

1. VD / F2003 / BAUG, ERDW, UMNW

Schriftliche Prüfung - Chemie

Aufgabe 1: Schnaps als Energiequelle (Thermodynamik) (10 Punkte)

Der bei uns verkaufte Schnaps ist meistens 45° stark, d.h., 45 Volumen% sind reiner Alkohol (Ethanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). Wird der Schnaps getrunken, so wird der Alkohol in den Zellen vollständig zu Kohlendioxid und Wasser verbrannt. Beantworten Sie in diesem Zusammenhang, und immer (ausser b) und g)) bezogen auf einen ganzen Liter 45°-Schnaps, die folgenden Fragen:

Jede Antwort a) bis j) gibt max. 1 Punkt.

- Welche Stoffmenge Ethanol enthält ein Liter 45-gradiger Schnaps?
- Wie lautet die Reaktionsgleichung der Verbrennung von Ethanol?
- Wieviel Energie kann der Körper durch die Verbrennung des Alkohols von 1 Liter Schnaps gewinnen (bei 25 °C)?
- Welche Wärmemenge (Enthalpie) wird dabei frei gesetzt (bei 25 °C)?
- Wie gross ist die Entropieänderung der Reaktion (bei 25 °C)?
- Wie gross ist die gesamte Entropieänderung im Universum (System + Umgebung) bei 25 °C?
- Wie gross ist die Gleichgewichtskonstante der Verbrennung von Ethanol (bei 25 °C)?
- Wieviel Liter Wasser werden durch die Verbrennung des Alkohols aus 1 Liter Schnaps produziert?
- Angenommen, Sie nutzen die bei der Verbrennung des Alkohols aus 1 Liter Schnaps frei gewordene Arbeit, um selber in die Höhe zu klettern, um wie viele Meter können Sie ihre (angenommene) Masse von 75 kg vertikal heben, wenn der Wirkungsgrad dieser Umwandlung von chemischer in potentielle Energie 40% ($\eta = 0.4$) beträgt?
- Wie gross ist die unter c) berechnete Energie, wenn Sie die Körpertemperatur von 37 °C berücksichtigen?

Daten und Angaben: Alle benötigten Daten finden Sie auf den Atkins-Tabellen

Gaskonstante: $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Erdbeschleunigung: $g = 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

Es gilt immer konstanter Standarddruck $p^\circ = 1 \text{ bar}$ und, ausser bei j), immer eine konstante Referenztemperatur $T_R = 298 \text{ K}$

$1 \text{ J} = 1 \text{ Nm} = 1 \text{ kg m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$

Zwischenresultate dürfen Sie grosszügig runden.

Aufgabe 2: Anorganische Chemie**(15 Punkte)**

Die 4.Hauptgruppe des Periodensystems besteht aus den Elementen C, Si, Ge, Sn und Pb.

a) Vergleichen Sie die Elemente bezüglich folgender Eigenschaften, indem Sie zwischen beide Elemente jeweils ein < („kleiner als“) bzw. > („grösser als“) setzen.

Atomradius	C	Si
Elektronegativität	C	Pb
Saurer Charakter der Oxide	C	Sn
pK _{a1} der E(IV)-Säure	C	Si
1. Ionisierungsenergie		C Ge
Metallcharakter	C	Sn

b) Kohlenstoff besitzt eine elektrisch leitfähige Modifikation. Welche ist das? Wie ist der Kohlenstoff in diesem Fall hybridisiert und warum ist die Modifikation leitfähig?

c) Die Oxide CO₂ und SiO₂ besitzen trotz gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung grundlegend unterschiedliche Strukturen. Zeichnen Sie Lewis-Formeln beider Oxide (einschliesslich aller freien Valenzelektronenpaare). Bestimmen Sie die geometrische Umgebung von C bzw. Si mit Hilfe der VSEPR-Theorie. Was ist die Ursache der unterschiedlichen Strukturen?

d) C und Si bilden gasförmige Wasserstoffverbindungen der Zusammensetzung CH₄ (Methan) und SiH₄ (Silan). Wie verhalten sich beide Gase bei Einleitung in Wasser sowie bei Umsetzung mit Sauerstoff (Reaktionsgleichungen)? Beachten Sie dabei die Polarität der Element-Wasserstoff-Bindungen.

e) Natriumsilikat Na₄SiO₄ kommt als 30%ige wässrige Lösung (ρ = 1.4 g·cm⁻³) in den Handel („Wasserglas“). Wie stellt man 500 ml einer 0.5 molaren Natriumsilikatlösung her? Reagiert diese Lösung sauer oder basisch? (Si(OH)₄: pK_{a1} = 9.66)

Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Natriumsilikat mit Salzsäure. Wie heisst das Reaktionsprodukt?

f) Skizzieren Sie eine Zelle des Blei-Akkumulators im geladenen Zustand. Achten Sie auf die korrekte Beschriftung der Elektroden (einschliesslich der Angabe von Plus- und Minuspol) und der Elektrolyt-Lösung sowie eine Angabe zur Richtung des Elektronenflusses während der Entladung.

Formulieren Sie die chemische Gleichung für den Entladungsprozess. Berechnen Sie ausserdem die Zellspannung der Standardzelle sowie Δ_rG° und die Gleichgewichtskonstante bei 298K.



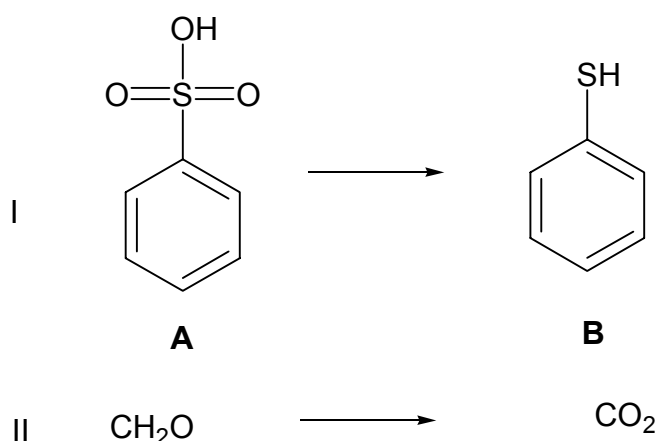
Warum lässt sich kein analoger „Zinn-Akkumulator“ bauen?

Die Löslichkeit von Zinn(II)-sulfat in wässriger Lösung beträgt 1 mol·l⁻¹.

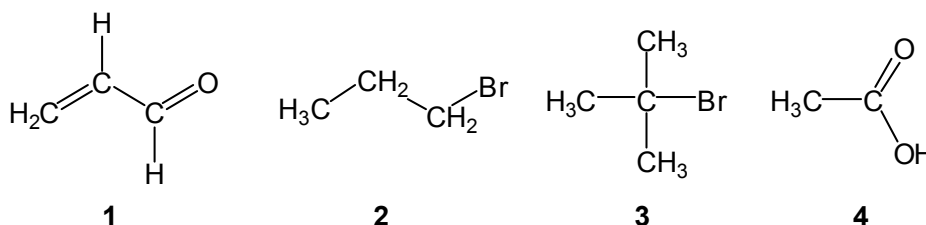
Aufgabe 3: Organische Chemie**(15 Punkte)**

Unter anaeroben Bedingungen sind gewisse Mikroorganismen in der Lage, organische Sulfonsäuren zu reduzieren; gleichzeitig wird anderes organisches Material („CH₂O“) zu Kohlendioxid umgewandelt.

Benzensulfonsäure (**A**) wird unter diesen Bedingungen zu Thiophenol (**B**) reduziert (Reaktion I); organisches Material („CH₂O“) wird zu CO₂ oxidiert (Reaktion II).



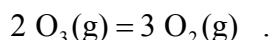
- Formulieren Sie eine Gleichung für obigen Redox-Prozess! (4 Punkte)
- Welchen pH-Wert weist eine wässrige Lösung von Thiophenol ($c_a = 10^{-3}$ M) auf? ($pK_a(\text{Thiophenol}) = 6.3$). (2 Punkte)
- Welcher Anteil (%) von Thiophenol liegt bei pH = 7 in deprotonierter Form vor? (2 Punkte)
- Phenol weist einen pK -Wert von 10 auf. Führen Sie Gründe an, warum der pK -Wert von Thiophenol wesentlich tiefer liegt. (2 Punkte)
- Welche Produkte können entstehen, wenn sich im Wasser (pH = 7) neben Thiophenol auch noch die Verbindungen 1 - 4 befinden? Formulieren Sie detaillierte Reaktionsmechanismen für die Bildung der von Ihnen gewählten Produkte! (5 Punkte)



Hinweise: - alle Reaktionen finden bei $\theta = 25$ °C statt.
 - die Verbindungen 1 – 4 können sowohl mit Thiophenol als auch untereinander reagieren

Aufgabe 4: Kinetik**(10 Punkte)****1 Zersetzung von Ozon**

Ozon O_3 ist eine allotrope Form von Sauerstoff O_2 . Es zersetzt sich in der Gasphase gemäss der Bruttogleichung



Experimentell findet man, dass die Geschwindigkeit dieser Reaktion abhängig ist von der Zusammensetzung der Gasphase. Mit einem Ozonisator wurde Ozon erzeugt und die Umwandlung bei 25 °C einmal in reinem Sauerstoff (a) und einmal in Luft (b) als Funktion der Zeit t nach dem Start der Reaktion gemessen. Die Anfangskonzentrationen von Ozon waren in den beiden Experimenten verschieden.

	Zeit t / min	20	30	40	50	60	70
(a)	Ozon-Konzentration $[\text{O}_3]$ / μM	12.07	9.67	7.80	6.20	5.13	4.07
(b)	Ozon-Konzentration $[\text{O}_3]$ / μM	59.7	55.0	50.6	46.8	43.1	39.7

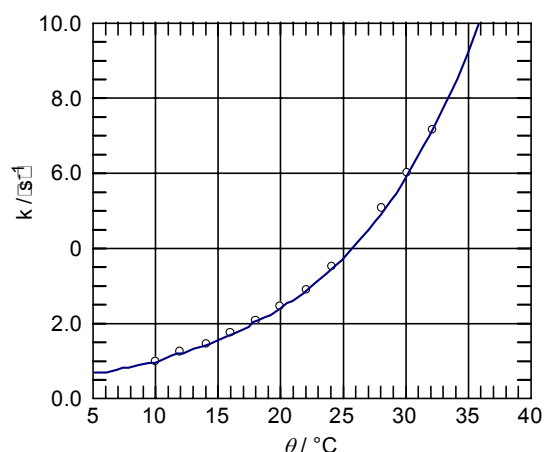
Die Kinetik folgt einem Zeitgesetz erster Ordnung in der Ozon-Konzentration.

- 1.1 Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstanten $k_{(a)}$ und $k_{(b)}$ der Reaktion in den Gasen. Gehen Sie dazu wie folgt vor: Linearisieren Sie die Messdaten in der Tabelle, stellen Sie die Werte graphisch dar und ermitteln Sie aus den Auftragungen die Geschwindigkeitskonstanten. Verwenden Sie dazu das beiliegende Millimeterpapier. *Hinweis: Achten Sie auf korrekte Vorzeichen und Einheiten! Unsaubere oder unvollständige Diagramme führen zu Punkteabzug!*
- 1.2 Geben Sie die Halbwertszeiten $t_{1/2}$ für die beiden Reaktionen an.
- 1.3 Bestimmen Sie die Anfangskonzentrationen $[\text{O}_3](0)$ von Ozon in den beiden Experimenten
- 1.4 Berechnen Sie die Änderung des Gesamtdrucks in der geschlossenen starren Messzelle im Experiment (b), wenn sich alles Ozon zersetzt hat.

2 Oxidation von Fe^{2+} durch ClO_3^-

In seiner berühmten Veröffentlichung^a zitiert Svante Arrhenius Messdaten von John Hood über die Oxidation von Eisen(II)sulfat durch Kaliumchlorat in saurer wässriger Lösung. Die Abbildung zeigt, dass die von Arrhenius postulierte Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k (ausgezogene Kurve) eine sehr gute Beschreibung der Werte (Kreise) liefert.

^a S. Arrhenius, Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren, *Z. Phys. Chem.* **4** (1889) 226.



- 2.1 Bestimmen Sie die Arrhenius-Aktivierungsenergie E_a der untersuchten Oxidationsreaktion.

Viel Erfolg !