2. Teilklausur zum Chemischen Grundpraktikum im WS 2009/10 vom 27.01.2010 (Liebig-Laboratorium)

A1		A2		A3		A4		A5		A6		A 7	Σ	**Note**
10		9		6		5		5		9		6		

NAME: .....

STICHPUNKTE ZUR LÖSUNG

VORNAME: .....

IMMATRIKULATIONSNUMMER: .....

Schreiben Sie bitte gut leserlich: Name und Vorname in Druckbuchstaben.

Unleserliche Teile werden nicht gewertet!

Die Bewertung der einzelnen Aufgaben ist jeweils in Klammern nach der Aufgabennummerierung angegeben. Insgesamt sind 50 Punkte erreichbar. Die Gesamtklausur gilt als bestanden, wenn 50% der erreichbaren Punkte erzielt wurden.

Wichtig:

1. Schreiben Sie auf jedes Blatt oben Ihren Namen.
2. Schreiben Sie die Lösungen nur auf das Blatt der entsprechenden Aufgabe (**wenn erforderlich die Rückseite benutzen**).
3. Mit Bleistift geschriebene Aufgaben werden nicht gewertet!
4. Als Hilfsmittel ist nur ein nicht programmierbarer Taschenrechner zugelassen.
5. Falls Sie weitere Zusatzblätter benötigen, fordern Sie diese bitte beim Aufsichtspersonal an und verwenden Sie nur gekennzeichnete Zusatzblätter.

Viel Erfolg beim Lösen der Aufgaben!

Die Klausur umfasst **7** Aufgaben auf insgesamt **10** Blättern (1 Schmierblatt, PSE). Überprüfen Sie unbedingt bei Erhalt der Klausur die Anzahl der Blätter auf Vollständigkeit!

1. Technisches Bariumperoxid ist häufig verunreinigt. Durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure kann der genaue Peroxid-Gehalt bestimmt werden.
1. a) [1] Geben Sie eine Reaktionsgleichung für den Lösevorgang des Bariumperoxids in der Säure an.

$BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + H_2O_2$

1. b) [2] Wie kann der Peroxid-Gehalt dieser Lösung quantitativ bestimmt werden? Geben Sie dazu eine vollständige Reaktionsgleichung an, die Sie aus Teilgleichungen herleiten.

$2\ MnO_4^- + 5\ H_2O_2 + 6\ H^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ O_2\uparrow + 8\ H_2O$

hergeleitet aus:

Red.: $MnO_4^- + 5\ e^- \quad 8\ H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$ | x 2

Ox.: $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2\ e^- + 2\ H^+$ | x 5

1. c) [3] Bei der Gehaltsbestimmung von 1.046 g des technischen Produkts wird für die gesamte Probe ein Verbrauch an Maßlösung (c = 0.024 mol L^{-1}) von 69 mL registriert. Berechnen Sie aus diesen Angaben den Anteil an reinem Bariumperoxid im technischen Produkt. Eine quantitative Umsetzung in der Reaktion unter (a) wird vorausgesetzt.

Aus der Aufgabe 1b ergibt sich allgemein:
1 mL (0.02 m) $KMnO_4$ = 0.05 mmol H_2O_2 = 1.7007 mg H_2O_2.
Im konkreten Fall der zur Verfügung stehenden Maßlösung:
1 mL (0.024 m) $KMnO_4$ = 0.06 mmol H_2O_2 = 2.041 mg H_2O_2.
Somit entspricht ein Verbrauch von 69 mL Maßlösung:
140.83 mg H_2O_2 (4.14 mmol H_2O_2).
jetzt Molmasse von BaO_2 ausrechnen: M = 169.327.
Es kann zweimal „mit dem Dreisatz“ gerechnet werden:
Würde ein 100%iges BaO_2 vorliegen, sollten 210 mg H_2O_2 entstehen.
Da nur 140.83 mg bei der Titration bestimmt wurden, stecken in dem technischen Produkt nur 0.7015 g reines BaO_2.

1. d) [1] Wie erfolgt die Titerstellung der für die Peroxid-Bestimmung verwendeten Maßlösung? Geben Sie dazu eine Reaktionsgleichung an.

Bestimmung mit Oxalsäure als Urtiter:

$2\ MnO_4^- + 5\ H_2C_2O_4 + 6\ H^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 10\ CO_2\uparrow + 8\ H_2O$

1. e) [2] Wie kann Bariumperoxid hergestellt werden? Formulieren Sie dazu eine Reaktionsgleichung und klassifizieren Sie den Reaktionstyp mit Hilfe von Teilgleichungen.

$2\ BaO + O_2 \rightarrow 2\ BaO_2$ (bei ca. 500 °C)

Komproportionierung:

Red.: $O_2 + 2\ e^- \rightarrow O_2^{2-}$

Ox.: $2\ O^{2-} \rightarrow O_2^{2-} + 2\ e^-$

1. f) [1] Geben Sie eine qualitative Nachweisreaktion für Peroxide an (Farben?).

z.B. als Chromperoxid:

$Cr_2O_7^{2-} + 4\ H_2O_2 + 2\ H^+ \rightarrow 2\ CrO_5 + 5\ H_2O$ (tiefblauer Komplex)

oder:

mit Titanylsulfat, $[TiO]SO_4$ aq.

$[TiO]^{2+} + H_2O_2 \rightarrow [Ti(O_2)aq.]^{2+} + H_2O$ (gelb/orange)
(Peroxido-Komplex)

oder: mit Iodid in essigsaurer Lösung (Oxidation zu Iod), aber weniger typisch.

2. a) [1] Die Aminosäure Cystein, HS–CH_2–CH(NH_2)–COOH, unterscheidet sich strukturell vom Serin lediglich durch Substitution des S-Atoms gegen ein O-Atom. Erklären Sie, warum für Cystein drei pK_S-Werte (pK_{S1}= 1.92; pK_{S2} = 10.70; pK_{S3} = 8.37, Seitenkette) tabelliert sind, für Serin dagegen nur zwei (pK_{S1} = 2.19, pK_{S2} = 9.21). Beziehen Sie in Ihre Überlegungen folgende Angaben mit ein: pK_S(H_2O) = 15.75; pK_S(H_2S) = 7.00.

Die Hydroxyfunktion des Serins ist wenig sauer (vgl. Säurestärke von H_2O); die Thiolfunktion des Cysteins ist wesentlich saurer (vgl. Säurestärke von H_2S). Ursache: von dem größeren S-Atom (auch stärker polarisierbar) dissoziiert ein Proton wesentlich leichter ab als im Fall des Sauerstoffs. Vergleichen Sie dazu auch noch die pK_s-Werte von H_2Se (3.77) und H_2Te (2.64).

2. b) [2] Zur Einstellung einer Natronlauge-Maßlösung haben sie mit Kaliumhydrogenphthalat ($C_8H_5O_4K$) als Urtitersubstanz gearbeitet. Die Stammverbindung kann als eine zweiprotonige Säure angesehen werden. Berechnen Sie den pH-Wert einer wässrigen Lösung bestehend aus 1.00 g Kaliumhydrogenphthalat und 2.00 g des Dinatriumsalzes der Phthalsäure in 50.0 mL Wasser. Gegeben: pK_{S1} = 2.95, pK_{S2} = 5.41).

zunächst Molmassen ausrechnen: KHP = 204.22 und Na_2P = 210.09 (P = $C_8H_4O_4$)

Es ist zu beachten, dass hier die Stufe des pK_{S2} von Bedeutung ist:

$$H_2P \xrightarrow[pK_{S1}]{} HP^- \xrightarrow[pK_{S2}]{} P^{2-}$$

Puffergleichung anwenden: pH = pK_{S2} + lg ([P^{2-}] / [HP^-])

n(P^{2-}) = 2.00 / 210.09 = 9.52 10^{-3}

n(HP^-) = 1.00 / 204.22 = 4.90 10^{-3}

pH = 5.41 + lg (1.943) = 5.70.

c) [1] Für Phthalsäure gibt es einen Punkt, an dem die Beziehung gilt: pH = ½(pK_{S1} + pK_{S2}). Erwarten Sie an diesem Punkt eine Ionenbeweglichkeit im elektrischen Feld? Begründen Sie Ihre Entscheidung.

Im Zusammenhang mit der vorherigen Aufgabe ist die Stufe von HP^- gemeint. Wie es in der nachfolgenden Aufgabe gefordert ist, kann die angegebene Gleichung hergeleitet werden. Im Gegensatz zu einer (neutralen) AS liegt hier aber kein isoelektrischer Punkt vor, Sie sehen es doch schon an der Ionenladung von HP^-. Es liegt Ionenbeweglichkeit vor.

2. d) [3] Leiten Sie für eine neutrale Aminosäure eine mathematische Beziehung her, wie für die Verbindung der pH-Wert am isoelektrischen Punkt (pH_{IP}) berechnet wird.

Herleiten aus den beiden Puffergleichungen, die für pK_{S1} bzw. pK_{S2} aufgestellt werden können:

$pH = pK_{S1} + \lg([HA]/[H_2A^+])$ und $pH = pK_{S2} + \lg([A^-]/[HA])$

am IP gilt: $[H_2A^+] = [A^-]$; jetzt beide Puffergleichungen umstellen:

$\lg [H_2A^+] = -pH + pK_{S1} + \lg [HA]$ und $\lg [A^-] = pH - pK_{S2} + \lg [HA]$, gleichsetzen:

$-pH + pK_{S1} + \lg [HA] = pH - pK_{S2} + \lg [HA]$

$2\,pH = pK_{S1} + pK_{S2}$ $pH_{IP} = ½(pK_{S1} + pK_{S2})$.

2. e) [2] Für die Aminosäure Asparaginsäure, $HOOC–CH_2–CH(NH_2)–COOH$, sind die folgenden pK_S-Werte tabelliert: pK_{S1} = 1.99, pK_{S2} = 9.90, pK_{S3} = 3.90. (Der Wert pK_{S3} bezieht sich auf die Seitenkette.) Berechnen Sie den pH-Wert für den Punkt, an dem eine wässrige Lösung dieser Verbindung keine Ionenbeweglichkeit im elektrischen Feld aufweist.

Es ist nach dem isoelektrischen Punkt gefragt. Für die AS mit saurer Seitenkette gilt:

$pH_{IP} = ½ (pK_{S1} + pK_{S3})$

$pH_{IP} = ½ (1.99 + 3.90) = 2.95$.

3. a) [1] Was ist unter „Wasserhärte“ zu verstehen? Schildern Sie kurz die Ursachen für die Entstehung von hartem Wasser mittels einer Reaktionsgleichung.

Wird hauptsächlich durch den Gehalt an Ca^{2+}- und Mg^{2+}-Ionen verursacht; Auflösen von Gesteinen ($CaCO_3$ bzw. $MgCO_3$) durch Kohlensäure im Grund- bzw. Regenwasser:

$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2\ HCO_3^-$.

3. b) [2] Wie ist bei natürlich vorkommenden Wässern die Einheit °dH definiert? Geben Sie die Wasserhärte eines Wassers an, für das folgende Analysenwerte bekannt sind (in mg L^{-1}): Na, 18.6; K, 4.9; Mg, 68.8; Ca, 405; SO_4^{2-}, 955; HCO_3^-, 375.

1 °dH = 7.15 mg Ca^{2+} /L bzw. 1 °dH = 4.34 mg Mg^{2+} /L (beides muss addiert werden)

für Ca^{2+} ergibt sich 56.6 °dH für Mg^{2+} ergibt sich 15.9 °dH

in der Summe: 72.5 °dH.

3. c) [3] Erläutern Sie kurz das Prinzip einer komplexometrischen Rücktitration.

z.B. für Al^{3+}:

a) zunächst wird die gesamte Menge an Al mit einem Überschuss einer Titriplex-III-Maßlösung gebunden:

$Al^{3+} + Na_2H_2edta \rightarrow Na[Al(edta)] + Na^+ + 2\ H^+$

b) der nicht verbrauchte Teil der Maßlösung wird mit einer Maßlösung eines Metall-Ions zurücktitriert, das einen weniger stabilen Komplex als Al^{3+} mit edta bildet, wie z.B. Zn^{2+}oder Mg^{2+} (kleinerer Wert von lgβ); somit wird eine Verdrängung des „maskierten“ Aluminiums aus seinem edta-Komplex verhindert.

(Bei lgβ handelt es sich um den Exponenten der Komplexbildungs- bzw. Komplex-beständigkeitskonstanten.)

Aufgabe 4:

a) [1] Sortieren Sie die folgenden Farben nach ihrer Wellenlänge: Gelb, Rot, Blau und Grün. Beginnen Sie mit der längsten Wellenlänge.

Antwort: Rot, Gelb, Grün, Blau [1]

b) [1] Eine Indikatorlösung erscheint in der Durchsicht rot. Welche Farbe wird absorbiert?

Antwort: Blau [1]

c) [3] Betrachten Sie die Brechung des Lichts an einer ebenen Grenzfläche zwischen Luft und Wasser. Brechungsindex von Wasser n_{Wasser} = 1.33, Brechungsindex von Luft n_{Luft} = 1. Ein Lichtstrahl trifft ausgehend von Luft unter einem Winkel von 50° (gemessen gegen die Oberflächennormale) auf die Grenzfläche. Bestimmen Sie den Winkel des reflektierten und des ins Wasser gebrochenen Strahls.

Antwort: $n_{Wasser} * \sin \alpha_{Wasser} = n_{Luft} * \sin \alpha_{Luft}$ [1]

$\alpha_{Wasser} = \arcsin (n_{Luft} / n_{Wasser} * \sin \alpha_{Luft}) = \arcsin(1/1.33 * \sin(50°)) = 35{,}2°$

Winkel gebrochener Strahl: 35,2° [1]

Winkel reflektierter Strahl: 50° [1]

Aufgabe 5:

a) [2] Eine Probe habe die optische Dichte OD = 3. Wie viel Prozent der eingestrahlten Intensität wird transmittiert? Wie viel Prozent werden absorbiert?

Antwort: $OD = \log(I_0/I)$

$I/I_0 = 10^{-OD} = 0{,}1\ \%$

0,1 % wird transmittiert [1]

100-0,1 % = 99,9 % werden absorbiert [1]

(Streuung vernachlässigt)

b) [2] Eine Farbstofflösung habe die Konzentration C = 3 µmol/L. Der Extinktionskoeffizient des Far
die Schichtdicke d = 1 cm.

Antwort: $OD = \varepsilon\, C\, d = 225000\ L/(mol \cdot cm) \cdot 3 \cdot 10^{-6}\ mol/L \cdot 1\ cm$ [1]

$OD = 0{,}675$ [1]

c) [1] Welcher Zusammenhang besteht zwischen der Absorptions- und der Fluoreszenzwellenlänge eines Farbstoffmoleküls?

Antwort: Absorptionswellenlänge ≤ Fluoreszenzwellenlänge [1]

(oder äquivalente Antwort: $\lambda_{abs} \leq \lambda_{flu}$)

Aufgabe 6:

a) [4] Die Bildungsgeschwindigkeit von D in der Reaktion **A + 2B → 3C + D** beträgt 1.0 mol/(Ls). Wie groß sind die Reaktionsgeschwindigkeit und die Bildungs- und Verbrauchsgeschwindigkeiten der anderen Reaktionspartner?

b) [5] Bei der Untersuchung der Reaktion A → B erhält man folgende Messwerte:

t [s]	0	1	2	3
c_A [mol/l]	10,0	3,68	1,35	0,50

Bestimmen Sie daraus die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion.

Aufgabe7:

a) [3] Berechnen Sie aus den Normalpotentialen der Redoxpaare Cu/Cu^{2+} und Cu^{+}/Cu^{2+} das Normalpotential E^0 für das Redoxpaar Cu/Cu^{+}.

Der Zusammenhang zwischen den drei Normalpotentialen wird durch das folgende Potentialdiagramm veranschaulicht:

E^0 (Cu^{2+}/Cu^{+}) = + 0.17 V und E^0 (Cu^{2+}/Cu) = + 0.35 V.

Antwort
Zwischen den Normalpotentialen besteht folgender Zusammenhang:

$2 \times E^0(Cu^{2+}/Cu) = 1 \times E^0(Cu^{+}/Cu) + 1 \times E^0(Cu^{2+}/Cu^{+})$

Umstellen:
$E^0(Cu^{+}/Cu) = 2 \times E^0(Cu^{2+}/Cu) - E^0(Cu^{2+}/Cu^{+})$

$E^0(Cu^{+}/Cu) = 2 \times (+ 0.35) - (+ 0.17)$ V = + 0.53 V.

b) [3] Berechnen Sie daraus das Normalpotential E^0 für $Cu/[CuCl_2]^-$. Gegeben: $\lg\beta$ $([CuCl_2]^-)$ = 4,7. Überlegen Sie vorher, ob dieses E^0 größer oder kleiner als E^0 für Cu/Cu^{+} ausfallen sollte.
Allgemeines:
Sie können die Stabilität eines Komplexes entweder im Wert pK_D ausdrücken, es handelt sich dabei um die Dissoziationskonstante für die Reaktion:
$[CuCl_2]^- \rightarrow Cu^{+} + 2\ Cl^-$
Finden wir einen hohen positiven Wert von pK_D, bedeutet das, dass der Komplex recht stabil ist, er wird weniger leicht zerfallen (GG liegt hier auf der linken Seite!).
Es gilt: $pK_D = - \lg K_D$.
Es ist üblicher, die Beständigkeit eines Komplexes in seiner Stabilitätskonstante auszudrücken, dazu betrachten wir seine ***Bildungs***reaktion:
$Cu^{+} + 2\ Cl^- \rightarrow [CuCl_2]^-$
Ist der Komplex stabil, wird das GG auf der rechten Seite liegen, d.h. es resultiert ein hoher Wert K für diese Reaktion. Die Bruttostabilitätskonstante eines Komplexes wird mit β symbolisiert; im Prinzip handelt es sich um den Exponenten des Zahlenwertes für K der Bildungsreaktion; ein großer positiver Wert von $\lg\beta$ bedeutet also eine hohe Komplexbeständigkeit.
Jetzt zur Lösung der Aufgabe:
$pK_D = \lg\beta = 4.7$ bedeutet, dass Cu^{+} stabilisiert wird, d.h. das gesuchte Potential sollte kleiner (negativer) sein als $E^0(Cu^{+}/Cu)$.
Lösung mit der Gleichung von Nernst.