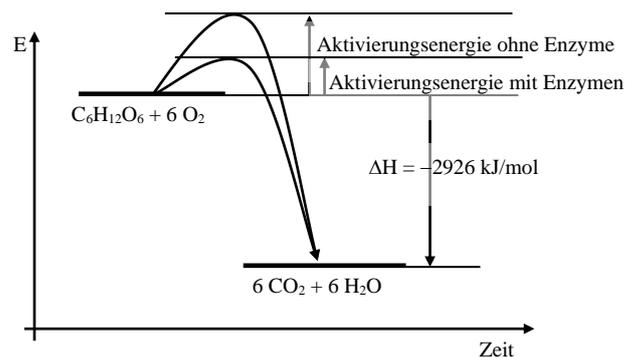
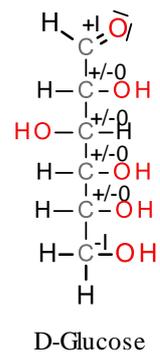
h) Siehe Energiediagramm (2)

i) Da die Reaktionsgeschwindigkeiten in beide Richtungen gleichermaßen erhöht wird, ändert sich die Ausbeute bzw. das Gleichgewicht nicht. (2)

j) $K = \frac{c^6(CO_2) \cdot c^6(H_2O)}{c^6(O_2) \cdot c(C_6O_6H_{12})}$ (2)

k) Bei Wärmezufuhr wird die endotherme Rückreaktion stärker beschleunigt als die exotherme Hinreaktion, weil in diese Reaktionsrichtung die zugeführte Wärme aufgenommen werden kann. (4)

l) Bei Zufuhr von CO_2 wird die Rückreaktion beschleunigt, weil in diese Reaktionsrichtung das zugeführte Produkt CO_2 abgebaut werden kann. (4)



Neutralisationsenthalpie (6)

In einem Praktikumsversuch soll die molare Standardneutralisationsenthalpie Δ_{NH}^0 der Reaktion von Salzsäure mit Natronlauge bestimmt werden.

Zu 100 mL Natronlauge mit der Konzentration $c = 1 \text{ mol/L}$ werden in einem Kalorimeter 100 mL Salzsäure gleicher Konzentration und gleicher Temperatur gegeben. Die ermittelte Temperaturänderung $\Delta\theta$ beträgt 5,2 K.

Die Wärmekapazität des Kalorimeters beträgt $C_{\text{Kal}} = 215,9 \text{ J/K}$. Die spezifische Wärmekapazität und die Dichte verdünnter Lösungen können mit denen von Wasser gleichgesetzt werden ($c_w = 4,18 \text{ J/g}\cdot\text{K}$).

- Skizzieren und beschriften Sie eine geeignete Versuchsanordnung. (2)
- Berechnen Sie die molare Standardneutralisationsenthalpie Δ_{NH}^0 . (2)
- In einem weiteren Praktikumsversuch soll unter gleichen Bedingungen die molare Standardneutralisationsenthalpie Δ_{NH}^0 der Reaktion von Salpetersäure mit Kalilauge bestimmt werden. Erklären Sie den zu erwartenden Wert. (2)

Lösung

- Beschriftete Skizze mit Kalorimeter, Thermometer, Rührer. (2)
- $-Q = c \cdot m(\text{Salzsäure}) \cdot \Delta\theta + c \cdot m(\text{Natronlauge}) \cdot \Delta\theta + C_{\text{Kal}} \cdot \Delta\theta$
 $= -4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 100 \text{ g} \cdot 5,2 \text{ K} + -4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 100 \text{ g} \cdot 5,2 \text{ K} + 215,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 5,2 \text{ K}$
 $= -5,74 \text{ kJ}$
 $\Rightarrow \Delta_{\text{NH}}^0 = Q/n = -54,7 \text{ kJ/mol}$ (2)
- Es wird der gleiche Energiebetrag ermittelt, da auch bei dieser Neutralisationsreaktion der energiebestimmende Schritt die Bildung von Wassermolekülen aus Protonen und Hydroxid-Ionen ist. (2)

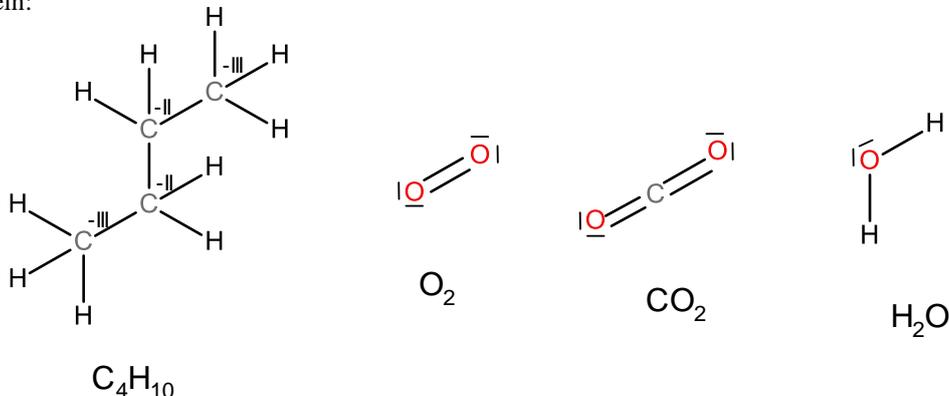
Verbrennung von Butan (28)

Butangas reagiert in einem Feuerzeug mit Luftsauerstoff zu Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf.

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung mit Oxidationszahlen. (6)
- Zeichnen Sie die Strukturformeln aller Edukte und Produkte. (6)
- Formulieren Sie die Teilreaktionen für Oxidation und Reduktion. (4)
- Bestimmen Sie die molare Standardreaktionsenthalpie ΔH^0 . (3)
- Formulieren Sie das Massenwirkungsgesetz. (3)
- Begründen Sie auf Teilchenebene, auf welche Seite sich das Gleichgewicht bei Druckerhöhung verschiebt. (3)
- Begründen Sie auf Teilchenebene, auf welche Seite sich das Gleichgewicht bei Temperaturerhöhung verschiebt. (3)

Lösungen (28)

- $\text{C}^{-\text{III}/-\text{II}}_4\text{H}^{+\text{I}}_{10}(\text{g}) + 6,5 \text{ O}^{\pm 0}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{ C}^{+\text{IV}}\text{O}^{-\text{II}}_2(\text{g}) + 5 \text{ H}^{+\text{I}}_2\text{O}^{-\text{II}}(\text{g})$ (6)
- Strukturformeln: (6)



- Ox: $2 \text{ C}^{-\text{III}} + 2 \text{ C}^{-\text{II}} \rightarrow 4 \text{ C}^{+\text{IV}} + 26 \text{ e}^-$ und Red: $6,5 \text{ O}^{\pm 0}_2 + 26 \text{ e}^- \rightarrow 13 \text{ O}^{-\text{II}}$ (4)
- $\Delta H^0 = [4 \cdot (-395) + 5 \cdot (-242)] \text{ kJ/Mol} - [-126 + 0] \text{ kJ/Mol} = -2520 \text{ kJ/Mol}$ (3)
- $K = \frac{[\text{CO}_2]^4 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^5}{[\text{C}_4\text{H}_{10}] \cdot [\text{O}_2]^{6,5}}$ (3)
- Druckerhöhung begünstigt die **Rückreaktion**, da die Edukte mit 7,5 Mol gasförmigen Molekülen weniger Volumen beanspruchen als die Produkte mit 9 Mol gasförmigen Molekülen. (3)
- Temperaturerhöhung begünstigt die endotherme **Rückreaktion**, da in diese Richtung Energie abgeführt wird. (3)

Radikalische Substitution und elektrophile Addition (22)

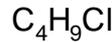
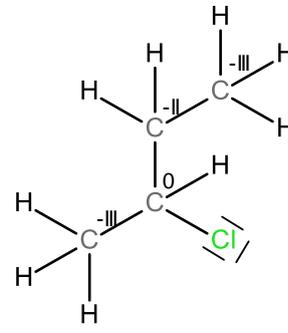
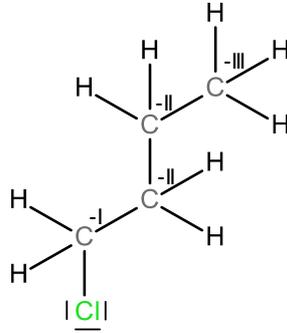
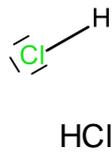
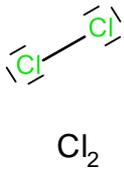
Butangas reagiert unter Lichteinfluss mit Chlorgas zu 1-Chlorbutan und Chlorwasserstoff.

- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung mit Strukturformeln. (6)
- b) Beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion und geben Sie den Reaktionstyp an. (6)
- c) Beschreiben und benennen Sie ein drittes mögliches Reaktionsprodukt. (2)
- d) Berechnen Sie die Masse des aus einem Liter Butangas unter Normalbedingungen gebildeten Chlorbutans. (4)
- e) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung und benennen Sie den Reaktionstyp sowie das Endprodukt, wenn Butan durch But-1-en ersetzt wird. (4)

Lösungen (22)

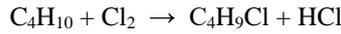
a) $C_4H_{10} + Cl_2 \rightleftharpoons C_4H_9Cl + HCl$ (2)

Strukturformeln: (4)

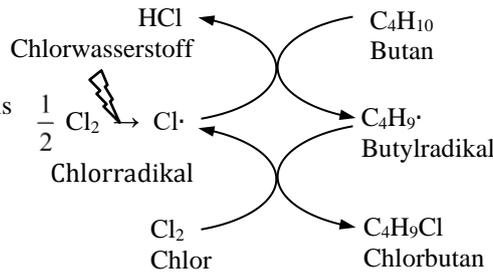


- b) Radikalische Substitution: (6)

Kettenreaktion:



Start: Spaltung eines Chlormoleküls in zwei Chlorradikale durch UV



Ende: Nach vollständigem Abbau der Edukte reagieren die verbleibenden Radikale miteinander $R\cdot + \cdot R \rightarrow R-R$

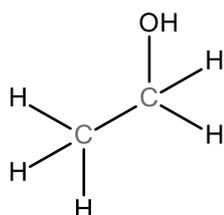
- c) 2-Chlorbutan (Strukturformel siehe Aufgabe 1) (2)
- d) $24 \text{ l } C_4H_{10} + 24 \text{ l } Cl_2 \rightarrow 92,5 \text{ g } C_4H_9Cl + 24 \text{ l } HCl \Leftrightarrow 1 \text{ l } C_4H_{10} + 1 \text{ l } Cl_2 \rightarrow \underline{3,85 \text{ g } C_4H_9Cl} + 1 \text{ l } HCl$ (4)
- e) Elektrophile Addition: $C_4H_8 + Cl_2 \rightarrow C_4H_8Cl_2$ (1,2-Dichlorbutan) (4)

Essigsäuresynthese (15)

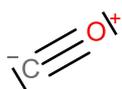
Essigsäure (Ethansäure) gehört zu den Chemikalien, die sowohl im Haushalt als auch in der Technik und im Labor eine große Bedeutung haben. Während die im Speiseessig enthaltene Essigsäure durch Oxidation von Ethanol mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Enzymen gewonnen wird, erfolgt die Herstellung von Essigsäure für die Verwendung im industriellen Bereich z.B. durch katalytische Hochdrucksynthese aus Methanol und Kohlenstoffmonooxid bei Temperaturen im Bereich von 130°C bis 250°C.

- Formulieren Sie für beide Verfahren jeweils eine Reaktionsgleichung mit Oxidationszahlen und formulieren Sie jeweils die Einzelgleichungen für die Oxidation und die Reduktion. (9)
- Berechnen Sie die molaren Standardreaktionsenthalpien für beide Reaktionswege (2)
- Die Bildung der Ethansäure aus Methanol und Kohlenstoffmonooxid erfolgt in einer Gleichgewichtsreaktion. Formulieren Sie für dieses Gleichgewicht das Massenwirkungsgesetz und begründen Sie die genannten Reaktionsbedingungen für die Essigsäuresynthese. (6)

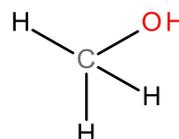
Strukturformeln:



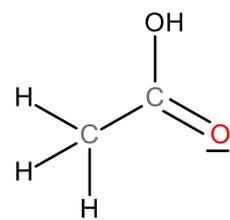
Ethanol



Kohlenstoffsauerstoff
("Kohlenmonoxid")



Methanol



Ethansäure

Lösung

- $$\text{CH}_3\text{C}^{-\text{I}}\text{H}_2\text{OH} (\text{l}) + \text{O}^{0}\text{}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{C}^{+\text{III}}\text{OO}^{-\text{II}}\text{H} (\text{l}) + \text{H}_2\text{O}^{-\text{II}*} (\text{l}) \quad (2)$$

$$\text{Ox: C}^{-\text{I}} \rightarrow \text{C}^{+\text{III}} + 4 \text{e}^- \quad (0,5)$$

$$\text{Red: O}^{0}\text{}_2 + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{O}^{-\text{II}} \quad (0,5)$$

$$\text{C}^{-\text{II}}\text{H}_3\text{OH} (\text{g}) + \text{C}^{+\text{II}}\text{O} (\text{g}) \rightarrow \text{C}^{-\text{III}}\text{H}_3\text{C}^{+\text{III}}\text{OOH} (\text{g}) \quad (2)$$

$$\text{Ox: C}^{-\text{II}} \rightarrow \text{C}^{+\text{III}} + \text{e}^- \quad (0,5)$$

$$\text{Red: C}^{-\text{II}} + \text{e}^- \rightarrow \text{C}^{-\text{III}} \quad (0,5)$$

$$\text{b) Enzymatische Oxidation von Ethanol: } \Delta H^0 = -489 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + (-286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) - [-278 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}] = -497 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (1)$$

$$\text{Katalytische Hochdrucksynthese } \Delta H^0 = -435 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - [-201 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 111 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}] = -123 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (1)$$

$$\text{c) } K_c = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CO}) \cdot c(\text{CH}_3\text{OH})} \quad (1)$$

Da das Produkt nur die Hälfte des Volumens der Edukte beansprucht, begünstigt eine Druckerhöhung die Hinreaktion. (2)

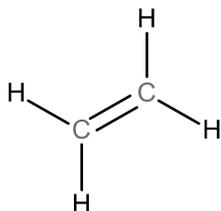
Da die Reaktion exotherm ist, wird Energie freigesetzt. Die Energiezufuhr durch Erwärmung begünstigt die Rückreaktion stärker als die Hinreaktion und verringert die Ausbeute. Sie beschleunigt aber die Einstellung des Gleichgewichts, so dass mehr Ansätze pro Tag durchgeführt werden können. Dadurch steigt die Tagesausbeute, obwohl die Ausbeute eines einzelnen Absatzes sinkt! (2)

Der Katalysator beschleunigt nur die Einstellung des Gleichgewichts (1)

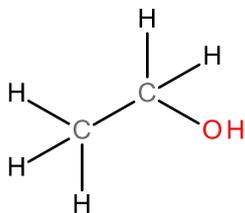
Ethansynthese (15)

In der Leber bildet sich das Nervengift Ethanal CH_3CHO bei der enzymatischen Oxidation von Ethanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ durch Luftsauerstoff O_2 . Als Nebenprodukt wird bei dieser Reaktion Wasser gebildet. Beim industriellen Wacker-Hoechst-Verfahren dagegen erhält man das für eine Vielzahl von industriellen Synthesen benötigte Ethanal durch katalytische Oxidation von aus Erdöl gewonnenem Ethen C_2H_4 ebenfalls durch Luftsauerstoff. Die industrielle Reaktion wird am Katalysator Palladiumchlorid PdCl_2 in einem Reaktor bei Temperaturen von etwa 130 °C und Drücken von 3 bis 4 bar durchgeführt. Um unterhalb der Explosionsgrenze zu bleiben, wird mit einem Überschuss an Ethen gearbeitet, dadurch sinkt die Ausbeute auf etwa 35 %. Nicht umgesetztes Ethen kann jedoch erneut in den Reaktor geführt werden.

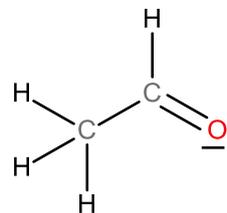
Strukturformeln:



Ethen



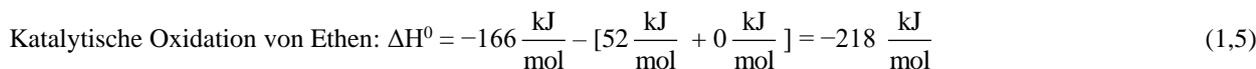
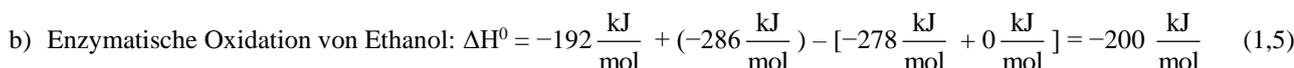
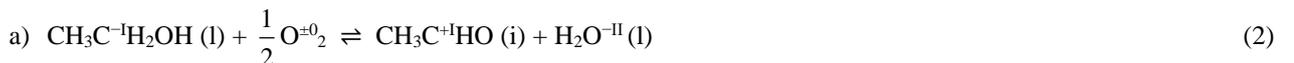
Ethanol



Ethanal

- Formulieren Sie für beide Reaktionen jeweils eine Reaktionsgleichung mit Oxidationszahlen und formulieren Sie jeweils die Einzelgleichungen für die Oxidation und die Reduktion. (6)
- Berechnen Sie die molaren Standardreaktionsenthalpien für beide Reaktionen (3)
- Die Bildung von Ethanal aus Ethen und Sauerstoff erfolgt in einer Gleichgewichtsreaktion. Formulieren Sie für dieses Gleichgewicht das Massenwirkungsgesetz und begründen Sie die genannten Reaktionsbedingungen für die Ethansynthese. (6)

Lösung



$$\text{c) } K_c = \frac{c(\text{CH}_3\text{CHO})}{\sqrt{c(\text{O}_2)} \cdot c(\text{C}_2\text{H}_4)} \quad (1)$$

Da das Produkt nur die Hälfte des Volumens der Edukte beansprucht, begünstigt eine Druckerhöhung die Hinreaktion. (2)

Da die Reaktion exotherm ist, wird Energie freigesetzt. Die Energiezufuhr durch Erwärmung begünstigt die Rückreaktion stärker als die Hinreaktion und verringert die Ausbeute. Sie beschleunigt aber die Einstellung des Gleichgewichts, so dass mehr Ansätze pro Tag durchgeführt werden können. Dadurch steigt die Tagesausbeute, obwohl die Ausbeute eines einzelnen Ansatzes sinkt! (2)

Der Katalysator beschleunigt nur die Einstellung des Gleichgewichts (1)

Der Überschuss an Ethen bedeutet eine Verminderung des Sauerstoffanteils und damit einen Ausbeuteverlust. (1)

Photosynthese (11)

Bei der Photosynthese reagieren über Blätter und Wurzeln aufgenommenes Kohlendioxid CO_2 und Wasser H_2O zunächst zu Traubenzucker (Glucose) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ und Sauerstoff O_2 . Der Sauerstoff wird an die Umgebung abgegeben, während der Traubenzucker zu Cellulose, dem Baustoff der Pflanzen, weiterverarbeitet wird. Für jedes mol Traubenzucker muss eine Energie von 2826 kJ in Form von Sonnenlicht zugeführt werden.

- Formuliere die Reaktionsgleichung. (2)
- Zeichne das entsprechende Energiediagramm und beschrifte es. (2)
- Berechne die Energie, die die Pflanze für die Herstellung von 1 g Glucose aufnehmen muß. Um wieviel Grad erwärmt sich die benachbarte Pfütze (535 ml Inhalt), wenn sie die gleiche Energiemenge aus dem Sonnenlicht aufnimmt?. Die spezifische Wärmekapazität von Wasser ist $c = 4,18 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. (3)
- Nimmt die Entropie bei der Photosynthese zu oder nimmt sie ab? Begründe Deine Einschätzung. (2)
- Wie verändert sich ΔG bei dieser Reaktion, wenn sich die Umgebungstemperatur im Sommer erhöht? Wird die Photosynthese erleichtert oder erschwert, wenn sich die Temperatur erhöht? Begründe Deine Einschätzung anhand der Gibbs-Helmholtz-Gleichung. (2)

Lösung

Redoxreaktion: $6 \text{C}^{\text{IV}}\text{O}^{\text{-II}}_2 + 6 \text{H}^{\text{I}}_2\text{O}^{\text{-II}} \rightarrow \text{C}^{\pm 0}_6\text{H}^{\text{I}}_{12}\text{O}^{\text{-II}}_6 + 6 \text{O}^{\pm 0}_2$ mit $\Delta H = +2826 \text{ kJ/mol}$

Oxidationsvorgang: $12 \text{O}^{\text{-II}} \rightarrow 6 \text{O}^{\pm 0}_2 + 24 \text{e}^-$.

Reduktionsvorgang: $6 \text{C}^{\text{IV}} + 24\text{e}^- \rightarrow 6 \text{C}^{\pm 0}$

$6 \text{ mol CO}_2 + 6 \text{ mol H}_2\text{O} \rightarrow 1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{ mol O}_2$ mit $\Delta H = -2826 \text{ kJ/mol}$ | in g umrechnen

$134,4 \text{ l CO}_2 + 108 \text{ g H}_2\text{O} \rightarrow 180 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 134,4 \text{ l O}_2$ mit $\Delta H = -2826 \text{ kJ/mol}$ | : 180

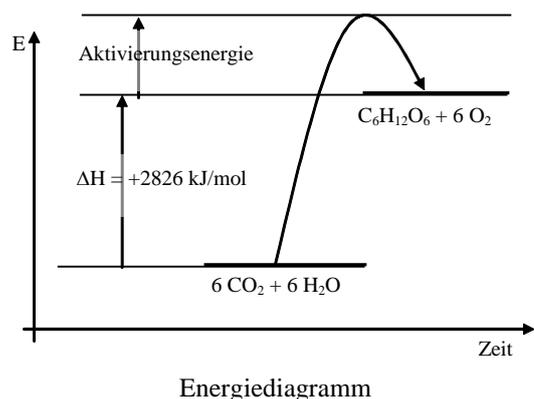
$0,71 \text{ l CO}_2 + 0,6 \text{ g H}_2\text{O} \rightarrow 1 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 0,71 \text{ l O}_2$ mit $\Delta H = -15,7 \text{ kJ}$

$$\Rightarrow W = 15,7 \text{ kJ und } \Delta T = \frac{W}{c \cdot m} = \frac{15,7 \text{ kJ} \cdot \text{kg} \cdot \text{K}}{4,18 \text{ kJ} \cdot 0,535 \text{ kg}} = 7,0 \text{ K}$$

\Rightarrow Die Pfütze erwärmt sich durch die Zufuhr von 15,7 kJ also um 7 Grad.

Die Zahl der in gasförmigen Zustand vorliegenden Teilchen ist auf beiden Seiten gleich: links 6 mol CO_2 und rechts 6 mol O_2 . Zusätzlich treten aber auf der linken Seite 6 mol H_2O (flüssig) auf, während rechts nur noch 1 mol Glucose (fest oder gelöst) entsteht. Die Entropie nimmt daher ab: $\Delta S < 0$.

In der Gibbs-Helmholtz-Gleichung $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ sind $\Delta H > 0$ und $\Delta S < 0$. Damit ist die Reaktion bei allen Temperaturen endergonisch und läuft nur unter Zwang (Zufuhr von Sonnenlicht). Steigt T an, so erhöht sich auch ΔG bzw. verschiebt sich auf dem Zahlenstrahl nach rechts zu „positiveren“ Werten hin. Die Triebkraft der Rückreaktion bzw. der Widerstand gegen die Hinreaktion wird daher größer: die Photosynthese wird erschwert. (An heißen Tagen scheint dafür auch die Sonne stärker!)



Volumenarbeit und Reaktionsenthalpie

- Berechne die Volumenarbeit, die bei der Verbrennung von jeweils 1 mol Methan durch Expansion gegen den Außendruck von 1,013 bar gewonnen werden kann, wenn die Edukte bei 300 K in den Verbrennungsraum gelangen und die Produkte bei 1000 K ausgestoßen werden. Beachte die Aggregatzustände der Edukte und Produkte bei den angegebenen Temperaturen.
- 10 g Hexan wurden in einem offenen Kalorimeter mit 5 Litern Wasser ($c = 4,18 \text{ J/g}\cdot\text{K}$) verbrannt. Berechne die molare Reaktionsenthalpie ΔH mit Hilfe der gemessenen Temperaturänderung $\Delta T = 24 \text{ K}$.
- Berechne die molare Reaktionsenergie ΔU und den mechanischen Wirkungsgrad $\eta = W/\Delta U$ mit Hilfe der Werte aus Teil a).
- Die tatsächlichen Wirkungsgrade von Verbrennungsmotoren liegen in Bereichen von 20 – 40%. Warum sind sie viel größer als die hier berechneten Werte?

Lösung

a) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \Rightarrow W_{\text{Vol}} = p \cdot \Delta V = 101\,300 \text{ Nm}^{-2} \cdot (0,246 \text{ m}^3 - 0,074 \text{ m}^3) = 17,4 \text{ kJ/mol}$

b) $\Delta T = 24,0 \text{ K} \Rightarrow Q = -502,4 \text{ kJ/10g} \Rightarrow \Delta H = -804 \text{ kJ/mol}$

c) $\Rightarrow \Delta U = 821,4 \text{ kJ/mol}$ und $\eta = 2,1 \%$

d) In Wirklichkeit wirkt auf den Kolben nicht nur der Luftdruck, sondern vor allem der viel größere Widerstand der Pleuellwelle. Die hier berechneten Werte sind die **Leerlaufwerte**; unter Last ist der Gegendruck p und damit die geleistete Volumenarbeit um ein Vielfaches erhöht.

Volumenarbeit und Reaktionsenthalpie

- Berechne die Volumenarbeit, die bei der Verbrennung von jeweils 1 mol Ethanol durch Expansion gegen den Außendruck von 1,013 bar gewonnen werden kann, wenn die Edukte bei 300 K in den Verbrennungsraum gelangen und die Produkte bei 1000 K ausgestoßen werden. Beachte die Aggregatzustände der Edukte und Produkte bei den angegebenen Temperaturen.
- 10 g Hexan wurden in einem offenen Kalorimeter mit 5 Litern Wasser ($c = 4,18 \text{ J/g}\cdot\text{K}$) verbrannt. Berechne die molare Reaktionsenthalpie ΔH mit Hilfe der gemessenen Temperaturänderung $\Delta T = 12,9 \text{ K}$.
- Berechne die molare Reaktionsenergie ΔU und den mechanischen Wirkungsgrad $\eta = W/\Delta U$ mit Hilfe der Werte aus Teil a).
- Die tatsächlichen Wirkungsgrade von Verbrennungsmotoren liegen in Bereichen von 20 – 40%. Warum sind sie viel größer als die hier berechneten Werte?

Lösung

- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 $\Rightarrow W_{\text{vol}} = p \cdot \Delta V = 101\,300 \text{ Nm}^{-2} \cdot (0,410 \text{ m}^3 - 0,074 \text{ m}^3) = 34,1 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta T = 12,9 \text{ K} \Rightarrow Q = -269,1 \text{ kJ/10g} \Rightarrow$ mit $\Delta H = -1238 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta U = 1272,1 \text{ kJ/mol}$ und $\eta = 2,7 \%$
- In Wirklichkeit wirkt auf den Kolben nicht nur der Luftdruck, sondern vor allem der viel größere Widerstand der Kurbelwelle. Die hier berechneten Werte sind die **Leerlaufwerte**; unter Last ist der Gegendruck p und damit die geleistetete Volumenarbeit um ein Vielfaches erhöht.

Volumenarbeit und Reaktionsenthalpie

- Berechne die Volumenarbeit, die bei der Verbrennung von jeweils 1 mol Wasserstoff durch Expansion gegen den Außendruck von 1,013 bar gewonnen werden kann, wenn die Edukte bei 300 K in den Verbrennungsraum gelangen und die Produkte bei 1000 K ausgestoßen werden. Beachte die Aggregatzustände der Edukte und Produkte bei den angegebenen Temperaturen.
- 10 g Hexan wurden in einem offenen Kalorimeter mit 5 Litern Wasser ($c = 4,18 \text{ J/g}\cdot\text{K}$) verbrannt. Berechne die molare Reaktionsenthalpie ΔH mit Hilfe der gemessenen Temperaturänderung $\Delta T = 57,9 \text{ K}$.
- Berechne die molare Reaktionsenergie ΔU und den mechanischen Wirkungsgrad $\eta = W/\Delta U$ mit Hilfe der Werte aus Teil a).
- Die tatsächlichen Wirkungsgrade von Verbrennungsmotoren liegen in Bereichen von 20 – 40%. Warum sind sie viel größer als die hier berechneten Werte?

Lösung

- $\text{H}_2(\text{g}) + 0,5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \Rightarrow W_{\text{vol}} = p \cdot \Delta V = 101\,300 \text{ Nm}^{-2} \cdot (0,082 \text{ m}^3 - 0,037 \text{ m}^3) = 4,6 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta T = 57,9 \text{ K} \Rightarrow Q = -1210,0 \text{ kJ/10g} \Rightarrow \Delta H = -242 \text{ kJ/mol}$
- $\Rightarrow \Delta U = 246,6 \text{ kJ/mol}$ und $\eta = 1,8 \%$
- In Wirklichkeit wirkt auf den Kolben nicht nur der Luftdruck, sondern vor allem der viel größere Widerstand der Kurbelwelle. Die hier berechneten Werte sind die **Leerlaufwerte**; unter Last ist der Gegendruck p und damit die geleistetete Volumenarbeit um ein Vielfaches erhöht.

MWG und freie Enthalpie der Essigsäuresynthese (8)

Essigsäure (Ethansäure) gehört zu den Chemikalien, die sowohl im Haushalt als auch in der Technik und im Labor eine große Bedeutung haben. Während die im Speiseessig enthaltene Essigsäure durch Oxidation von Ethanol mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Enzymen gewonnen wird, erfolgt die Herstellung von Essigsäure für die Verwendung im industriellen Bereich z.B. durch katalytische Hochdrucksynthese aus Methanol und Kohlenstoffmonoxid bei Temperaturen im Bereich von 130°C bis 250°C.

- Formulieren Sie für beide Verfahren jeweils eine Reaktionsgleichung und zeigen Sie, dass es sich dabei um Redox-Reaktionen handelt. (3)
- Berechnen Sie die molare Standardbildungsenthalpie und -entropie für die Bildung von Essigsäure aus Methanol und Kohlenstoffmonoxid. Begründen Sie das Vorzeichen der Entropieänderung. (3)
- Die Bildung der Ethansäure aus Methanol und Kohlenstoffmonoxid erfolgt in einer Gleichgewichtsreaktion. Formulieren Sie für dieses Gleichgewicht das Massenwirkungsgesetz und erläutern Sie die genannten Reaktionsbedingungen für die Essigsäuresynthese. (2)

Lösung

- $\text{CH}_3\text{C}^{-\text{I}}\text{H}_2\text{OH} + \text{O}^{+\text{0}}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}^{+\text{III}}\text{OOH} + \text{H}_2\text{O}^{-\text{II}}$ und $\text{C}^{-\text{II}}\text{H}_2\text{OH} + \text{C}^{+\text{II}}\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}^{+\text{III}}\text{OOH}$ (2)
 \Rightarrow Redoxreaktionen, da sich Oxidationszahlen ändern. (1)
- $\Delta H^0 = -121 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta S^0 = -155 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. (2)
Entropieabnahme, da Zahl der Teilchen im Gaszustand sinkt und die Ordnung im System steigt. (1)
- $K_c = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CO}) \cdot c(\text{CH}_3\text{OH})}$ (1)

Hoher Druck und möglichst niedrige Reaktionstemperatur begünstigen die Bildung von Essigsäure. Begründung mit LE CHATELIER oder mit dem Massenwirkungsgesetz. Der Katalysator beschleunigt die Gleichgewichtseinstellung. (1)

Energetik und Elektrochemie

Beim Verdauungs- bzw. Atmungsvorgang reagiert der mit der Nahrung aufgenommene Traubenzucker (Glucose) C₆H₁₂O₆ mit dem eingeatmeten Luftsauerstoff O₂ zu Kohlenstoffdioxid CO₂ und Wasser H₂O. Zur Bestimmung der molaren Standard-Reaktionsenthalpie werden 2 g Traubenzucker in einem mit 900 g Wasser gefüllten Kalorimeter verbrannt, wobei sich die Temperatur um 7,2 °C erhöht. Das Kalorimeter hat die Wärmekapazität C = 350 J·K⁻¹. Die spezifische Wärmekapazität von Wasser ist c = 4,19 J·K⁻¹·g⁻¹.

Teil 1 (5)

Formulieren Sie die Reaktionsgleichung und zeigen Sie anhand der Oxidationszahlen und Elektronenübergänge, dass es sich um eine Redoxreaktion handelt.

Teil 2 (10)

- a) Berechnen Sie die molare Standard-Reaktionsenthalpie ΔH⁰ aus den gemessenen Werten. (3)
- b) Beschreiben Sie, wie man die Wärmekapazität des Kalorimeters experimentell bestimmen kann. (3)
- c) Berechnen Sie die molare Standard-Reaktionsenthalpie ΔH⁰ für diese Reaktion aus der Tabelle. (2)
- d) Vergleichen Sie den gemessenen mit dem berechneten Wert für ΔH⁰ und beschreiben Sie die wesentliche Fehlerquelle eines Verbrennungskalorimeters (2)

Teil 3 (8)

- a) Geben Sie eine begründete Einschätzung über das Vorzeichen der Entropieänderung bei dieser Reaktion anhand der Reaktionsgleichung ab. (2)
- b) Berechnen Sie die molare Standard-Reaktionsentropie ΔS⁰ anhand der Tabelle. (2)
- c) Berechnen Sie die maximale elektrische bzw. mechanische Arbeit ΔG⁰, die der Körper bei 37°C aus 1 mol Glucose gewinnen kann. (2)
- d) Begründen Sie anhand der Temperaturabhängigkeit von ΔG, warum Vögel höhere Körpertemperaturen (meist über 40 °C) als Landtiere haben. (2)

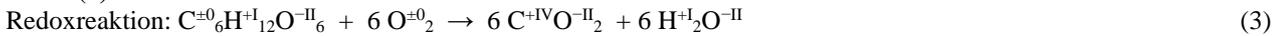
Teil 4 (7)

Die Zellatmung der Tiere findet ihre technische Entsprechung in der Brennstoffzelle. Sie läßt sich z.B. durch zwei von Wasserstoff bzw. Sauerstoff umspülte Platinelektroden realisieren, die in eine Kalilauge mit pH = 14 tauchen.

- a) Skizzieren Sie den Aufbau der Brennstoffzelle und formulieren Sie die Teilreaktionen an Anode und Kathode. (5)
- b) Berechnen Sie die Zellspannung anhand der Tabelle. (2)

Lösung

Teil 1 (5)



Teil 2 (10)

2 g Glucose liefern Q = (m·c + C)·ΔT = (900 g·4,19 J/g·K + 350 J/K)·7,2 K = 29,67 kJ (2)

⇒ 1 mol = 180 g Glucose liefern 90 · 29,67 kJ = 2670,3 kJ ⇒ ΔH⁰ = -2670,3 kJ/mol (1)

- a) Kalorimeter mit kaltem Wasser auf T_{Kvorher} temperieren. (0,5)

Heißes Wasser der Masse m und Temperatur T_{wvorher} einfüllen (0,5)

Warten, bis sich die Temperatur T_{Knachher} = T_{Wnachher} nicht mehr ändert (0,5)

vom Wasser abgegebene Wärme Q_w = m·c·(T_{Wnachher} - T_{wvorher}) (0,5)

vom Kalorimeter aufgenommene Wärme Q_K = C·(T_{Knachher} - T_{Kvorher}) (0,5)

Wegen Q_w = Q_K folgt C = m·c · $\frac{T_{Wnachher} - T_{wvorher}}{T_{Knachher} - T_{Kvorher}}$ (0,5)

- b) ΔH⁰ = 6·ΔH⁰_f(H₂O) + 6·ΔH⁰_f(CO₂) - 1·ΔH⁰_f(C₆H₁₂O₆) - 6·ΔH⁰_f(O₂) (1)

= (-6·286 - 6·395 + 1260)kJ/mol = -2826 kJ/mol (1)

- c) Das Verbrennungskalorimeter ist in der Regel ein offenes System, dem kalte Luft zugeführt wird und noch warme Verbrennungsgase entnommen werden. Ein gewisser Wärmeverlust ist daher praktisch kaum zu verhindern. (2)

Teil 3 (8)

- a) Aus einem fest vorliegenden Molekül Glucose werden 6 flüssig vorliegende Moleküle Wasser freigesetzt. Sowohl die Teilchenzahl als auch der Verteilungsgrad steigen, daher muss ΔS > 0 sein. (2)

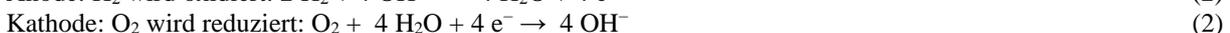
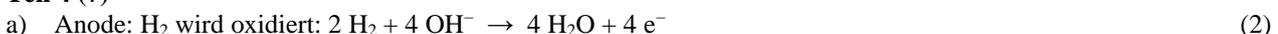
- b) ΔS⁰ = 6·S⁰_f(H₂O) + 6·S⁰_f(CO₂) - 1·S⁰_f(C₆H₁₂O₆) - 6·S⁰_f(O₂) (1)

= (6·70 + 6·214 - 289 - 6·205)J/mol·K = + 185 J/mol·K (1)

- c) ΔG = ΔH - T·ΔS = (-2826 - 310·0,185)kJ/mol = -2768,65 kJ/mol (2)

- d) Erhöht sich die Temperatur T in der Gibbs-Helmholtz-Gleichung ΔG = ΔH - T·ΔS, so nimmt ΔG ab bzw. verschiebt sich auf dem Zahlenstrahl nach links zu „negativeren“ Werten hin. Der Betrag |ΔG| wird daher größer. (2)

Teil 4 (7)



Skizze (1)

- b) U = U_H⁰(O₂|OH⁻) - U_H⁰(OH⁻|H₂) = 0,40 V - (-0,83) V = 1,23 V (2)

Energetik und Elektrochemie

Beim Verdauungs- bzw. Atmungsvorgang reagiert die mit der Nahrung aufgenommene Butansäure C_3H_7COOH mit dem eingeatmeten Luftsauerstoff O_2 zu Kohlenstoffdioxid CO_2 und Wasser H_2O . Zur Bestimmung der molaren Standard-Reaktionsenthalpie werden 2 g Butansäure in einem mit 1000 g Wasser gefüllten Kalorimeter verbrannt, wobei sich die Temperatur um $10,1\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Das Kalorimeter hat die Wärmekapazität $C = 380\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. Die spezifische Wärmekapazität von Wasser ist $c = 4,19\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$.

Teil 1 (5)

Formulieren Sie die Reaktionsgleichung und zeigen Sie anhand der (mittleren!) Oxidationszahlen und Elektronenübergänge, dass es sich um eine Redoxreaktion handelt.

Teil 2 (10)

- Berechnen Sie die molare Standard-Reaktionsenthalpie ΔH^0 aus den gemessenen Werten. (3)
- Beschreiben Sie, wie man die Wärmekapazität des Kalorimeters experimentell bestimmen kann. (3)
- Berechnen Sie die molare Standard-Reaktionsenthalpie ΔH^0 für diese Reaktion aus der Tabelle. (2)
- Vergleichen Sie den gemessenen mit dem berechneten Wert für ΔH^0 und beschreiben Sie die wesentliche Fehlerquelle eines Verbrennungskalorimeters (2)

Teil 3 (8)

- Geben Sie eine begründete Einschätzung über das Vorzeichen der Entropieänderung bei dieser Reaktion anhand der Reaktionsgleichung ab. (2)
- Berechnen Sie die molare Standard-Reaktionsentropie ΔS^0 anhand der Tabelle. (2)
- Berechnen Sie die maximale elektrische bzw. mechanische Arbeit ΔG^0 , die der Körper bei 37°C aus 1 mol Butansäure gewinnen kann. (2)
- Begründen Sie anhand der Temperaturabhängigkeit von ΔG , warum wechselwarme Fische ihr Nahrungsfett besser verwerten können als gleichwarme Meeressäuger (die es ohnehin für den Aufbau der Isolierschicht benötigen). (2)

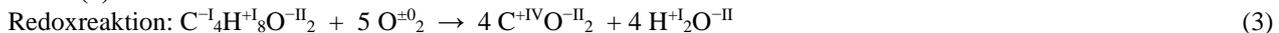
Teil 4 (7)

Die Zellatmung der Tiere findet ihre technische Entsprechung in der Brennstoffzelle. Sie lässt sich z.B. durch zwei von Wasserstoff bzw. Sauerstoff umspülte Platinelektroden realisieren, die in eine schwefelsaure Lösung mit $\text{pH} = 0$ tauchen.

- Skizzieren Sie den Aufbau der Brennstoffzelle und formulieren Sie die Teilreaktionen an Anode und Kathode. (5)
- Berechnen Sie die Zellspannung anhand der Tabelle. (2)

Lösung

Teil 1 (5)



Teil 2 (10)

$$\text{a) } 2\text{ g Butansäure liefern } Q = (m \cdot c + C) \cdot \Delta T = (1000\text{ g} \cdot 4,19\text{ J/g}\cdot\text{K} + 380\text{ J/K}) \cdot 10,1\text{ K} = 46,16\text{ kJ} \quad (2)$$

$$\Rightarrow 1\text{ mol} = 88\text{ g Butansäure liefern } 44 \cdot 46,16\text{ kJ} = 2030,9\text{ kJ} \Rightarrow \Delta H^0 = -2030,9\text{ kJ/mol} \quad (1)$$

$$\text{b) Kalorimeter mit kaltem Wasser auf } T_{K\text{vorher}} \text{ temperieren.} \quad (0,5)$$

$$\text{Heißes Wasser der Masse } m \text{ und Temperatur } T_{W\text{vorher}} \text{ einfüllen} \quad (0,5)$$

$$\text{Warten, bis sich die Temperatur } T_{K\text{nachher}} = T_{W\text{nachher}} \text{ nicht mehr ändert} \quad (0,5)$$

$$\text{vom Wasser abgegebene Wärme } Q_W = m \cdot c \cdot (T_{W\text{nachher}} - T_{W\text{vorher}}) \quad (0,5)$$

$$\text{vom Kalorimeter aufgenommene Wärme } Q_K = C \cdot (T_{K\text{nachher}} - T_{K\text{vorher}}) \quad (0,5)$$

$$\text{Wegen } Q_W = Q_K \text{ folgt } C = m \cdot c \cdot \frac{T_{W\text{nachher}} - T_{W\text{vorher}}}{T_{K\text{nachher}} - T_{K\text{vorher}}} \quad (0,5)$$

$$\text{c) } \Delta H^0 = 4 \cdot \Delta H^0_f(\text{H}_2\text{O}) + 4 \cdot \Delta H^0_f(\text{CO}_2) - 1 \cdot \Delta H^0_f(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) - 5 \cdot \Delta H^0_f(\text{O}_2) \quad (1)$$

$$= (-4 \cdot 286 - 4 \cdot 395 + 539)\text{ kJ/mol} = -2185\text{ kJ/mol} \quad (1)$$

- d) Das Verbrennungskalorimeter ist in der Regel ein offenes System, dem kalte Luft zugeführt wird und noch warme Verbrennungsgase entnommen werden. Ein gewisser Wärmeverlust ist daher praktisch kaum zu verhindern! (2)

Teil 3 (8)

- a) Aus einem flüssig vorliegenden Molekül Butansäure und 5 gasförmig vorliegenden Molekülen Sauerstoff werden 4 flüssig vorliegende Moleküle Wasser und 4 gasförmig vorliegende Moleküle Kohlenstoffdioxid freigesetzt. Die Teilchenzahl steigt etwas, aber der Verteilungsgrad sinkt, daher wird $\Delta S < 0$ sein. (2)

$$\text{b) } \Delta S^0 = 4 \cdot S^0_f(\text{H}_2\text{O}) + 4 \cdot S^0_f(\text{CO}_2) - 1 \cdot S^0_f(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) - 5 \cdot S^0_f(\text{O}_2) \quad (1)$$

$$= (4 \cdot 70 + 4 \cdot 214 - 222 - 5 \cdot 205)\text{ J/mol}\cdot\text{K} = -111\text{ J/mol}\cdot\text{K} \quad (1)$$

$$\text{c) } \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = (-2185 + 310 \cdot 0,111)\text{ kJ/mol} = -2150,6\text{ kJ/mol} \quad (2)$$

- d) Vermindert sich die Temperatur T in der Gibbs-Helmholtz-Gleichung $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, so nimmt ΔG ab bzw. verschiebt sich auf dem Zahlenstrahl nach links zu „negativeren“ Werten hin. Der Betrag $|\Delta G|$ wird daher größer. (2)

Teil 4 (7)

$$\text{a) Anode: } H_2 \text{ wird oxidiert: } 2 H_2 + \rightarrow 4 H^+ + 4 e^{-} \quad (2)$$

$$\text{Kathode: } O_2 \text{ wird reduziert: } O_2 + 4 H^+ + 4 e^{-} \rightarrow 2 H_2O \quad (2)$$

$$\text{Skizze} \quad (1)$$

$$\text{b) } U = U_H^0(\text{O}_2|\text{H}^+) - U_H^0(\text{H}^+|\text{H}_2) = 1,23\text{ V} - 0\text{ V} = 1,23\text{ V} \quad (2)$$

Zersetzung von Ammoniumchlorid (20)

10 g festes Ammoniumchlorid NH_4Cl zersetzen sich bei 600°C in Chlorwasserstoffgas und Ammoniakgas.

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung, nennen sie den Reaktionstyp und begründen Sie. (2)
- Geben Sie anhand der Reaktionsbedingungen eine begründete Einschätzung des Vorzeichens der Reaktionsentropie ΔS ab (2)
- Geben Sie anhand der Reaktionsbedingungen eine begründete Einschätzung des Vorzeichens der Reaktionsenthalpie ΔH ab. (2)
- Berechnen Sie die Änderung der freien Enthalpie ΔG . (2)
- Bei welchen Temperaturen läuft die Reaktion spontan ab? (2)
- In welche Richtung verschiebt sich das Gleichgewicht, wenn der Versuch in einem oben offenen Gefäß durchgeführt wird? (Begründung!) (2)
- Wie viel Liter Chlorwasserstoff und Ammoniak entstehen bei der Reaktion im offenen Gefäß? (2)
- Die beiden Gase reagieren bei Abkühlung sofort wieder zu Ammoniumchlorid. Beschreiben Sie eine physikalische oder chemische Methode zur Trennung der beiden Gase. (4)
- Das Chlorwasserstoffgas wird in 1 Liter Wasser geleitet. Welchen pH-Wert hat die dadurch hergestellte Lösung? (2)

Lösung

- $\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$ (fest) \rightarrow NH_3 (g) + HCl (g) (Säure-Base-Reaktion, da Protonenübergang) (2)
Säure 1 Base 2 Base 1 Säure 2
- Da die Produkte gasförmig sind und das Edukt ein fester Stoff ist, muß $\Delta S > 0$ sein. (2)
- Da Wärme aufgenommen wird, ist die Reaktion endotherm mit $\Delta H > 0$. (2)
- Mit $\Delta H = +176 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S = +229 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ erhält man $\Delta G = \Delta H - T\cdot\Delta S = -23,9 \text{ kJ/mol}$. (2)
- $\Delta G < 0$ für $T > 768 \text{ K} = 495^\circ\text{C}$ (2)
- Da die entstehenden Gase entweichen, kann sich kein Gleichgewicht einstellen und der Feststoff wird vollständig zersetzt! (2)
- $1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}$ (fest) $\rightarrow 1 \text{ mol NH}_3$ (g) + 1 mol HCl (g)
 $53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}$ $\rightarrow 22,4 \text{ l NH}_3$ + $22,4 \text{ l HCl}$
 $10 \text{ g NH}_4\text{Cl}$ $\rightarrow 4,23 \text{ l NH}_3$ + $4,23 \text{ l HCl}$ (2)
- Physikalisch: Da HCl eine viel größere Molmasse und damit auch eine höhere Dichte als NH_3 besitzt, können die Gase durch Zentrifugation getrennt werden.
Chemisch: HCl ist eine starke Säure und NH_3 eine schwache Base. Durch Zugabe einer stärkeren Base, z.B. festem NaOH in Konkurrenz zu NH_3 würde HCl bevorzugt mit der stärkeren Base NaOH zu NaCl und Wasser reagieren und auf dieses Weise entfernt werden.
- $4,23 \text{ l HCl} = 0,187 \text{ mol HCl}$ reagieren mit Wasser zu $0,187 \text{ mol H}_3\text{O}^+$
 $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,187 \text{ mol/L}$
 $\Rightarrow \text{pH} = -\log 0,187 = 0,73$. (2)

Elektrolyse

Eine wässrige Kupfer-II-chlorid-Lösung wird elektrolysiert.

- Beschreibe diesen Vorgang durch eine beschriftete Skizze.
- Welche Stoffe entstehen an den beiden Polen?
- Formuliere die Gleichungen für die Vorgänge am Pluspol und am Minuspol sowie für die Gesamtreaktion. (3)
- Ordne die Begriffe Oxidation und Reduktion den beiden Teilreaktionen zu.
- Gib die Bindungsart aller beteiligten Stoffe an.
- Beschreibe die Struktur aller beteiligten Stoffe (Strukturformel, Zeichnung bzw. Stichworte genügen!) (3)
- Beschreibe jeweils die Kräfte, die die Teilchen der beteiligten Stoffe im festen Zustand zusammenhalten. (3)
- Welcher der beteiligten Stoffe hat den höchsten Siedepunkt?
- Steigt die Entropie bei dieser Elektrolyse an oder nimmt sie ab? Begründe. (2)
- Läuft die Elektrolyse bei 80°C leichter oder schwerfälliger ab als bei Raumtemperatur? Begründe mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung.
- Ein Mol eines beliebigen Gases nehmen bei 1 bar und 20°C ein Volumen von 24 l ein. Wieviel Liter Chlorgas erhält man, wenn 5 g Kupfer abgeschieden sind? (3)

Energetik

Die obige Elektrolyse ist endotherm mit $\Delta H = +102 \text{ kJ/mol}$. Die Elektrode, an der sich die 5 g Kupfer abgeschieden haben, wird kurz erhitzt und in den Zylinder gesteckt, in dem das an der anderen Elektrode entstandene Chlorgas aufgefangen wurde.

- Stelle die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Kupfer mit Chlor auf und gib die molare Reaktionsenthalpie an. (2)
- Warum muss die verkupferte Elektrode erhitzt werden, ehe die Reaktion stattfinden kann?
- Der Zylinder dient als Heizung für ein Aquarium, in dem sich 5 Liter Wasser und ein 50 g schwerer Goldfisch befinden. Um wie viel Grad erwärmen sich das Wasser und der Goldfisch (Fische sind wechselwarme Tiere!) wenn man für beide einen spezifische Wärmekapazität von $c = 4,2 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ annimmt? (3)

Kontaktverfahren (10)

Ein kritischer Schritt bei der Herstellung von Schwefelsäure H_2SO_4 besteht in der Oxidation von Schwefeldioxid mit Luftsauerstoff zu Schwefeltrioxid. Mit steigender Temperatur nimmt zwar die Geschwindigkeit zu, mit der sich das Gleichgewicht einstellt (\Rightarrow Reaktionszeit), aber die Gleichgewichtskonstante (\Rightarrow Ausbeute) nimmt ab. Um die Leistung (Ausbeute pro Zeit) zu optimieren, hält man die Temperatur relativ niedrig bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ und verwendet dafür einen Katalysator (Vanadiumpentoxid V_2O_5).

- Berechne die freie Reaktionsenthalpie ΔG und die Gleichgewichtskonstante K für gasförmige Edukte und Produkte bei $600\text{ }^\circ\text{C}$. Die allgemeine Gaskonstante ist $R = 8,31\text{ J/mol}\cdot\text{K}$. (4)
- In den Kontaktofen werden SO_2 und O_2 im Verhältnis $2 : 1$ eingeleitet. Wie groß muss K sein, wenn mindestens 90% Umsatz erzielt werden sollen? (4)
- Welche Reaktionstemperatur darf für mindestens 90% Umsatz nicht überschritten werden? (2)

Lösung

- a) $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ mit $\Delta H = -198\text{ kJ/mol}$ und $\Delta S = -187\text{ J/K}\cdot\text{mol} \Rightarrow \Delta G = -34,8\text{ kJ/mol}$ für $T = 873\text{ K}$ und

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = 121,1 \quad (4)$$

- b) $2x\text{SO}_2 + x\text{O}_2 \rightleftharpoons 2x\text{SO}_3$ mit $x = 0,9 \Rightarrow K = \frac{\text{SO}_3^2}{\text{SO}_2^2 \cdot \text{O}_2} = \frac{\left(\frac{2x}{3-x}\right)^2}{\left(\frac{2-2x}{3-x}\right)^2 \cdot \frac{1-x}{3-x}} = 1701$ (4)

- c) $\Delta H - T\Delta S = -RT \ln K \Leftrightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S - R \cdot \ln K} = 795,8\text{ K} = 522,6\text{ }^\circ\text{C}$ (2)

Haber-Bosch-Verfahren

Bei der Herstellung von Ammoniak NH_3 ist die Temperatur ein wichtiger Reaktionsparameter für die Leistung der Anlage. Mit steigender Temperatur nimmt zwar die Geschwindigkeit zu, mit der sich das Gleichgewicht einstellt (\Rightarrow Reaktionszeit), aber die Gleichgewichtskonstante (\Rightarrow Ausbeute) nimmt ab. Um die Leistung (Ausbeute pro Zeit) zu optimieren, hält man die Temperatur relativ hoch bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ und verwendet außerdem einen Katalysator (Eisen).

- Berechnen Sie die freie Reaktionsenthalpie ΔG und die Gleichgewichtskonstante K für gasförmige Edukte und Produkte bei $500\text{ }^\circ\text{C}$. Die allgemeine Gaskonstante ist $R = 8,31\text{ J/mol}\cdot\text{K}$.
- Im Haber-Bosch-Verfahren erreicht man durch Änderung eines weiteren Reaktionsparameters $K \approx 0,6$. Um welchen Reaktionsparameters (Reaktionsbedingung) handelt es sich?
- In den Syntheseföfen werden N_2 und H_2 im Verhältnis $3 : 1$ eingeleitet. Wie groß muss K bei Normaldruck sein, wenn mindestens 90% Umsatz erzielt werden sollen?
- Welche Reaktionstemperatur darf für mindestens 90% Umsatz bei Normaldruck nicht überschritten werden?

Lösung

- a) $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ mit $\Delta H = -92\text{ kJ/mol}$ und $\Delta S = -199\text{ J/K}\cdot\text{mol} \Rightarrow \Delta G = 61,8\text{ kJ/mol}$ für $T = 773\text{ K}$ und $K =$

$$\exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = 0,000\ 066.$$

- b) Druckerhöhung auf ca. 200 bar .

- c) $x\text{N}_2 + 3x\text{H}_2 \rightleftharpoons 2x\text{NH}_3$ mit $x = 0,9 \Rightarrow K = \frac{\text{NH}_3^2}{\text{N}_2 \cdot \text{H}_2^3} = \frac{\left(\frac{2x}{4-2x}\right)^2}{\frac{1-x}{4-2x} \cdot \left(\frac{3-3x}{4-2x}\right)^3} = 5808$

- d) $\Delta H - T\Delta S = -RT \ln K \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S - R \cdot \ln K} = 339,5\text{ K} = 66,3\text{ }^\circ\text{C}$

Hochofen

- a) Im unteren Teil eines Hochofens reagiert der Koks zunächst mit der eingeblasenen Luft zu Kohlenstoffdioxid. Dadurch wird der untere Teil auf ca. 2000 °C erwärmt, so dass Eisen, Eisenerz und Schlacke schmelzen. Wie viel Tonnen Koks werden benötigt, um eine Tonne Dieisentrioxid (Eisenerz) Fe₂O₃ (spezifische Wärmekapazität c = 0,6 J/g·K) von der Umgebungstemperatur 25 °C auf die Schmelztemperatur von 1565 °C zu bringen und dann zu Schmelzen? Die molare Schmelzenthalpie von Dieisentrioxid Fe₂O₃ ist ΔH_{s→l} = 114 kJ/mol
- b) Nennen Sie zwei Gründe, warum der tatsächliche Koksbedarf von ca. 0,5 t Koks pro Tonne Eisen ca. 10 mal so groß ist wie der in a) berechnete Wert.
- c) Das Kohlenstoffdioxid setzt sich bei diesen Temperaturen mit weiterem Koks zu Kohlenstoffmonoxid um. (**Boudouard-Gleichgewicht**) Berechne die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion bei 800 °C. Wie viel Prozent des Kohlenstoffdioxids werden bei dieser Temperatur zu CO umgesetzt? Hinweis: Der Feststoff Koks wird im MWG mit der Konzentration 1 eingesetzt. Die allgemeine Gaskonstante ist R = 8,31 J/g·K.
- d) Das in den unteren heißen Schichten gebildete CO steigt auf und kann erst in den oberen kühleren Schichten Dieisentrioxid Fe₂O₃ zu Eisen Fe reduzieren (**indirekte Reduktion**). Unter welchen Bedingungen ist diese Reaktion exergonisch? Beachte, dass Fe und Fe₂O₃ im Hochofen **flüssig** vorliegen.
Die Schmelzentropien sind ΔS_{s→l} = 10 J/mol·K für Eisen und ΔS_{s→l} = 73 J/mol·K für Dieisentrioxid Fe₂O₃.
Die Schmelzenthalpien sind ΔH_{s→l} = 14 kJ/mol für Eisen und ΔH_{s→l} = 114 kJ/mol für Dieisentrioxid Fe₂O₃
- e) Der von oben zugegebene Koks dagegen muss erst in die unteren heißen Schichten sinken, um seinerseits Dieisentrioxid Fe₂O₃ zu Eisen Fe reduzieren zu können (**direkte Reduktion**). Bei welchen Temperaturen wird diese Reaktion exergonisch?

Lösung

- a) Benötigte Wärme $Q = c \cdot m \cdot \Delta T + m \cdot \frac{\Delta H_{s \rightarrow l}}{M} = 924\,000 \text{ kJ} + 712\,500 \text{ kJ} = 1\,636\,500 \text{ kJ}$. $C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$ liefert $\Delta H = -395 \text{ kJ/mol}$ bzw. $-32,9 \text{ kJ/g}$ Koks \Rightarrow Es werden $\frac{1\,636\,000 \text{ kJ}}{32,9 \text{ kJ/g}} \approx 49,7 \text{ kg}$ Koks benötigt.
- b) Hochöfen sind **nicht wärmeisoliert**, sondern werden im Gegenteil aufwendig mit Wasser gekühlt. Außerdem sind in der Rechnung aus a) die beträchtliche Schmelzwärme und die höheren Schmelzpunkte der **Schlacke** nicht berücksichtigt!
- c) $CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2 CO(g)$ mit $\Delta H = +173 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S = +176 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \Rightarrow \Delta G = -15,8 \text{ kJ/mol}$ für $T = 1073 \text{ K}$ und K
- $$= \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = 5,91. \text{ Mit } x CO_2(g) + x C(s) \rightleftharpoons 2x CO(g) \text{ ergibt sich } 5,91 = \frac{\left(\frac{2x}{1+x}\right)^2}{\frac{1-x}{1+x}} \Leftrightarrow 5,91(1-x^2) = 4x^2 \Leftrightarrow x = \pm 0,77. \text{ Es werden also } 77 \% \text{ umgesetzt.}$$
- d) $3 CO(g) + Fe_2O_3(l) \rightleftharpoons 3 CO_2(g) + 2 Fe(l)$ mit $\Delta H = -114 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S = -38 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \Rightarrow \Delta G < 0$ für $T < 3000 \text{ K} = 2727^\circ\text{C}$. Bei dieser Temperatur ist die $\Delta G = 0$ und die Gleichgewichtskonstante $K = 1$. Für eine ausreichende Ausbeute muß die Temperatur aber noch deutlich geringer sein.
- e) $3 C(s) + Fe_2O_3(s) \rightleftharpoons 3 CO(g) + 2 Fe(s)$ mit $\Delta H = +405 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S = +538 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \Rightarrow \Delta G < 0$ für $T < 753 \text{ K} = 480^\circ\text{C}$. Da Eisen erst bei 1536°C und Dieisentrioxid erst bei 1565°C schmelzen, ist die tatsächliche Mindesttemperatur 1565°C !

Ozon

Ozon O₃ ist ein giftiges charakteristisch riechendes Gas, das bei hohen Temperaturen und Drücken in den unteren Luftschichten bei z.B. Schweißarbeiten, im Verbrennungsmotor und vor allem bei atmosphärischen Entladungen in geringen Mengen aus Luftsauerstoff O₂ gebildet wird. Ozon ist bei Standardbedingungen instabil, zerfällt jedoch in der Atmosphäre extrem langsam, so dass ein bedeutender Teil in die Stratosphäre aufsteigen und dort positiv als UV-Schutz wirken kann. Leider wird die Zersetzung des Ozons durch „Ozonkiller“ wie z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe katalysiert.

- a) Berechne die Gleichgewichtskonstante für die Ozonbildung bei 5000 °C (atmosphärische Entladung) und bei 25 °C (Atmosphäre) unter Normaldruck. Die allgemeine Gaskonstante ist R = 8,31 J/mol·K
- b) Erkläre, warum die Gleichgewichtskonstante bei erhöhtem Druck (Blitz und Donner!) anwächst.
- c) Wie viel mol Ozon würden aus 3 mol Sauerstoff O₂ in einer atmosphärischen Entladung bei 5000 °C unter Normaldruck gebildet werden?