

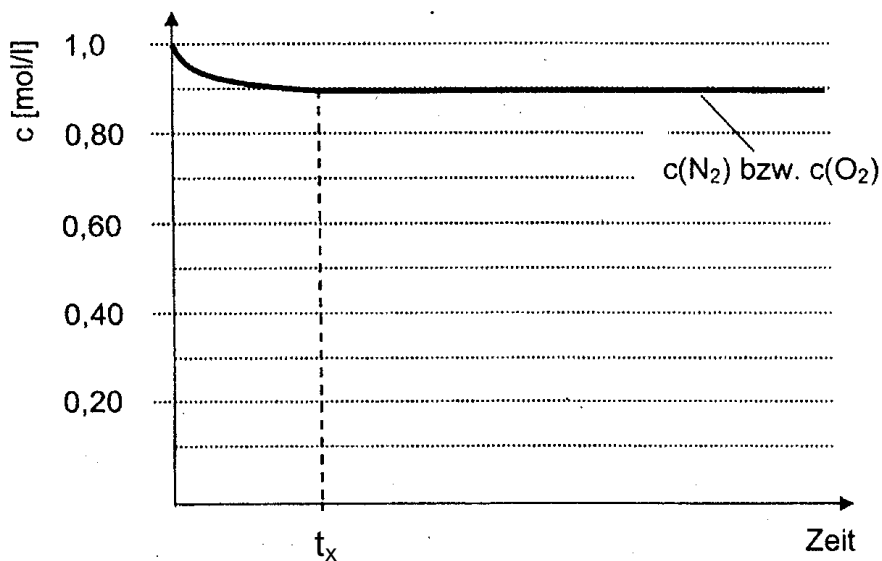
Chemisches Gleichgewicht

- 1 Ein technisches Verfahren zur Salpetersäureherstellung geht von Stickstoffmonooxid aus, das in einer reversiblen Reaktion aus Stickstoff und Sauerstoff gebildet wird.

Die folgende Tabelle gibt den Stoffmengenanteil von Stickstoffmonooxid im Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur an:

Temperatur [°C]	1500	2500	3000
Stoffmengenanteil NO [%]	0,2	3,0	5,4

- 1.1 Leiten Sie mithilfe dieser Daten ab, ob die Synthese von Stickstoffmonooxid aus den Elementen exotherm oder endotherm ist, und begründen Sie Ihre Aussage mithilfe des Prinzips von Le Chatelier!
- 1.2 Die folgende Abbildung zeigt die Messergebnisse eines Experiments, bei dem Stickstoff und Sauerstoff im Stoffmengenverhältnis 1:1 gemischt und zur Reaktion gebracht wurden.



Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für das beschriebene Gleichgewicht und zeichnen Sie den Kurvenverlauf für die Konzentration von Stickstoffmonooxid!

- 1.3 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_C für die Synthese von Stickstoffmonooxid im Versuch aus 1.2 und charakterisieren Sie das Reaktionsgeschehen auf der Stoff- und auf der Teilchenebene zum Zeitpunkt t_x !

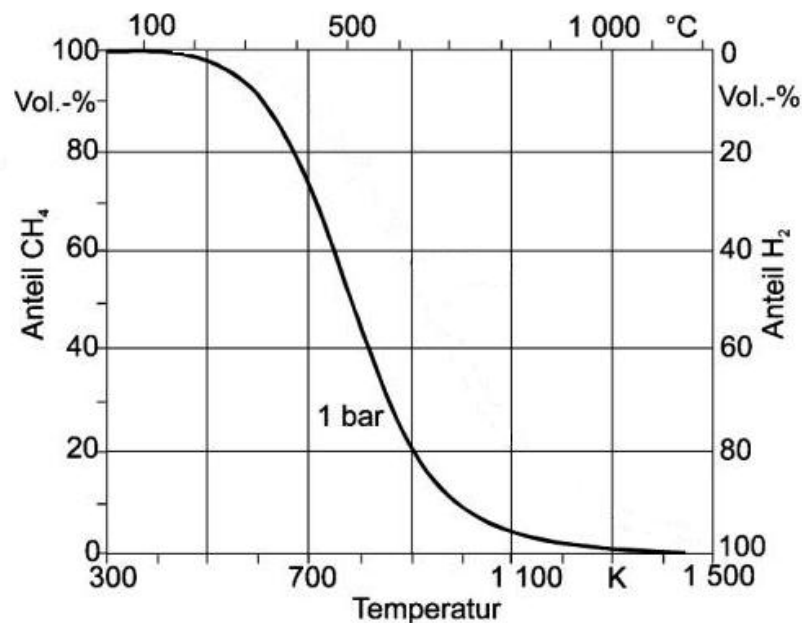
2 Ein Gemisch aus Kohlenstoffmonooxid und Wasserstoff (sog. Synthesegas) kann großtechnisch mittels Fischer-Tropsch-Synthese zu flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen umgesetzt werden, die als synthetische Kraftstoffe genutzt werden können.

2.1 Bei der Herstellung von Synthesegas spielt die Boudouard-Reaktion eine entscheidende Rolle:



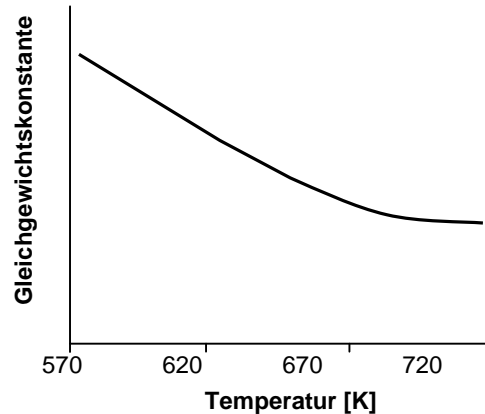
Berechnen Sie die Temperatur, ab der die Boudouard-Reaktion exergonisch verläuft!

2.2 Ein Störfaktor, der die Zusammensetzung des Synthesegases negativ beeinflusst, ist die Methanisierung. Hierbei reagiert der entstandene Wasserstoff mit Kohlenstoff zu Methan. Die Abbildung zeigt die Lage des Gleichgewichts der beschriebenen Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur.



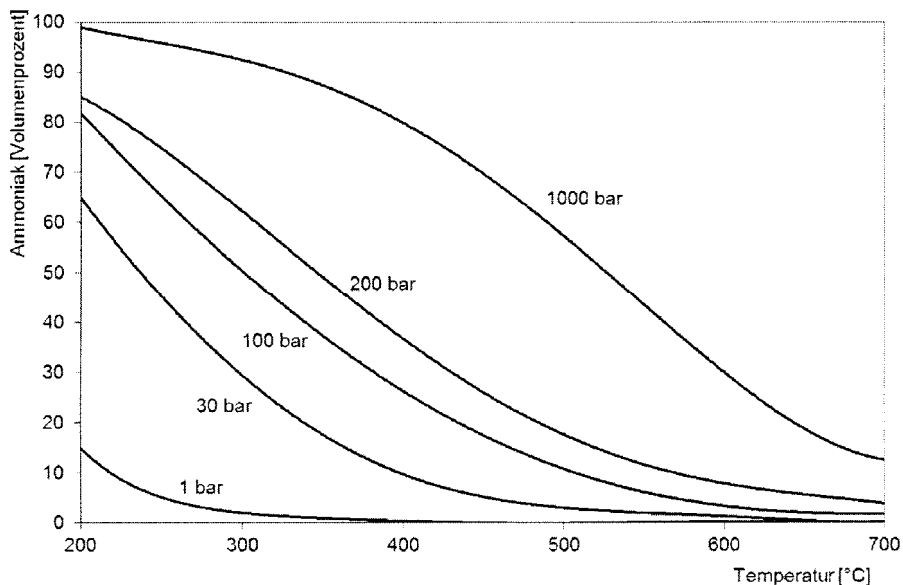
Leiten Sie aus dem Diagramm ab, ob es sich um eine exotherme oder endotherme Reaktion handelt, und beurteilen Sie, wie sich eine Erhöhung des Drucks auf die Lage des Gleichgewichts auswirkt!

- 3 Die Herstellung von Ammoniak erfolgt fast ausschließlich über das Haber-Bosch-Verfahren. Die folgende Abbildung zeigt für das Ammoniaksynthesegleichgewicht die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Temperatur:



- 3.1 Formulieren Sie für die Ammoniaksynthese eine entsprechende Gleichgewichtsreaktion!
- 3.2 Leiten Sie aus dem Diagramm ab, ob es sich um eine endotherme oder exotherme Reaktion handelt und welchen Einfluss eine Temperaturerhöhung auf die Lage des Gleichgewichts hat!

- 4 Die Synthese von Ammoniak wird nach dem Haber-Bosch-Verfahren bei einer Temperatur von 500 °C und einem Druck von 200 bar durchgeführt. Beim Mont-Cenis-Verfahren wird Ammoniak bei einem Druck von 100 bar und einer Temperatur von 450 °C synthetisiert.



Vergleichen Sie die beiden Verfahren bezüglich ihrer Ausbeute sowie der Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht jeweils einstellt, und erläutern Sie den Unterschied, der aufgrund der angegebenen Reaktionsbedingungen auftritt!

5 D-Mannose unterscheidet sich von D-Glucose nur in der Konfiguration am C²-Atom.

5.1 Eine Stoffportion von 45 g α -D-Mannopyranose wird bei einer Temperatur von 20 °C in Wasser gelöst. Die Lösung wird anschließend auf 100 mL Endvolumen aufgefüllt. Nach einer gewissen Zeit hat sich ein Gleichgewicht eingestellt, bei dem die D-Mannose zu 67 % in der α -Pyranoseform, zu 33 % in der β -Pyranoseform und in einem vernachlässigbar kleinen Anteil in der offenkettigen Form vorliegt.

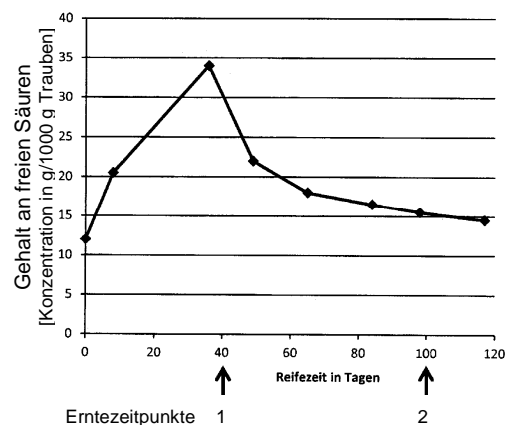
Formulieren Sie die Strukturformelgleichung für das beschriebene Gleichgewicht! Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentrationen der α -D-Mannopyranose und der β -D-Mannopyranose im Gleichgewicht und ermitteln Sie die Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Formen!

5.2 Nachdem sich in der in Aufgabe 5.1 beschriebenen Mannopyranose-Lösung das Gleichgewicht (Zustand A) eingestellt hat, wird feste α -D-Mannopyranose zugesetzt. Sobald sich der Stoff vollständig aufgelöst hat, stellt sich wieder ein Gleichgewicht (Zustand B) ein.

Beschreiben Sie die auf der Teilchenebene stattfindenden Vorgänge und vergleichen Sie die Stoffmengenkonzentrationen der beteiligten Stoffe sowie die Gleichgewichtskonstanten in den Gleichgewichtszuständen A und B!

6 Zur Verlängerung der Haltbarkeit kann Wein geschwefelt werden. Beim "Schwefel" im Wein handelt es sich nicht um das chemische Element, sondern um ein Gemisch aller Teilchen, die sich im Gleichgewichtssystem Schwefeldioxid/Wasser bilden:

Ein Teil des gelösten Schwefeldioxids reagiert mit Wasser zu Schwefliger Säure (H_2SO_3), Schweflige Säure dissoziiert in einer Protolysereaktion teilweise zu Hydrogensulfit-Ionen. Die gebildeten Ionen können die Membran von Mikroorganismen nicht passieren. Konservierend wirksam ist nur das gelöste Schwefeldioxid. Je höher dessen Konzentration, desto besser haltbar ist der Wein. Der "Schwefelbedarf" bei der Weinbereitung ist u. a. abhängig vom Gehalt an freien Säuren in den Trauben zum Zeitpunkt der Weinlese.



Aus den zum Zeitpunkt 1 und 2 geernteten Weintrauben wird jeweils Wein hergestellt. Formulieren Sie die beschriebenen Gleichgewichtsreaktionen und erläutern Sie, welche der beiden Weinsorten stärker geschwefelt werden muss, um eine vergleichbare Haltbarkeit zu erreichen!

Säure-Base-Gleichgewichte

- 1 Indikatoren spielen bei Titrationen eine wichtige Rolle. Im Folgenden soll die Konzentration einer wässrigen Essigsäure-Lösung ermittelt werden. Hierzu werden 30 mL der Säure mit Natronlauge ($c = 0,10 \text{ mol/L}$) titriert und mithilfe eines pH-Meters die Änderung des pH-Wertes gemessen.

pH-Werte nach Zugabe von Natronlauge

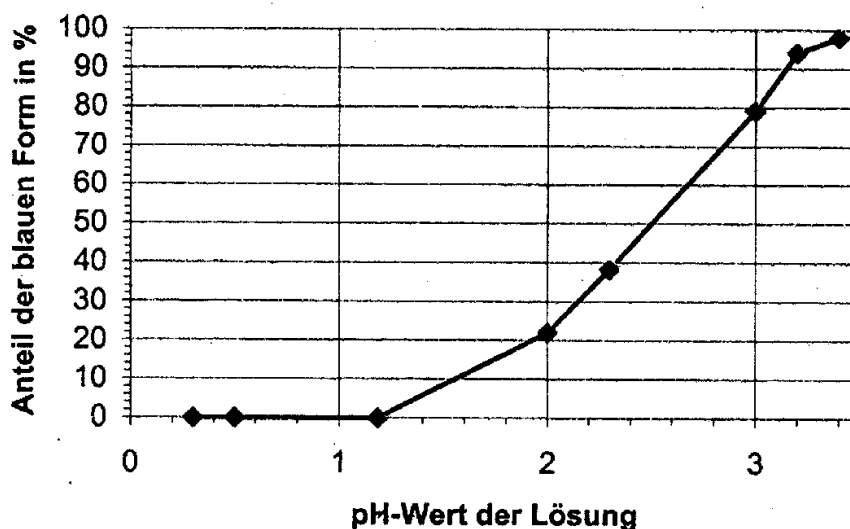
Zugabe NaOH in mL	5,0	10	15	17,5	20	22,5	25	30	35
pH-Wert	4,3	4,7	5,2	5,5	6,1	11,5	11,9	12,2	12,3

Zeichnen Sie anhand der angegebenen Messwerte die Titrationskurve und leiten Sie daraus die Anfangskonzentration der Essigsäure sowie deren pKs-Wert ab!

Erklären Sie, welcher Indikator für diese Titration geeignet ist, und begründen Sie Ihre Entscheidung!

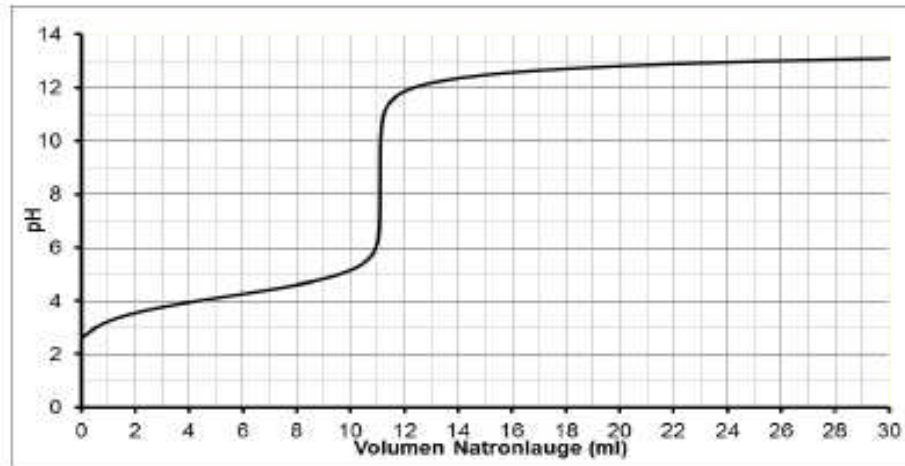
- 2 Der in verschiedenen Lebensmitteln eingesetzte Farbstoff Patentblau V zeigt einen pH-abhängigen Farbwechsel zwischen einer blauen und einer gelben Form.

Die quantitative Analyse des jeweils noch vorhandenen Anteils an blauer Form ermöglicht die Ableitung des pKs-Wertes von Patentblau V. Die folgende Abbildung gibt das Versuchsergebnis wieder:



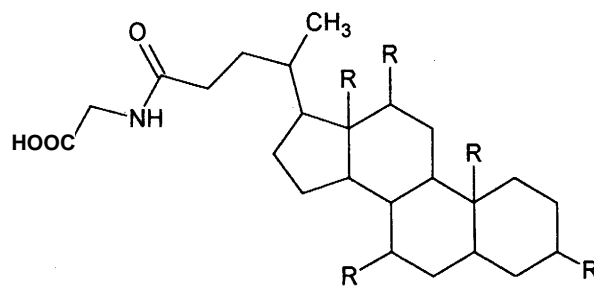
Leiten Sie aus der Abbildung den pKs-Wert von Patentblau V ab und begründen Sie Ihre Aussage!

- 3 Eine wässrige Lösung der schwachen Säure Benzoesäure (Phenylmethansäure) unbekannter Konzentration wird mit Natronlauge ($c = 1 \text{ mol/L}$) titriert. Die pH-Werte während der Titration sind in folgender Grafik dargestellt.



Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Neutralisation und ermitteln Sie die Konzentration der Benzoesäure zu Beginn der Titration!
 Beurteilen Sie, ob sich Thymolphthalein ($pK_s = 10$) als Indikator für diese Titration eignet!

- 4 Als Bestandteil der Gallenflüssigkeit haben Gallensalze eine wichtige Bedeutung bei der Fettverdauung. Es sind z. B. Salze der Glycocholsäure, die im schwach basischen Milieu des Zwölffingerdarms optimale Wirkung entfalten.



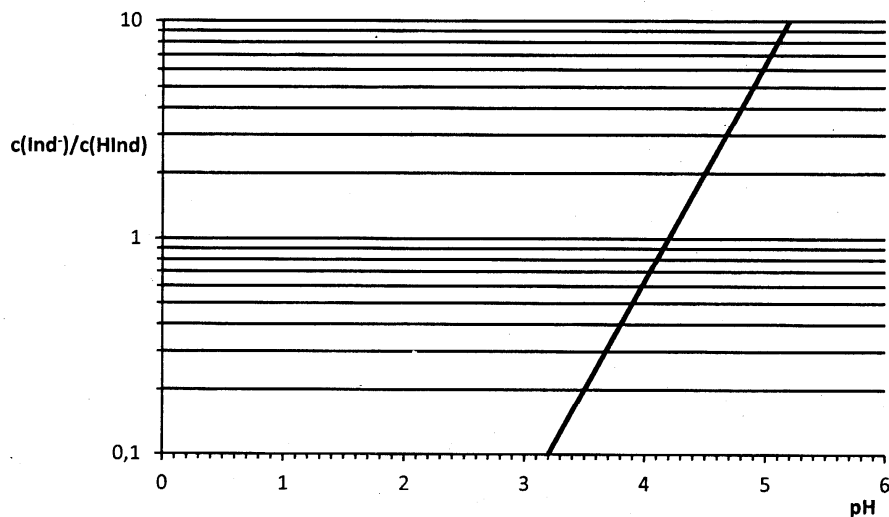
Strukturformel von Glychocholsäure

Eine Glycocholsäure-Lösung wird mit einem Indikator versetzt und mit Natronlauge titriert. Dabei werden folgende Werte gemessen:

V(NaOH) in mL	0	1	3	5	7	9	10	11	15	20
pH	2	3	3,5	3,7	3,9	5	8	11	12,3	12,5

Zeichnen Sie die Titrationskurve und leiten Sie daraus den pK_s -Wert der Glychocholsäure ab!

- 5 Im folgenden Diagramm ist die Abhängigkeit des Quotienten der deprotonierten und protonierten Form eines Indikators vom pH-Wert dargestellt. Die Hochwertachse ist hierbei logarithmisch skaliert.



Leiten Sie aus dem Diagramm den pKs-Wert des Indikators ab!

- 6 Der pH-Wert einer Lösung soll auf 9,0 eingestellt werden. Dies kann entweder durch Zusatz von Natriumhydroxid oder Natriumacetat (Natriumethanoat) zu neutralem Wasser erfolgen. Zum Abwiegen steht eine Waage mit einem Wägebereich von 10^{-3} g bis 100 g zur Verfügung. Berechnen Sie die Masse an Natriumhydroxid bzw. Natriumacetat, die in Wasser gelöst werden muss, um einen Liter Lösung mit dem pH-Wert von 9,0 herzustellen, und begründen Sie, welches Salz verwendet werden muss!

Redoxgleichgewichte

- 1 Bei Alkoholtests im Zuge von Verkehrskontrollen wurden Alcotest-Röhrchen verwendet. Mit alkoholhaltiger Atemluft erfolgt ein Farbumschlag der Fällung von Orange nach Grün, der auf der Reduktion von Dichromat-Ionen ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) zu Chrom(III)-Ionen in saurem Milieu beruht; dabei wird der Alkohol zunächst zum Aldehyd oxidiert. Formulieren Sie die Teilgleichungen für Oxidation und Reduktion und fassen Sie beide zu einer Gesamtgleichung zusammen!
- 2 Formaldehyd (Methanal) ist ein stechend riechendes Gas, dessen 37-prozentige wässrige Lösung z. B. zur Sterilisation von Nadelelektroden in der Medizin eingesetzt wird.
Das Nylander-Reagenz ist eine wässrige Lösung von Bismutnitrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) in verdünnter Natronlauge, der als Komplexbildner Kaliumnatriumtartrat zugesetzt wurde. Mit dem Reagenz lassen sich Aldehyde nachweisen, wobei die in der Lösung vorhandenen Bismut(III)-Ionen (Bi^{3+}) zu schwarzem, metallischem Bismut reduziert werden.
Leiten Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Formaldehyd mit Bismut(III)-Ionen aus den Teilgleichungen ab und benennen Sie das Oxidationsprodukt des Formaldehyds!
- 3 Zur Desinfektion von Wasser kann ein Desinfektionsmittel eingesetzt werden, das durch Elektrolyse einer wässrigen Kochsalzlösung mit z. B. Graphitelektroden gewonnen wird.

Redoxpotentiale:

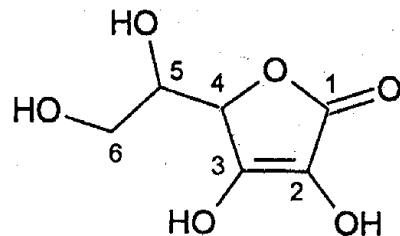
Redoxsystem	Potential
Na/Na^+	$E^0 = -2,71 \text{ V}$
$\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+$ bei pH = 7	$E = -0,41 \text{ V}$
$\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+$	$E^0 = 0 \text{ V}$
OH^-/O_2 bei pH = 7	$E = +0,82 \text{ V}$
Cl^-/Cl_2	$E^0 = +1,36 \text{ V}$

Überpotentiale an Graphitelektroden bei einer Stromdichte von 10^{-1} A/cm^2 :

Gas	Überpotential
Wasserstoff	- 0,970 V
Sauerstoff	+ 1,090 V
Chlor	+ 0,250 V

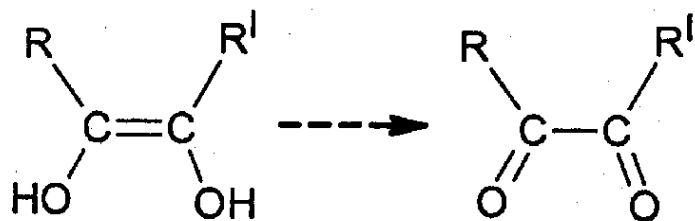
Bei der oben genannten Elektrolyse können an den beiden Elektroden prinzipiell je zwei verschiedene Reaktionen ablaufen. Geben Sie die Reaktionsgleichungen für diese elektrochemischen Vorgänge an! Leiten Sie mithilfe der angegebenen Potentiale und Überpotentiale die Produkte ab, die bei der Elektrolyse einer wässrigen Kochsalzlösung ($c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol/L}$) gebildet werden!

- 4 Zum Verfeinern von Sauerkraut werden Apfelstückchen zugegeben. Während sich diese an der Luft durch Oxidationsprozesse allmählich braun färben, unterbleibt diese Verfärbung im Sauerkraut, aufgrund der reduzierenden Wirkung der enthaltenen Ascorbinsäure.



Strukturformel von Ascorbinsäure

Die Kohlenstoffatome Nr. 2 und 3 werden durch den Sauerstoff der Luft oxidiert. Es entsteht ein Diketon:



Entwickeln Sie ausgehend von der unvollständigen Reaktionsgleichung der Oxidation über die Teilgleichungen die Redoxgleichung für die Reaktion von Ascorbinsäure mit Sauerstoff!

- 5 Ermitteln Sie rechnerisch, ob eine Lösung, die Cu^{2+} - und Cu^+ -Ionen im Verhältnis 10 : 1 enthält, Ascorbinsäure oxidieren kann!

Redoxpotentiale der Ascorbinsäure:

pH-Wert	3,3	4,0	4,0	7,0
E [V]	0,200	0,166	0,127	0,060

Standardpotential:

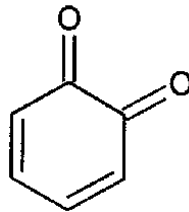
Redoxsystem	E^0 [V]
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	+ 0,16

- 6 Zur Herstellung von Konservendosen wurde früher Weißblech, ein mit Zinn (Sn) überzogenes Eisenblech, verwendet. Die Zinnschicht sollte die Dosen vor Korrosion schützen. Nehmen Sie zu dieser Schutzmaßnahme Stellung und berücksichtigen Sie dabei, dass die aufgebrachte Zinnschicht beim Transport der Dosen verletzt werden kann!

- 7 Mithilfe von Aluminiumfolie lässt sich im Labor eine Halbzelle einer galvanischen Zelle konstruieren, deren Leerlaufspannung unter Standardbedingungen mit 1,54 V der Leerlaufspannung einer Alkali/Mangan-Batterie sehr nahe kommt.

Ermitteln Sie die Materialien, die benötigt werden, um die beschriebene galvanische Zelle aufbauen zu können! Formulieren Sie die Redoxvorgänge, die bei der Entladung dieser Zelle ablaufen!

- 8 Bei der Haarfärbung werden unter anderem leicht oxidierbare aromatische Verbindungen, z. B. Brenzcatechin (1,2-Dihydroxybenzol) auf das Haar gebracht. Das farblose Brenzcatechin wird in basischer Lösung durch Wasserstoffperoxid zum farbigen 1,2-Benzochinon oxidiert.



Strukturformel von 1,2-Benzochinon

Entwickeln Sie über Teilgleichungen die Redoxgleichung für die Reaktion von Brenzcatechin mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2)!

- 9 Derzeit müssen Batterien von Herzschrittmachern regelmäßig operativ ausgetauscht werden. In Zukunft soll dies durch den Einsatz von Glucose/Sauerstoff-Brennstoffzellen vermieden werden, da sowohl Sauerstoff als auch D-Glucose im Körper ständig zur Verfügung stehen.
- 9.1 In einer Glucose/Sauerstoff-Brennstoffzelle wird im sauren Milieu Glucose am C^1 -Atom zur Gluconsäure umgesetzt.
Formulieren Sie die Teilgleichungen für Anoden- und Kathoden-Reaktion dieser Brennstoffzelle! Nicht an der Reaktion beteiligte Molekülbestandteile können abgekürzt werden.
- 9.2 Bei einem pH-Wert von 7 beträgt das Redoxpotential der Glucose/Gluconsäure-halbzelle $E = -0,364 \text{ V}$.
Erläutern Sie mithilfe der Nernst-Gleichung, wie sich eine Konzentrationsverringerung von Glucose im Gewebe auf das Redoxpotential der Halbzelle und ihre Reduktionskraft auswirkt!

10 Mithilfe einer Aluminiumdose, einem Graphit-Stab und konzentrierter Kochsalzlösung lässt sich eine galvanische Zelle konstruieren. An einem der Prozesse, die in dieser Zelle ablaufen, ist Luftsauerstoff beteiligt. Um den Reaktionsverlauf zu untersuchen, wird die Kochsalzlösung mit Phenolphthalein versetzt. Bei der Stromentnahme verfärbt sich dieser Indikator ausgehend vom Graphit-Stab pink.

10.1 Fertigen Sie eine beschriftete Skizze der galvanischen Zelle an und formulieren Sie Reaktionsgleichungen für die bei der Entladung an den Elektroden ablaufenden Prozesse!

10.2 Berechnen Sie die Spannung der galvanischen Zelle bei einer Sauerstoff-Konzentration von $c(\text{O}_2) = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, einem pH-Wert von 7,0 und einer Aluminiumionen-Konzentration von $c(\text{Al}^{3+}) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$!

$$(E^0(\text{Al}/\text{Al}^{3+}) = -1,66 \text{ V}; E^0(\text{OH}^-/\text{O}_2) = + 0,40 \text{ V})$$

11 Schwefeldioxid kann mit im Wein enthaltenen Oxidationsmitteln reagieren. Dadurch wird der Grad der notwendigen Schwefelung beeinflusst.

11.1 Wein enthält u. a. gelöste Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen. Entwickeln Sie über Teilgleichungen die Redoxgleichung für die Reaktion von Schwefeldioxid mit Eisen-Ionen, bei der im sauren Milieu Sulfat-Ionen entstehen!

11.2 Ermitteln Sie rechnerisch, ob die unter 11.1 genannte Reaktion unter den Bedingungen

$$\begin{aligned} c(\text{Fe}^{2+}) &= 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}, \\ c(\text{Fe}^{3+}) &= 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}, \\ c(\text{SO}_4^{2-}) &= 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}, \\ c(\text{SO}_2) &= 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L und pH} = 3,0 \end{aligned}$$

abläuft und damit einen Einfluss auf den Grad der Schwefelung hat!

$$(E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = + 0,77 \text{ V}; E^0(\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}) = + 0,17 \text{ V})$$