

Aufgabe 1

Am 13. Januar 2011 kenterte im Rhein auf der Höhe der Loreley ein Frachter mit knapp 2400 Tonnen konzentrierter Schwefelsäure an Bord.

Verschiedenen Zeitungsberichten war Folgendes zu entnehmen:

Die Bergung des Frachters erwies sich als schwierig, da Wasser in die Stahl tanks (Material: Eisenlegierung) eingedrungen war und sich Wasserstoff gebildet hatte. Nachdem man den Wasserstoff durch Einleitung von Stickstoff verdrängt hatte, begann man, die Schwefelsäure in ein anderes Schiff zu pumpen. Dabei sackte der verunglückte Frachter ab und drohte auseinander zu brechen. Man beschloss deshalb, einen Teil der Säure, maximal 80 Tonnen pro Stunde (12 Liter pro Sekunde), kontrolliert in den Rhein abzulassen. Zu dieser Zeit flossen etwa 1,6 Millionen Liter Wasser pro Sekunde den Rhein hinunter. Während der Maßnahmen wurden unterhalb der Unglücksstelle regelmäßig Wasserproben entnommen und untersucht.

Angaben zur konzentrierten Schwefelsäure:

Dichte: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Massenanteil: $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$, (d.h. 100 g Lösung enthalten 96 g reine Schwefelsäure)

- 1.1 Erstellen Sie die Reaktionsgleichungen für die 1. und 2. Protolysereaktion der Schwefelsäure mit Wasser und begründen Sie jeweils die Gleichgewichtslage.
3 VP
- 1.2 Formulieren Sie eine begründete Hypothese zur Erklärung der Wasserstoffentwicklung nach Wassereintritt in die Tanks und geben Sie hierfür eine Reaktionsgleichung an.
Ordnen Sie diese Reaktion einem Reaktionstyp zu und begründen Sie ihre Entscheidung.
3 VP
- 1.3 Berechnen Sie den pH-Wert einer Schwefelsäure-Lösung unter Vernachlässigung der 2. Protolysestufe, die durch Zugabe von 12 Litern konzentrierter Säure zu 1,6 Millionen Litern reinen Wassers entsteht.
Beurteilen Sie die Übertragbarkeit dieses Ergebnisses auf die Verhältnisse im Rhein.
4 VP
- 1.4 Beschreiben Sie ein quantitatives analytisches Verfahren, mit dem man die Säurekonzentration einer entnommenen Wasserprobe bestimmen kann.
Erläutern Sie die Auswertung.
4 VP
- 2.1 Schwefelsäure ist eine der wichtigsten Grundchemikalien der Welt. Sie wird nach dem Kontaktverfahren hergestellt. Dieses Verfahren lässt sich in drei Schritte gliedern:
 - a) Gewinnung von Schwefeldioxid aus den Elementen
 - b) Oxidation des Schwefeldioxids zu Schwefeltrioxid in einer Gleichgewichtsreaktion im Kontaktofen in Gegenwart eines Katalysators
$$2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$$
 - c) Umsetzung des Schwefeltrioxids zu Schwefelsäure

- Erläutern Sie anhand der *Tabelle 1* den Einfluss der Temperatur auf die Gleichgewichtslage der unter b) beschriebenen Reaktion.
- Nennen und begründen Sie eine geeignete Maßnahme, um die Ausbeute an Schwefeltrioxid bei einer Temperatur von 600 °C zu erhöhen.

Tabelle 1:

Anteil an Schwefeltrioxid im Gleichgewicht bei unterschiedlichen Temperaturen

Temperatur in °C	400	600	800	900
Schwefeltrioxid-Anteil in Vol.-%	97,0	68,2	22,3	12,0

3 VP

- 2.2 In *Diagramm 1* wird der Einfluss der Temperatur und eines Katalysators bei konstantem Druck auf die Lage und die Zeit bis zur Einstellung des chemischen Gleichgewichts zwischen Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid dargestellt.

Ordnen Sie den drei in der Abbildung gezeichneten Graphen A, B und C mögliche Reaktionsbedingungen zu. Begründen Sie ihre Zuordnung.

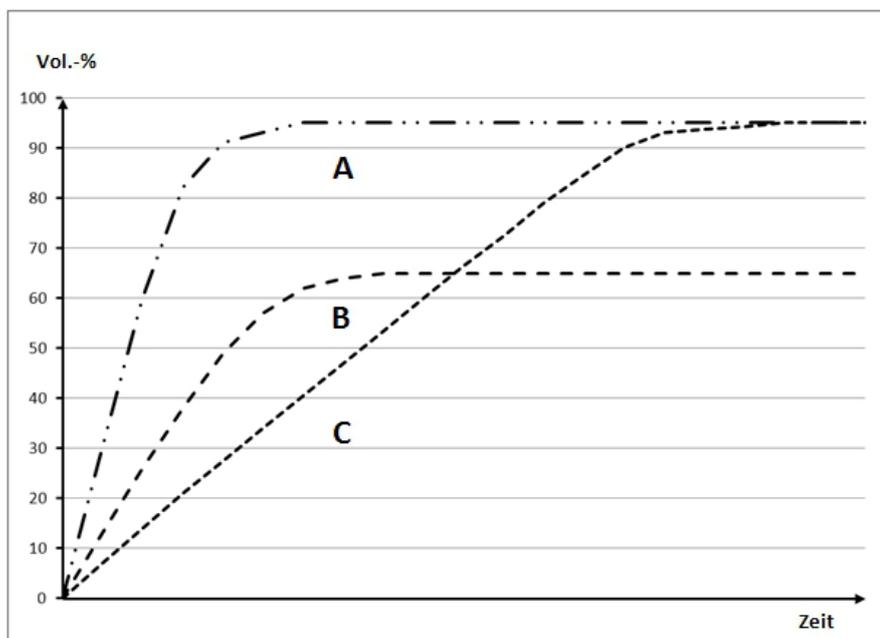


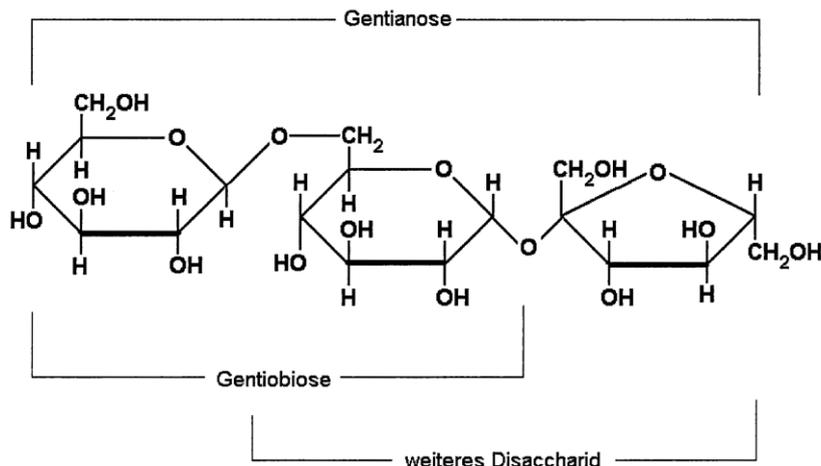
Diagramm 1

3 VP

20 VP

Aufgabe 2

- 1 Am Funtensee in den Berchtesgadener Alpen liegt auf über 1600 m eine Brennhütte für die Herstellung von Enzianschnaps. Hier wird alle sieben Jahre zum Ende des Winters der Gelbe Enzian (*Gentiana lutea*) ausgegraben, um daraus Schnaps herzustellen. Aus den zerkleinerten Wurzelknollen, Hefe und Quellwasser wird die Maische hergestellt. Die Wurzelknollen enthalten u.a. das Trisaccharid Gentianose, welches der Pflanze als Reservestoff dient und für den Menschen unverdaulich ist. Im Maischebottich hydrolysieren die von zugesetzten Hefezellen produzierten Enzyme die Gentianose zu Monosacchariden, die dann zu Ethanol vergären. Nach drei Wochen wird diese Maische destilliert und das Destillat ins Tal gebracht.
- Benennen Sie die Monosaccharid-Bausteine der Gentianose von links nach rechts, deren Verknüpfungen und den weiteren Disaccharid-Baustein.
 - Formulieren Sie die vollständige Reaktionsgleichung der Hydrolyse mit Summenformeln.
 - Zeichnen Sie die offenkettige Form des rechten Monosaccharidbausteins der Gentianose in der FISCHER-Projektion.

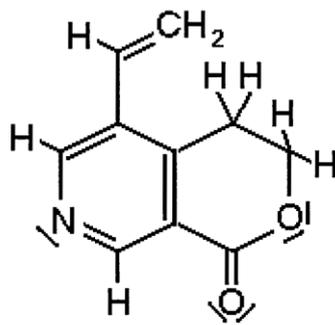


5 VP

- 2 Der enzymatische Abbau von Gentianose soll verfolgt werden. Dazu werden einer Gentianoselösung vor der Zugabe von Hefezellen und im weiteren Verlauf der Hydrolyse Proben entnommen. Beim Abbau entstehen zunächst ein Disaccharid und ein Monosaccharid.
- Mit den entnommenen Proben wird jeweils die TOLLENS-Probe durchgeführt. Beschreiben Sie deren Durchführung und erklären Sie die zu erwartenden Beobachtungen.
 - Geben Sie an, wie experimentell nachgewiesen werden kann, an welcher Stelle das Trisaccharid zuerst gespalten wird und begründen Sie Ihr Vorgehen.

6 VP

- 3 Aus den Monosacchariden des Hydrolysats wird unter Sauerstoffabschluss durch alkoholische Gärung Ethanol und Kohlenstoffdioxid gebildet.
- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung mit Summenformeln.
 - Berechnen Sie die Masse des Ethanols und das Volumen des dabei gebildeten Gases in dieser Höhenlage ($V_m = 27,3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$). Gehen Sie dabei von 200 g Monosaccharid aus. **3 VP**
- 4 Es wird behauptet, dass 100 Gramm Trinkalkohol (Ethanol) einen höheren Brennwert als 100 Gramm Traubenzucker (Glucose) haben.
- Bewerten Sie diese Aussage über geeignete Berechnungen. **4 VP**
- 5 In der Enzianwurzel sind neben der Gentianose noch weitere Inhaltsstoffe enthalten, die dem Enzianschnaps seinen typischen Geschmack verleihen, z.B. Gentianin.
- Eine wässrige Gentianinlösung ist alkalisch. Erklären Sie diesen Sachverhalt.



Gentianin

2 VP

20 VP

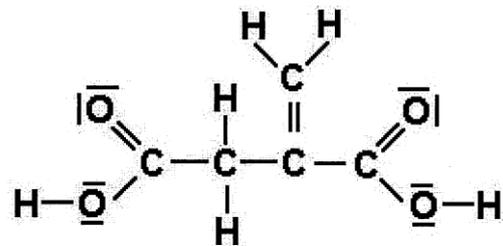
Aufgabe 3

Kunststoffe für Zahnersatz und Zahnfüllungen, Superabsorber in Babywindeln und Scheiben aus Plexiglas sind trotz ihrer unterschiedlichen Eigenschaften strukturell miteinander verwandt, es sind Polyacrylate.

Polyacrylate entstehen durch Polymerisation, an der auch unterschiedliche Monomere beteiligt sein können. In solchen Fällen spricht man von Copolymerisation, die Produkte bezeichnet man als Copolymere.

Mögliche Monomere für die Herstellung von Polyacrylaten sind z.B. Acrylsäure (Propensäure, Schmelztemperatur: 14 °C), Acrylsäuremethylester (Propensäuremethylester, Schmelztemperatur: -74 °C) und Itaconsäure (Schmelztemperatur: 168 °C).

Itaconsäure gewinnt zunehmend an Bedeutung, da sie aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt wird.



Itaconsäure

Die Herstellung von Acrylsäure erfolgt aus Propen, das aus Erdöl gewonnen wird. Bei der Acrylsäuresynthese wird zuerst Propen unter Zuhilfenahme von Katalysatoren mit Sauerstoff zu Propenal und einem weiteren Reaktionsprodukt umgesetzt. Anschließend reagiert Propenal mit Sauerstoff zu Acrylsäure.

- 1 Formulieren Sie die beiden Reaktionsgleichungen für die Herstellung von Acrylsäure.
Begründen Sie mithilfe von Oxidationszahlen, dass es sich hier um Redoxreaktionen handelt. **4 VP**

- 2 Zeichnen Sie die Strukturformel von Propensäuremethylester mit allen bindenden und nichtbindenden Elektronenpaaren.
Begründen Sie die unterschiedlichen Schmelztemperaturen der drei im einleitenden Text genannten Monomere. **4 VP**

- 3.1 Geben Sie einen charakteristischen Strukturformelausschnitt des Copolymers an, das aus den beiden Monomeren Itaconsäure und Propensäuremethylester aufgebaut ist. **2 VP**

- 3.2 Bei der Umsetzung dieses Copolymers mit Ethan-1,2-diol entsteht ein Kunststoff mit veränderten Eigenschaften.
- Zeichnen Sie einen Ausschnitt des neuen Copolymers, der die Veränderung verdeutlicht.
 - Benennen Sie den Reaktionstyp.
 - Erläutern Sie die elastischen und thermischen Eigenschaften vor und nach der Zugabe unterschiedlicher Mengen des Diols. **6 VP**
- 4 Da Propensäure zur Polymerisation neigt, wird sie stabilisiert und stark gekühlt aufbewahrt. In dieser Form kann ihre Stoffmengenkonzentration durch Titration bestimmt werden. Bei Vorlage von 20,0 mL einer wässrigen Lösung von Propensäure werden bis zum Erreichen des Äquivalenzpunktes 7,8 mL Natronlauge ($c = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) verbraucht. Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration der Probelösung und die Masse der darin enthaltenen Propensäure. **4 VP**

20 VP

Aufgabe 4

Gold ist ein Edelmetall und wird seit jeher als Schmuck, Zahlungsmittel und insbesondere in Zeiten unsicherer Märkte als Wertanlage verwendet.

- 1 Das Standardpotenzial für das Redoxpaar Au/Au^+ bestätigt den edlen Charakter von Gold.
 - Beschreiben Sie einen vollständigen Versuchsaufbau zur experimentellen Bestimmung des Standardpotenzials für das Redoxpaar Au/Au^+ .
 - Berechnen Sie die Spannung des galvanischen Elements der Redoxpaare Zn/Zn^{2+} und Au/Au^+ unter Standardbedingungen.
 - Erklären Sie am Beispiel des galvanischen Elements $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Au}^+/\text{Au}$ das Zustandekommen einer Spannung. **6 VP**

- 2.1 Im Orient wurden bis in die Mitte des letzten Jahrhunderts Gegenstände auf traditionelle Weise vergoldet. Bei diesem historischen Verfahren wird ein Tonbecher in ein Gefäß gestellt. Der Tonbecher ist mit einer Gold(I)-salzlösung, das Gefäß mit einer neutralen Kochsalzlösung ($c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) gefüllt. In die Goldsalzlösung wird ein zu vergoldendes Silberblech getaucht. In das Gefäß wird ein Zinkblech gestellt und mit dem zu vergoldenden Gegenstand elektrisch leitend verbunden. Nach ca. einer Stunde hat sich eine beständige Goldschicht auf dem Silberblech gebildet.
 - Fertigen Sie eine vollständig beschriftete Skizze zum oben beschriebenen Vergoldungsverfahren an.
 - Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die an den Metallen ablaufenden Reaktionen und ordnen Sie die Begriffe Anode und Kathode sowie Plus- und Minuspol zu.
 - Erklären Sie die Funktion des Tonbechers. **5 VP**

- 2.2 Eine weitere Möglichkeit, Gegenstände zu vergolden, ist das Schmelztauchen. Dabei wird der zu vergoldende Gegenstand kurz in eine Goldschmelze getaucht.

Nennen Sie zwei Vorteile, die das orientalische Vergoldungsverfahren im Vergleich zum Vergolden durch Schmelztauchen hat. **2 VP**

- 3 Natürlich vorkommendes Gold ist mit Silber, Kupfer, Platin und anderen Metallen verunreinigt.

Zur elektrochemischen Reinigung des Rohgoldes benötigt man eine Gold(III)-chlorid-Lösung als Elektrolyt. Das Gold(III)-chlorid gewinnt man durch Überleiten von Chlorgas über fein verteiltes Gold.

 - Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Synthese von Gold(III)-chlorid aus den Elementen. Begründen Sie, dass es sich um eine Redoxreaktion handelt.
 - Berechnen Sie das Volumen an Chlorgas, welches bei Standardbedingungen benötigt wird, um 100,0 Gramm Gold zu Gold(III)-chlorid umzusetzen. Bei diesen Reaktionsbedingungen beträgt $V_m = 24,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. **4 VP**

- 4 Chlor gewinnt man durch die Elektrolyse einer wässrigen Natriumchlorid-Lösung. Bei der elektrolytischen Abscheidung von Gasen spielt das Elektrodenmaterial eine entscheidende Rolle für das elektrochemische Potenzial der Redoxpaare. Die Abweichung vom Standardpotenzial bezeichnet man als Überspannung. Das elektrochemische Potenzial eines Redoxpaares ergibt sich durch Addition der Überspannung zum tabellierten Wert aus Anlage 3.

Überspannungen in Volt bei 25 °C:

Elektrodenmaterial	Wasserstoff	Sauerstoff	Chlor
Eisen	- 0,15	+ 0,75	nicht bekannt
Nickel	- 0,28	+ 0,56	nicht bekannt
Graphit	- 0,62	+ 0,95	+ 0,12

Bei der Elektrolyse einer wässrigen Natriumchlorid-Lösung ($c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) wird für die Anode Graphit und für die Kathode Eisen verwendet.

Formulieren Sie für diese Elektrolyse die Teilreaktionen an den Elektroden.
Begründen Sie Ihre Entscheidungen.

3 VP

20 VP

Säurekonstanten bei 25 °C

Säure	K_s in mol · L ⁻¹	p <i>K_s</i>
HI	10 ⁸	- 8
HBr	10 ⁶	- 6
HCl	10 ⁶	- 6
H ₂ SO ₄	1000	- 3
H ₃ O ⁺	54,95	- 1,74
HNO ₃	19,95	- 1,30
HSO ₄ ⁻	1,02 · 10 ⁻²	1,99
H ₂ SO ₃	1,38 · 10 ⁻²	1,86
H ₃ PO ₄	7,08 · 10 ⁻³	2,15
HNO ₂	7,08 · 10 ⁻⁴	3,15
HF	6,76 · 10 ⁻⁴	3,17
HCOOH	1,82 · 10 ⁻⁴	3,74
CH ₃ COOH	1,74 · 10 ⁻⁵	4,76
H ₂ CO ₃ (CO ₂ + H ₂ O)	4,47 · 10 ⁻⁷	6,35
H ₂ S	9,55 · 10 ⁻⁸	7,02
HSO ₃ ⁻	6,46 · 10 ⁻⁸	7,19
H ₂ PO ₄ ⁻	6,31 · 10 ⁻⁸	7,20
HCN	6,17 · 10 ⁻¹⁰	9,21
NH ₄ ⁺	5,75 · 10 ⁻¹⁰	9,24
C ₆ H ₅ OH	1,05 · 10 ⁻¹⁰	9,98
HCO ₃ ⁻	4,68 · 10 ⁻¹¹	10,33
HPO ₄ ²⁻	4,17 · 10 ⁻¹³	12,38
HS ⁻	1,26 · 10 ⁻¹⁴	13,90
H ₂ O	1,80 · 10 ⁻¹⁶	15,74
NH ₃	1,00 · 10 ⁻²³	23,00
OH ⁻	1,00 · 10 ⁻²⁴	24,00

Elektrodenpotenziale bei 25 °C in wässrigen Lösungen^{*)}

Reduzierte Form	Oxidierte Form	Potenzial in Volt
Li	Li ⁺	- 3,04
K	K ⁺	- 2,94
Sr	Sr ²⁺	- 2,90
Ca	Ca ²⁺	- 2,87
Na	Na ⁺	- 2,71
Mg	Mg ²⁺	- 2,36
Al	Al ³⁺	- 1,68
Mn	Mn ²⁺	- 1,18
H ₂ + 2 OH ⁻	2 H ₂ O	- 0,81
Zn	Zn ²⁺	- 0,76
Cr	Cr ³⁺	- 0,74
S ²⁻	S (s)	- 0,45
Fe	Fe ²⁺	- 0,44
H ₂ + 2 OH ⁻	2 H ₂ O	- 0,41 (bei pH = 7)
H ₂	2 H ⁺	- 0,41 (bei pH = 7)
Pb + SO ₄ ²⁻	PbSO ₄ (s)	- 0,36
Co	Co ²⁺	- 0,28
Ni	Ni ²⁺	- 0,24
Pb	Pb ²⁺	- 0,13
H ₂	2 H ⁺	0,00
Cu	Cu ²⁺	+ 0,34
4 OH ⁻	O ₂ + 2 H ₂ O	+ 0,40
2 I ⁻	I ₂	+ 0,54
H ₂ O ₂	O ₂ + 2 H ⁺	+ 0,68
Ag	Ag ⁺	+ 0,80
4 OH ⁻	O ₂ + 2 H ₂ O	+ 0,82 (bei pH = 7)
2 Br ⁻	Br ₂	+ 1,10
Pt	Pt ²⁺	+ 1,18
2 H ₂ O	O ₂ + 4 H ⁺	+ 1,23
2 Cl ⁻	Cl ₂	+ 1,36
Au	Au ³⁺	+ 1,50
Au	Au ⁺	+ 1,69
PbSO ₄ + 2 H ₂ O	PbO ₂ + SO ₄ ²⁻ + 4 H ⁺	+ 1,69
2 H ₂ O	H ₂ O ₂ + 2 H ⁺	+ 1,76
2 F ⁻	F ₂	+ 2,89

^{*)} Wenn nicht anders angegeben, liegen Standardbedingungen vor.

Thermodynamische Daten bei Standardbedingungen und 25 °C

	$\Delta_f H^0$ in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	S^0 in $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$		$\Delta_f H^0$ in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	S^0 in $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
H ₂ (g)	0	131	CH ₄ (g)	-74	186
H ⁺ (aq)	0	0	C ₂ H ₆ (g)	-84	230
O ₂ (g)	0	205	C ₃ H ₈ (g)	-105	270
H ₂ O(l)	-286	70	C ₄ H ₁₀ (g)	-126	310
H ₂ O(g)	-242	189	C ₈ H ₁₈ (l)	-250	361
C(s) Graphit	0	6			
CO(g)	-111	198	C ₂ H ₄ (g)	52	220
CO ₂ (g)	-394	214			
			C ₂ H ₂ (g)	228	201
N ₂ (g)	0	192			
N ₂ O(g)	82	220			
NO(g)	90	211			
NO ₂ (g)	33	240	CH ₃ OH(l)	-238	127
N ₂ O ₄ (g)	9	304	C ₂ H ₅ OH(l)	-277	161
HNO ₃ (l)	-174	156			
NH ₃ (g)	-46	192	HCHO(g)	-109	219
			CH ₃ CHO(g)	-166	264
S(s)	0	32	CH ₃ COCH ₃ (l)	-248	200
SO ₂ (g)	-297	248			
SO ₃ (g)	-396	257	HCOOH(l)	-409	128
H ₂ SO ₄ (l)	-814	157	CH ₃ COOH(l)	-487	160
			C ₆ H ₆ (l)	49	173
			C ₆ H ₅ CH ₃ (l)	12	220
			C ₆ H ₅ OH(s)	-155	142
			C ₆ H ₅ NH ₂ (l)	35	192
			C ₆ H ₅ CH=CH ₂ (l)	104	180
			Glucose(s)	-1273	212
			Saccharose(s)	-2222	360