

Klausur : Allgemeine und Anorganische Chemie

Mo. 21.03.11 : 13.30 – 16.30 Uhr

Beantworten Sie maximal **zehn** Fragen. Für jede Frage gibt es maximal 10 Punkte; die Klausur gilt als bestanden, wenn 50 Punkte erreicht sind.

*Hauptfachchemiker sowie Lebensmittelchemiker müssen mindestens 2 Fragen aus dem Block 15–18 beantworten. Diese Fragen sind im allgemeinen für Nebenfächler **nicht** geeignet.*

WICHTIG: Geeignete **Beispiele** sowie ausgeglichene **Reaktionsgleichungen** sind wo immer möglich anzugeben!

Name.....Fachrichtung.....

Matr.-Nr.....

1. (a) Was ist ein *ideales* Gas? Nennen Sie *ein* Gas, das sich in etwa ideal verhält. (b) Berechnen Sie das Volumen in Liter von 1 Mol eines idealen Gases bei 1 bar und 273 K. (Gaskonstante $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Ein ideales Gas hat keine intermolekularen Wechselwirkungen und kein Eigenvolumen der Moleküle. Die Edelgase oder die "permanenten" Gase (H_2 , O_2 , N_2) sind in etwa ideal.

Die Angabe "ein ideales Gas gehorcht dem idealen Gasgesetz" ist zu wenig.

$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ pascal}$

$V = 8.314 \times 273 / 10^5 = 0.0227 \text{ m}^3 = 22.7 \text{ L}$

2. Beschreiben Sie die großtechnische Herstellung von Natriumcarbonat.

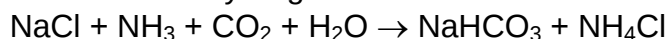
Natriumcarbonat wird nach dem *Solvay-Verfahren* hergestellt:

(i) Eine konz. NaCl-Lösung wird mit Ammoniak gesättigt.

(ii) Calciumcarbonat wird "gebrannt":



(iii) Die Lösung aus (i) wird mit dem CO_2 aus (ii) und (iv) gesättigt; dabei fällt das nicht sehr lösliche Natriumhydrogencarbonat aus:



(iv) Das NaHCO_3 wird abfiltriert und "calciniert" (erhitzt):



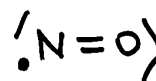
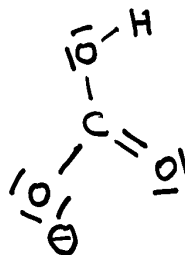
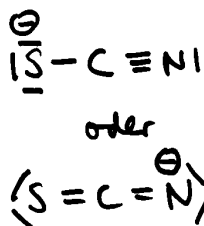
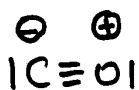
(v) Das Ammoniak wird aus CaO und NH_4Cl neu generiert:



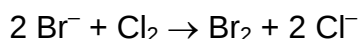
Gesamtreaktion: $\text{CaCO}_3 + 2\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$

Das Calciumchlorid ist Abfallprodukt.

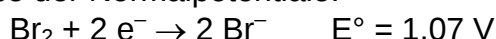
3. Zeichnen Sie je *eine* Lewis-Formel (mit allen Formalladungen und freien Elektronenpaaren) für folgende Moleküle/Ionen: Kohlenmonoxid, Thiocyanat, Hydrogencarbonat, Stickstoffmonoxid.



4. Die Standardpotentiale für Brom bzw. Chlor betragen +1.07 bzw. +1.36 V. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion von Bromid mit Chlorwasser. [$RT/F = 0.0256$ V]. Wie sind die Einheiten der Gleichgewichtskonstante?



Größe der Normalpotentiale:



Für die Oxidation von Bromid durch Chlor ergibt sich $E^\circ = + 0.29 \text{ V}$.

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K = - nFE^\circ; \ln K = nFE^\circ/RT$$

Daraus folgt:

$$\ln K = 2 \times 0.29 / 0.0256 \text{ oder } K = 6.9 \times 10^9 \text{ (dimensionslos).}$$

5. (a) Was verstehen Sie unter einer *polaren* Bindung? (b) Warum ist Schwefelwasserstoff bei Raumtemperatur ein Gas und nicht wie Wasser flüssig? (c) Warum ist Iod (im Gegensatz zum gasförmigen Chlor) bei Raumtemperatur fest?

(a) Eine polare Bindung ist eine **kovalente** Bindung zwischen zwei Atomen mit unterschiedlicher Elektronegativität. Das elektronegravere Atom bekommt dabei eine negative Teilladung, das elektropositivere Atom dabei eine positive Teilladung. Bei zweiatomigen Molekülen entsteht ein permanentes Dipol (z.B. $^{(\delta+)}H-F^{(\delta-)}$).

(b) Sauerstoff ist elektronegravere als Schwefel. Somit ist die OH-Bindung und das Wassermolekül polarer als die SH-Bindung und das Schwefelwasserstoffmolekül. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der Wassermoleküle machen die Verbindung zu einer Flüssigkeit bei Zimmertemperatur; die Wechselwirkungen zwischen Schwefelwasserstoffmolekülen sind zu schwach, H_2S ist gasförmig.

(c) Es handelt sich *nicht* um polare Bindungen/Moleküle! Iodatome sind größer und polarisierbarer als Chloratome; die **Dispersionskräfte** sind stark genug, dass Iod ein Feststoff ist.

6. Für die Verteilung von Iod zwischen einem organischen Lösungsmittel und Wasser beträgt der Verteilungskoeffizient 100. Die zu extrahierende Iodmenge ist in 5 mL Wasser gelöst. Es soll a) mit 1×5 mL b) mit 3×1 mL des organischen Lösungsmittels extrahiert werden. Berechnen Sie, wie viel Prozent jeweils extrahiert werden kann.

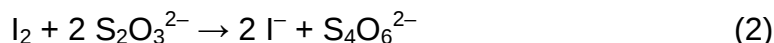
(a) Startmenge sei m mmol; nicht-extrahierter Bruchteil sei x ($1-x$ wird extrahiert). Es gilt $m(1-x)/5 = 100mx/5$ oder $1-x = 100x$, $x = 0.99$ (99% extrahiert). (b) Beim ersten Mal: $m(1-x_1) = 10mx_1/5$, $x_1 = 1/21$. Bei der 2. und 3. Extraktionen gilt derselbe Faktor, am Ende bleibt nur ein Bruchteil $(1/21)^3 = 0.00011$, 99.99% extrahiert.

7. Zur Bestimmung des Iodat-Gehaltes einer Lösung wird zuerst das Iodat mit Iodid zu Iod reduziert (Gl. 1). Das entstandene Iod wird anschließend mit einer Thiosulfatlösung bekannten Gehaltes titriert.



Eine Kaliumiodatlösung wird nach dieser Methode untersucht. Bei der Titration werden 5.60 mL einer 0.1 M Thiosulfat-Lösung verbraucht. Berechnen Sie den Kaliumiodat-Gehalt der Probelösung in mg.

$M(\text{KIO}_3) = 214.0$. Die Gleichung der Thiosulfattitration lautet:



Aus den Gleichungen ist ersichtlich: 1 Mol Iodat $\equiv$ 3 Mol $\text{I}_2 \equiv$ 6 Mol Thiosulfat. Bei der Titration werden 5.6×0.1 mmol Thiosulfat verbraucht, entspricht $5.6 \times 0.1 / 6$ mmol Iodat. Das sind $5.6 \times 0.1 \times 214 / 6 = 20.0$ mg Kaliumiodat.

8. (a) Bestimmte Bakterien können in verdünnter Schwefelsäure bei pH 2.5 überleben. Wieviel Schwefelsäure in g/L ist das? (b) Davon ausgehend hat ein populärwissenschaftliches Magazin behauptet, es könne Lebensformen geben, die sogar in konzentrierter Schwefelsäure leben könnten. Kommentieren Sie diese Theorie anhand der bekannten Eigenschaften der Schwefelsäure.

(a) $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.086$. $[\text{H}^+] = 10^{-2.5} = 3.162 \times 10^{-3}$ M. Da ein Mol H_2SO_4 zwei Protonen abgibt, gibt es $3.162 \times 10^{-3} \times 98.086 / 2$ g H_2SO_4 , macht 0.155 g/L. (b) Das ist extrem spekulativ; solche Lebensformen hätten nicht nur mit dem Säurecharakter der Schwefelsäure zu kämpfen, sondern auch mit den stark **entwässernden** und **oxidierenden** Eigenschaften der konzentrierten Säure.

9. (a) Wie groß in etwa ist ein Atom (in m)? (b) Aus welchen Elementarteilchen sind Atome aufgebaut, und wie sind diese im Atom verteilt? (c) Welche Ladungen besitzen die Elementarteilchen, und (d) wie sind die ungefähren Verhältnisse zwischen ihren Massen?

(a) Etwa 10^{-10} m. (b) Aus **Protonen** und **Neutronen** im sehr kleinen (etwa 10^{-15} m) Kern sowie **Elektronen**; die Elektronenhülle macht fast das ganze Volumen des Atoms aus. (c) Protonen $+e_0$, Elektronen $-e_0$ (oder ± 1 in atomaren Einheiten), Neutronen 0. (d) Die Masse eines Protons oder Neutrons (beide etwa gleich) ist etwa das 1840-fache der Elektronenmasse.

10. Beim Bohr-Modell des Wasserstoffatoms sind die Energien E gegeben durch

$$E = - \left(\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \right) \frac{1}{n^2}$$

(i) Erklären Sie die Symbole m , e , ϵ_0 , h . (ii) Welche Werte darf n annehmen? (iii) Was bedeutet das negative Vorzeichen? (iv) Welcher besondere Zustand des Wasserstoffatoms liegt vor, wenn n unendlich wird?

(i) m ist die Masse des Elektrons, e ist die Elementarladung (oben als e_0 angegeben), ϵ_0 ist die Permittivität (früher: Dielektrizitätskonstante) des freien Raums (Permittivität zeigt, wie gut elektrostatische Kräfte von einem Medium vermittelt werden), h ist die Planck'sche Konstante (verbindet Lichtfrequenz mit Quantenenergie). (ii) Irgendeine ganze Zahl > 0 . (iii) Der Nullpunkt der Energieskala wird bei unendlicher Entfernung des Elektrons vom Kern definiert. Bei allen kleineren Abständen wird das System stabiler (die Energie kleiner). (iv) Entspricht einem **ionisierten** Wasserstoffatom.

11. Sind folgende Behauptungen richtig oder falsch? (Begründung!): (i) Es gibt keine negativen Ionisierungspotentiale. (ii) Für das Lithiumatom gilt $Z_{\text{eff}} > 1$. (iii) Bei 0 K ist die Entropie aller Substanzen gleich null. (iv) Die zweiten Ionisierungspotentiale von Natrium und Magnesium sind in etwa gleich.

(i) korrekt, sonst wäre das System instabil (es würde spontan ein Elektron abgeben!)
 (ii) korrekt, die **Abschirmung** des äußeren 2s- durch die inneren 1s-Elektronen ist nicht perfekt (sonst wäre $Z_{\text{eff}} = 1$). (iii) falsch, $S > 0$ bei ungeordneten Systemen (wie CO, wo die Moleküle zwei mögliche Orientierungen einnehmen können) (iv) falsch, bei Na muss man die untere Schale ($n = 2$) anbrechen, die Energie ist also viel höher.

12. Was verstehen Sie unter *Kohlevergasung*, und warum ist das Verfahren großtechnisch bedeutsam? Welche Einflüsse haben nach dem Prinzip von Le Chatelier (i) die Temperatur und (ii) der Druck auf die Gleichgewichtslage der Reaktion?

Bei der *Kohlevergasung* wird Wasserdampf über heißen (1000°C) Koks geleitet. Das Produkt heißt *Wassergas*:



Wasserstoff ist ein wichtiges Edukt bei vielen industriellen Verfahren (z.B. Ammoniaksynthese). Hinzu kommt die Beliebtheit des Wasserstoffs als "Treibstoff der Zukunft".

Eine höhere Temperatur hilft der Gleichgewichtsausbeute (endothermes Verfahren); eigentlich müßte ein niedriger Druck auch hilfreich sein (Produkte 2 Gasmole, Edukte nur 1 Gasmol), das ist aber praktisch nicht machbar.

13. (a) Welche sind die drei wichtigsten Oxide des Stickstoffs? (b) Wie sind die jeweiligen Oxidationszahlen des Stickstoffs (alle angegebenen Oxide sollten *unterschiedliche* Oxidationszahlen haben)? (c) Welche der Oxide sind exotherm? (d) Welche reagieren mit Luft bzw. Wasser? (Lewis-Formeln werden *nicht* benötigt)

(a) Distickstoffmonoxid N_2O , Stickstoffmonoxid NO , Stickstoffdioxid NO_2 (oder das Dimer N_2O_4). *Name und Formel, um alle Punkte zu bekommen!* (b) +I, +II, +IV (c) alle sind endotherm (d) Stickstoffmonoxid reagiert mit Luftsauerstoff zu Stickstoffdioxid, $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$; Stickstoffdioxid reagiert mit Wasser zu Salpetersäure und salpetriger Säure, $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$. *(Beschreibung in Worten und Gleichung, um alle Punkte zu bekommen; es gibt keine weiteren Reaktionen, bei falschen Angaben Minuspunkte!!).*

14. Eine große Tasse enthält 450 g Wasser bei Zimmertemperatur (20°C). Wie lange muss man das Wasser mit einem Tauchsieder, deren Leistung 1.5 kW beträgt, erhitzen, bis es den Siedepunkt erreicht? Wie lange muss man weiter erhitzen, bis die Hälfte des Wassers verdampft ist? Kommentieren Sie die Zuverlässigkeit Ihrer Ergebnisse. [1 cal = 4.18 J; Verdampfungswärme des Wassers = 40.66 kJ/Mol].

(1 Watt = 1 J/s; Wärmekapazität des Wassers = 1 cal/g/ $^\circ\text{C}$ – Definition der Calorie!).
 Teil 1: man benötigt $450 \times (100 - 20) \text{ cal} = 450 \times 80 \times 4.18 \text{ J}$. Benötigte Zeit = $450 \times 80 \times 4.18 / 1500 = 100 \text{ s}$. Teil 2: 225 g Wasser sind $225 / 18 \text{ mol}$, man benötigt also $225 \times 40.66 / 18 \text{ kJ}$. Benötigte Zeit = $225 \times 40.66 / 18 \times 1.5 = 339 \text{ s}$.

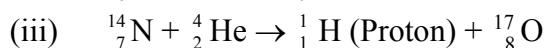
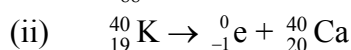
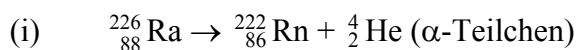
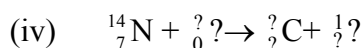
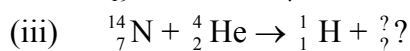
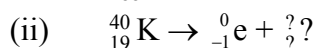
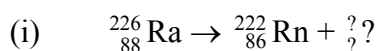
Man muß annehmen: keine Wärmeverluste, Wärmekapazität bleibt bei 1 cal/g/Grad konstant.

Sonderfragen 15—18

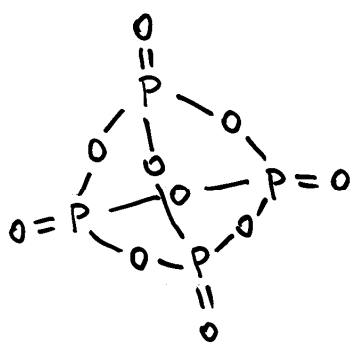
15. Viele Übergangsmetallsalze bilden Hydrate. (i) Ist das Wasser immer am Metall gebunden? (ii) Warum verlieren solche Hydrate oft ihre Farbe, wenn Sie erhitzt werden? (iii) Gibt es einen Unterschied zwischen einem Aquakomplex und einem Metallion mit Hydrathülle? (iv) Unterscheidet sich die Reaktionsenthalpie signifikant, wenn sich ein wasserfreies Salz oder das entsprechende Salzhydrat in Wasser löst?

(i) Nein, es kann auch H-Brücken bilden (z.B. zu koordiniertem Wasser oder koordinierten Anionen) (ii) Zwei Gründe: oft wird die KZ kleiner, was zu einer kleineren Kristallfeldaufspaltung führt. Zweitens werden Wasserliganden durch die Anionen ersetzt, die oft "schlechtere" Liganden sind (weiter unten in der spektrochemischen Reihe). Die d-d-Übergänge werden somit oft in den Infrarotbereich verschoben. (iii) Nein. Eine gelöstes Metallion besitzt eine Hydrathülle und ist definitionsgemäß ein Aquakomplex. Das System in Lösung ist jedoch etwas Dynamisches, es findet ein schneller Wasseraustausch statt. Im festen Aquakomplex sind die Wasserliganden (wenn das Wasser überhaupt mitkristallisiert) an wohldefinierten Stellen am Metall. Wenn man das Salz wieder löst, kann die Assoziation Wasser/Metall wieder etwas lockerer werden. (iv) Ja, die Lösungswärme liegt im ersten Fall deutlich im negativen Bereich (das Metallion wird hydratisiert), im zweiten oft etwa bei Null oder leicht im positiven Bereich (das Metallion ist bereits hydratisiert!).

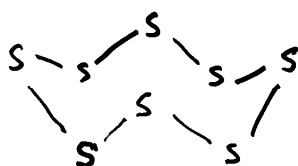
16. Ergänzen Sie folgende Kernreaktionsgleichungen:



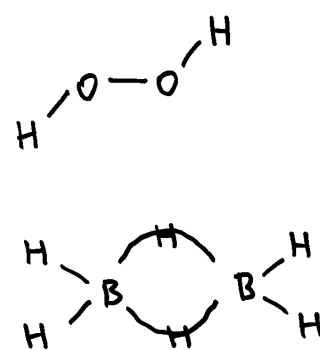
17. Skizzieren und beschreiben Sie die tatsächlichen Strukturen, die folgenden empirischen Formeln entsprechen: (i) P_2O_5 (ii) S (iii) OH (iv) BH_3 . **Hinweise:** Teilerfremde Formeln entsprechen nicht immer der Realität! Eine detaillierte Beschreibung der Bindungsverhältnisse wird *nicht* benötigt.



P_4O_{10}



S₈

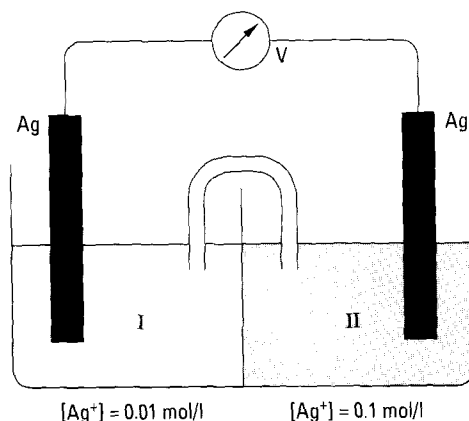


Oben: H_2O_2 (Wasserstoffperoxid);
unten, B_2H_6 (Diboran).

P_4O_{10} enthält ein P_4 -Tetraeder mit sechs P-O-P-Kanten und vier endständigen P=O-Bindungen. S_8 ist die "Krone"-Form. H_2O_2 hat die "Dach"-Form (Torsionswinkel etwa 90°). B_2H_6 enthält zwei BHB-Dreizentrenbindungen; die B-Atome sind tetraedrisch umgeben (muß nicht extra gesagt werden, wenn die Form aus der

Skizze deutlich hervorgeht). Kein Punkteabzug, wenn die freien Elektronenpaare fehlen – darum geht es hier nicht (direkt).

18. (a) Wie ist die Stabilitätskonstante des Komplexes $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ definiert? (b) Die Skizze zeigt eine elektrochemische Zelle. (i) Warum gibt es eine Potentialdifferenz, und wie ist die "Zellreaktion"? (ii) In die Halbzelle I wird Kaliumcyanid gegeben. Wird die Potentialdifferenz größer oder kleiner, oder bleibt sie unverändert? (Begründung!).



(a) $\text{Ag} + 2\text{CN}^- \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$; nach MWG gilt $K = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}$.

(b) (i) Das System befindet sich nicht im Gleichgewicht, denn die Ag^+ -Konzentrationen sind unterschiedlich. Es gibt also das Bestreben, diese auszugleichen, indem in der linken Halbzelle I Silber von der Elektrode als Ag^+ in Lösung geht, während in der rechten Halbzelle II das umgekehrte passiert. Elektronen fließen also von links nach rechts durch das Voltmeter. Es gibt aber **keine** Reaktion in chemischen Sinne. (Stichwort: Konzentrationszelle!). (ii) Die Cyanid-Ionen komplexieren die Silber-Ionen in der Lösung. Dabei sinkt die Ag^+ -Konzentration in Halbzelle I, und die Ungleichheit der Konzentrationen wird größer. Die Potentialdifferenz muss steigen.