

Stoffumfang der Klausur GK 13 Chemie am 26.02.09 (Literatur: Schroedel, Chemie heute, S II):

- **Energetik:** Enthalpie, Entropie, freie Enthalpie (S. 56, 57, 61-63, 65)
- **chemisches Gleichgewicht und MWG:** Druck-, Temperatur-, Konzentrationsabhängigkeit, Prinzip von Le Chatelier, Massenwirkungsgesetz (S. 86-89, 92, 93, 98, 99, 105)
- **Säuren und Basen:** pH-Wert, Brönsted-Definition, Säure-Base-Paare, Protolyse und Autoprotolyse, Säure- und Basenstärke, pK_S - und pK_B -Werte, pH-Wert-Berechnungen starker und schwacher Säuren und Basen (S. 107-110, 112-114)

1. Begriffe und Definitionen

Machen Sie sich mit den folgenden Begriffen und den zu Grunde liegenden Definitionen vertraut:

a) aus dem Themengebiet **Energetik:**

Enthalpie, Entropie, freie Enthalpie, Standardbildungsenthalpien und Standardentropie, Reaktionsenthalpien und -entropien.

b) aus dem Themengebiet **chemisches Gleichgewicht:**

umkehrbare Reaktionen und Einfluss äußerer Zwänge, Prinzip von Le Chatelier, Massenwirkungsgesetz und Gleichgewichtskonstanten, Partialdrücke.

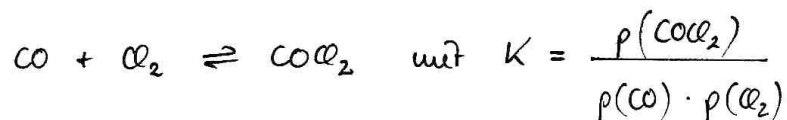
c) aus dem Themengebiet **Säuren und Basen:**

Säuren und Basen nach Arrhenius und Brönsted, Protolyse und Autoprotolyse, Säure- und Basenstärke, starke und schwache Säuren und Basen, Säure- und Basenkonstanten, pH-, pK_S - und pK_B -Werte.

2. Bildung von Phosgen

Betrachten Sie das chemische Gleichgewicht der Reaktion von Kohlenmonoxid (CO) mit Chlorgas (Cl_2) zu Phosgen ($COCl_2$).

a) Stellen Sie die Reaktionsgleichung der Gleichgewichtsreaktion auf und geben Sie die Gleichung an, mit der Sie die Gleichgewichtskonstante berechnen können.



b) Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie, die Reaktionsentropie sowie die freie Reaktionsenthalpie bei $T = 25^\circ C$. Verwenden Sie für Phosgen die Werte $\Delta_f H^\circ = -220 \text{ kJ/mol}$ und $S^\circ = 284 \text{ J/(mol K)}$.

$$CO : \quad \Delta_f H^\circ = -111 \text{ kJ/mol} \quad S^\circ = 0,198 \text{ kJ/mol}\cdot K$$

$$Cl_2 : \quad \Delta_f H^\circ = 0 \text{ kJ/mol} \quad S^\circ = 0,223 \text{ kJ/mol}\cdot K$$

$$COCl_2 : \quad \Delta_f H^\circ = -220 \text{ kJ/mol} \quad S^\circ = 0,284 \text{ kJ/mol}\cdot K$$

$$\Rightarrow \Delta_R H^\circ = -109 \text{ kJ/mol} , \quad \Delta_R S^\circ = -0,137 \text{ kJ/mol}\cdot K , \quad \Delta_R G^\circ = -68 \text{ kJ/mol}$$

c) Erläutern Sie das Vorzeichen, das Sie bei der Berechnung der Reaktionsentropie erhalten haben. Wieso nimmt die Entropie bei der Reaktion zu bzw. ab?

$\Delta_R S^\circ < 0$, die Entropie nimmt also ab, weil aus zwei Gasmolekülen ein einzelnes entsteht. Damit nimmt die Anzahl der Zustände, die das System annehmen kann, ab. Einfach ausgedrückt: die „Unordnung“ nimmt ab.

d) Berechnen Sie aus den thermodynamischen Daten aus (b) die Gleichgewichtskonstanten K der Reaktion für die Temperaturen T = 200 K, 400 K, 600 K, 800 K und 1000 K. Für welche Temperatur erwarten Sie K = 1?

| T [K] | 200 | 400 | 600 | 800 | 1000 |
|-------|---------------------|------------------|-----|------|-------|
| K | $1,1 \cdot 10^{24}$ | $1,1 \cdot 10^7$ | 191 | 0,81 | 0,031 |

$$K = 1 \Rightarrow \ln K = -\frac{\Delta_R G}{R \cdot T} = 0 \Rightarrow \Delta_R G = 0 \Leftrightarrow T = \frac{\Delta_R H}{\Delta_R S}$$

$$\Rightarrow T = 795,6 \text{ K}$$

e) Wie hoch sind die Partialdrücke der einzelnen Komponenten CO, Cl₂ und COCl₂ bei einer Temperatur von 800 K und einem Gesamtdruck von 1000 hPa? Gehen Sie dabei von einer stöchiometrischen Mischung von CO und Cl₂ aus.

Es gilt: $p_{\text{ges.}} = p(\text{COCl}_2) + p(\text{CO}) + p(\text{Cl}_2) = 1000 \text{ hPa}$ Gesamtdruck

$p(\text{CO}) = p(\text{Cl}_2)$ stöchiometrische Gasmischung

Setze: $p(\text{CO}) = x \rightarrow K = \frac{1000 \text{ hPa} - 2x}{x^2}$

$$\Rightarrow x^2 + \frac{2}{K} \cdot x - \frac{1000}{K} = 0 \Rightarrow x_{1/2} = -\frac{1}{K} \pm \sqrt{\frac{1}{K^2} + \frac{1000}{K}}$$

$$\Rightarrow x = 33,9$$

$$\Rightarrow p(\text{CO}) = p(\text{Cl}_2) = 33,9 \text{ hPa} \text{ und } p(\text{COCl}_2) = 932,2 \text{ hPa}$$

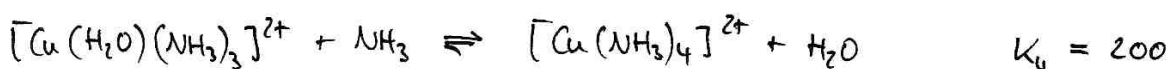
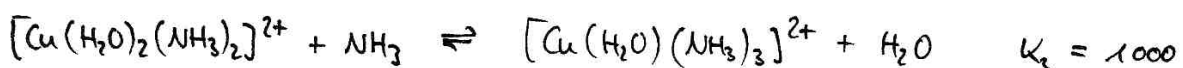
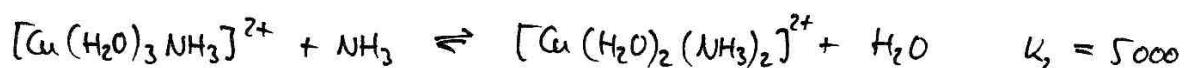
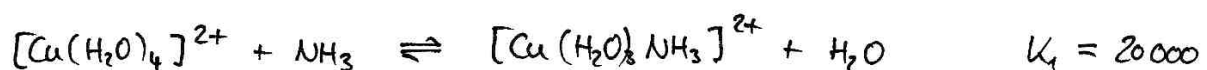
3. Komplexbildung

In wässriger Lösung bilden Metallionen meist mit Wassermolekülen oder mit den in der Lösung enthaltenen Anionen sog. Komplexe (siehe dazu Schroedel, Chemie S II, Seite 193 und 196). In einem Komplex sind an das Zentralion die sog. Liganden über koordinative Bindungen gebunden, die in der Regel schwächer sind als „normale“ kovalente chemische Bindungen. Der Austausch von Liganden erfolgt in Gleichgewichtsreaktionen.

Betrachtet sei im folgenden die Bildung des Kupfertetramminkomplexes $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ aus aquatisierten Kupferionen $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ und Ammoniak NH_3 .

a) Stellen Sie die Gleichgewichtsreaktionen für die einzelnen Austauschgleichgewichte auf. Starten Sie dabei mit den aquatisierten Kupferionen und ersetzen Sie pro Reaktion jeweils ein Wassermolekül durch ein Ammoniakmolekül, bis Sie den Tetramminkomplex erhalten.

Die Werte der einzelnen Konstanten liegen bei $K_1 = 20000$, $K_2 = 5000$, $K_3 = 1000$ und $K_4 = 200$.



b) Vereinfacht kann man die Reaktion auch als direkte Umwandlung von aquatisierten Kupferionen in den Tetramminkomplex in einem Schritt angeben. Stellen Sie diese Reaktionsgleichung und die Gleichung der Gleichgewichtskonstanten K auf.

Der Wert für K beträgt $2 \cdot 10^{13}$.



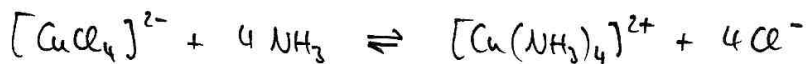
$$K = \frac{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) \cdot c^4(\text{H}_2\text{O})}{c([\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}) \cdot c^4(\text{NH}_3)}$$

c) Sehen Sie eine Möglichkeit, K (Teil b) aus K_1 , K_2 , K_3 und K_4 (Teil a) zu berechnen?

Durch fortschreitendes Einsetzen und Kürzen erhält man:

$$K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = K$$

d) Gibt man eine ausreichende Menge Chlorid-Ionen zu aquatisierten Kupferionen, bildet sich der Kupfertetrachlorokomplex $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. Die Gleichgewichtskonstante dieser Gesamtreaktion ist $K = 3$. Was geschieht, wenn Sie zu dem Chlorokomplex eine ausreichende Menge Ammoniak geben? Begründen Sie mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten.



wobei das Gleichgewicht weit auf der Seite des Tetramminkomplexes liegt. NH_3 verdrängt also Cl^- aus dem Komplex, weil NH_3 den stabileren Komplex mit Cu^{2+} bildet. Dies erkennt man daran, dass

$$K(\text{Tetraamin}) = 2 \cdot 10^{13} \gg K(\text{Chloro}) = 3$$

4. pH-Werte und Konzentrationen von Säuren und Basen

a) Rauchende Salzsäure ist eine 37%ige Lösung von HCl in Wasser; dies entspricht einer Stoffmengenkonzentration von 12 mol/l. Was ist der pH-Wert von rauchender Salzsäure?

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -1,08$$

b) Wie müssten Sie rauchende Salzsäure mit Wasser verdünnen, um 250 ml einer Lösung mit $\text{pH} = 0$ zu erhalten?

$$\text{pH} = 0 \Leftrightarrow c(\text{H}^+) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 0,25 \frac{\text{mol}}{250 \text{ ml}} \Rightarrow 20,83 \text{ ml HCl, rauchend}$$

mit 229,16 ml H_2O verdünnen

c) Für eine Probe Obstessig misst man einen pH-Wert von 2,8. Wie hoch ist die Konzentration an Essigsäure in diesem Essig ($\text{p}K_s = 4,76$)?

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_s - \lg c_0) \Leftrightarrow \lg c_0 = \text{p}K_s - 2 \cdot \text{pH} = -0,84$$

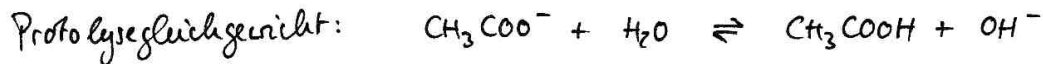
$$c_0 = 0,145 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

d) Welchen pH-Wert hat eine Lösung von 16,4 g wasserfreiem Natriumacetat in 250 ml Wasser? Verwenden Sie $pK_B(\text{Acetat}) = 9,24$ und stellen Sie die relevante Protolysegleichung auf.

$$16,4 \text{ g NaAc} \hat{=} 0,2 \text{ mol NaAc} \Rightarrow c(\text{NaAc}) = \frac{0,2 \text{ mol}}{0,25 \text{ l}} = 0,8 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$pOH = \frac{1}{2} (pK_B - \lg c_0) = \frac{1}{2} (9,24 - \lg 0,8) = 4,67$$

$$pH = 14 - pOH = 9,33$$



e) Wie viel Gramm Natriumhydroxid müssen Sie in 100 ml Wasser lösen, um eine Lösung mit pH 11 zu erhalten?

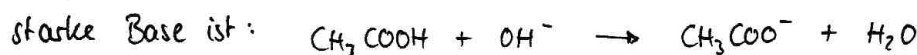
$$pH = 11 \Leftrightarrow pOH = 3 \Leftrightarrow c(\text{OH}^-) = 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \Rightarrow 4 \text{ mg NaOH auf } 100 \text{ ml H}_2\text{O}$$

f) Was geschieht, wenn Sie zu 100 ml einer Essigsäurelösung mit $c = 1 \text{ mol/l}$ eine Menge von 5,6 g Kaliumhydroxid geben? Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf und ermitteln Sie den pH-Wert der Lösung, die Sie am Ende erhalten.

$$5,6 \text{ g KOH} \hat{=} 0,1 \text{ mol KOH} = n(\text{OH}^-)$$

$$100 \text{ ml CH}_3\text{COOH mit } c = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \Rightarrow n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ mol}$$

Es findet eine vollständige Neutralisation statt, da OH^- eine



Man erhält also eine Kaliumacetatlösung mit $c = \frac{0,1 \text{ mol}}{100 \text{ ml}} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$.

$$pOH = \frac{1}{2} (pK_B - \lg c_0) = 4,62 \Rightarrow pH = 9,38$$

g) Für ein korrespondierendes Säure-Base-Paar HA/A^- gilt allgemein: $pK_S(\text{HA}) + pK_B(\text{A}^-) = 14$. Leiten Sie diese Gesetzmäßigkeit mit Hilfe der Definitionsgleichungen für die Säure- und Basenkonstanten her.

$$K_S = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \quad \text{und} \quad K_B = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$$

$$\Rightarrow K_S \cdot K_B = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \cdot \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$$

wobei $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14}$ nach Autoprotolysegleichgewicht des Wassers

$$\Rightarrow pK_S + pK_B = 14 \quad \text{nach Logarithmieren.}$$