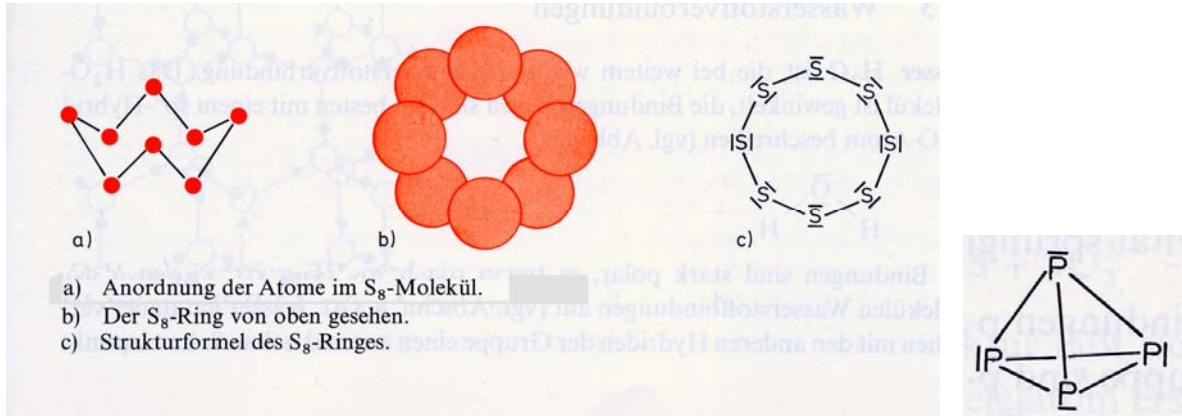


Lösungen zu Aufgabe 3.1

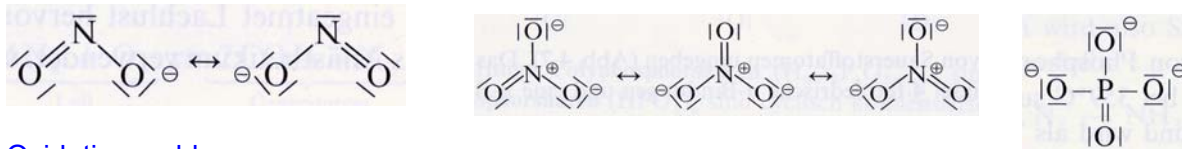
a) Geben Sie die Lewis- Formeln der stabilen Modifikationen der Elemente S und P an!

Skizze des S₈- Rings und des P₄- Tetraeders erwartet:



b) Geben Sie die Lewis- Formeln von NO₂ sowie des Nitrat- und des Phosphat- Ions an!

Welche Oxidationszahlen haben N, P und O in diesen Teilchen?



Oxidationszahlen:

Im NO₂: N:+4, Im NO₃⁻: N: +5,

Im PO₄³⁻: P: +5;

O:-2 in allen Teilchen

c) Formulieren Sie die Gleichungen der Reaktionen der Verbindungen CF₄, SiF₄ und BF₃ mit H₂O(l)! Erklären Sie den Unterschied der Reaktivität!

CF₄ + H₂O → keine Reaktion

SiF₄ + 2 H₂O → SiO₂ + 4 HF

BF₃ + 2 H₂O → F₃BOH⁻ + H₃O⁺

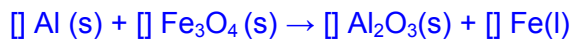
Im SiF₄- Molekül sind unbesetzte d- Orbitale des Si- Atoms verfügbar, mit denen eines der freien Elektronenpaare des Wassers in Wechselwirkung treten kann, so dass die Reaktion in Gang gesetzt werden kann.

Im BF₃- Molekül gilt dasselbe für ein unbesetztes p- Orbital des B- Atoms; beide agieren als Lewis- Säuren)

Im CF₄ sind keine unbesetzten Orbitale verfügbar, so dass die freien Elektronenpaare des Wassers nicht angreifen können.

d) Das Thermitverfahren wird verwendet um Eisenbahnschienen zu verschweißen.

1: Stellen Sie die Reaktionsgleichung:



durch Einsetzen der stöchiometrischen Koeffizienten richtig!

2: Geben Sie die Oxidationszahl von Al auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung an!
Hinweis: Im Fe_3O_4 sind 1 Fe^{II} Atom und 2 Fe^{III} Atome enthalten.

3: Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie mit Hilfe der in Tab. 3.1 gegebenen Standardbildungsenthalpien!
Hinweis: Die Reaktion ist so stark exotherm, dass dabei flüssiges Eisen entsteht; die Schmelzenthalpie des Eisens kann vernachlässigt werden!



2. **Al(s), Fe(l)**

⇒ Oxidationszahl: **0**

Fe₃O₄ (s)

⇒ Oxidationszahlen: **1 x Fe: + II, 2 x Fe: + III, O: - II**

Al₂O₃ (s)

⇒ Oxidationszahlen: **Al: + III, O: - II**

3. geg.: $\Delta H_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1675,7 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4) = -1120,9 \text{ kJ/mol}$

mit Formel $\Delta H_R^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_{R,i}^\circ$

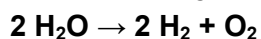
⇒ **$\Delta H_{R^\circ}^\circ = -3340,1 \text{ kJ/mol}$**

Die Schmelzenthalpie von Fe beträgt etwa 15 kJ/Mol und kann, wie in der Aufgabenstellung erwähnt, vernachlässigt werden.

e) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Elektrolyse von Wasser, wenn 0.5-molare Schwefelsäure als Elektrolyt verwendet wird!

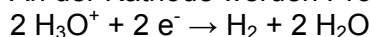
Berechnen Sie unter Verwendung der oben angegebenen Werte ΔE° der Zelle und ΔG° der Reaktion!

Die Reaktionsgleichung lautet

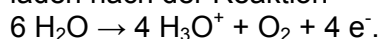


und besteht aus folgenden Teilreaktionen:

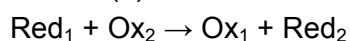
An der Kathode werden Protonen unter Bildung von Wasserstoff entladen nach der Reaktion



und an der Anode wird Sauerstoff mit der Oxidationszahl -2 unter Bildung von Sauerstoff entladen nach der Reaktion



Formel (1):



$$\Delta E^\circ = E^\circ_2 - E^\circ_1$$

[E] = V, Zellspannung

ΔE° = EMK, Elektromotorische Kraft

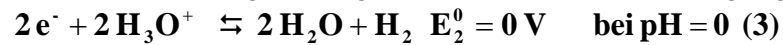
Grundlagen der Chemie für Studierende des Maschinenbaus, Prof. Deutschmann

Übungsaufgaben zu Abschnitt 3 (Anorganische Chemie)

Die Reaktionsgleichung für den kathodischen Teilvorgang (Reduktion) lautet:



und die Reaktionsgleichung für den anodischen Teilvorgang (Oxidation) lautet:



Um die Elektronenbilanz auszugleichen, muss der anodische Teilvorgang zweimal ablaufen, bei pH = 0 hat das allerdings keinen Einfluss auf das Ergebnis. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass die Reaktion nach Gl. (1) von rechts nach links abläuft und das Potential daher mit (-1) multipliziert werden muss. Einsetzen der Werte in Formel (1) ergibt:

$$\Delta E^0 = -1.229 \text{ V}$$

Formel (4):

$$\Delta G_R^0 = -z F \Delta E^0$$

[G] = kJ/mol, freie Enthalpie

F = 96485 C/mol, Faraday-Konstante

z = Zahl der ausgetauschten e⁻, hier 4

Indizes: R = Reaktion

liefert den Zusammenhang zwischen Potential und freier Reaktionsenthalpie. Durch Einsetzen der Werte erhält man:

$$\Delta G_R^0 = 474.71 \text{ kJ/2mol} = 237.35 \text{ kJ/mol}$$

Umrechnung: 1 J = 1 C · 1V

Lösungen zu Aufgabe 3.2

a) In der Bundesrepublik stammt ein großer Teil des für die Synthese von Schwefelsäure verbrauchten Schwefels aus der Aufarbeitung von Erdöl und wird primär als H₂S erhalten.

a1: Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die Totaloxidation von H₂S zu SO₂ und für die Reduktion des SO₂ mit Hilfe von weiterem H₂S zu S an!

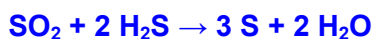
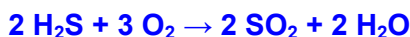
Berechnen Sie die Standard- Reaktionsenthalpie für die Umsetzung des H₂S zu S!

a2: Berechnen Sie die Standard- Reaktionsenthalpie für die Umsetzung von S zu SO₂!

a3: Berechnen Sie die Standard- Reaktionsenthalpie für die Umsetzung von SO₂ zu SO₃!

Verwenden Sie für die geforderten Berechnungen Werte aus Tab. 3.1.

a1: Die Reaktionsgleichungen lauten:



Bruttoreaktion:



Die Reaktionsenthalpie erhält man durch Einsetzen der Zahlenwerte aus Tab. 3.1 in die Formel

$$\Delta H_R^0 = \sum_i (v_i \Delta H_{f,i}^0) \quad \text{oder} \quad \Delta H_R^0 = \sum_i (v_i \Delta H_{f,i}^0)_{\text{Produkte}} - \sum_j (v_j \Delta H_{f,j}^0)_{\text{Edukte}}$$

mit v_i , v_j = stöchiometrische Koeffizienten, $\Delta H_{f,i}^0$ und $\Delta H_{f,j}^0$ = Standard- Bildungsenthalpie der jeweiligen Verbindung; in der Schreibweise ohne Spezifizierung als Produkte und Edukte haben die stöchiometrischen Koeffizienten v_i für Produkte das positive, für Edukte das negative Vorzeichen.

Einsetzen der gegebenen Werte ergibt:

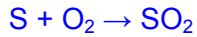
$$\Delta H_{0,R} = -265 \text{ kJ/mol.}$$

Grundlagen der Chemie für Studierende des Maschinenbaus, Prof. Deutschmann

Übungsaufgaben zu Abschnitt 3 (Anorganische Chemie)

Herstellung der Schwefelsäure:

a2: Reaktionsgleichung:



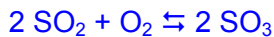
Gegeben: $\Delta H_f^\circ(\text{SO}_2) = -297 \text{ kJ/mol}$

Gesucht: ΔH_R°

Formel für die Berechnung von ΔH_R ergibt:

$$\Delta H_R^\circ = -297 \text{ kJ/mol}$$

a3: Reaktionsgleichung:



geg.: $\Delta H_f^\circ(\text{SO}_2) = -297 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ(\text{SO}_3) = -396 \text{ kJ/mol}$

ges.: ΔH_R°

Formel für die Berechnung von ΔH_R ergibt:

$$\Delta H_R^\circ = -99 \text{ kJ/mol}$$

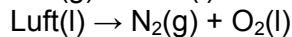
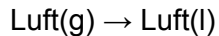
b) Ammoniak wird aus den Edukten Erdgas (CH_4) und Luft hergestellt.

b1: Wie trennt man den benötigten Stickstoff aus der Luft ab?

b2: Geben Sie die Reaktionsgleichungen an für die partielle Oxidation des Methan zu CO und die Umsetzung von CO mit H_2O !

b3: Geben Sie die Reaktionsgleichung an für die Synthese von Ammoniak!

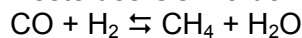
b1: N_2 : **Fraktionierte Rektifikation von Luft** nach dem Linde- Verfahren:



b2: H_2 durch partielle Oxidation des CH_4 : $2 \text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2$

CO wird durch Reformierung entfernt: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Reste des CO werden durch Methanisierung aus dem Reaktionsgemisch entfernt:



b3: Synthese des Ammoniaks: $3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$

c) Formulieren Sie das Massenwirkungsgesetz für die Bildung von Ammoniak aus den Elementen!

Welche Maßnahmen können Sie ergreifen, um den Umsatz so weit wie möglich zu erhöhen?

Welche dieser Maßnahmen werden bei der Haber-Bosch-Synthese realisiert und welche Maßnahmen werden ergriffen, um die Reaktion zu beschleunigen und die Rohstoffe möglichst vollständig zu nutzen?

Reaktionsgleichung:



$$\Delta H < 0$$

Daraus ergibt sich das Massenwirkungsgesetz:

Grundlagen der Chemie für Studierende des Maschinenbaus, Prof. Deutschmann

Übungsaufgaben zu Abschnitt 3 (Anorganische Chemie)

$$K_p = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)}$$

Mögliche Maßnahmen:

- **Hoher Druck (Reaktion verläuft unter Abnahme des Volumens)**
- **Niedrige Temperatur (Bildung von NH₃ verläuft exotherm)**
- **Überschuss von H₂ (geht mit 3. Potenz ein)**
- **Entfernen des Produktes aus dem Gleichgewicht**

Realisiert werden:

- **Hoher Druck**
- **Niedrige Temperatur**
- **Entfernen des Produktes aus dem Gleichgewicht**

Darüber hinaus:

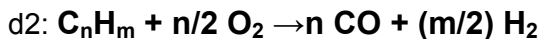
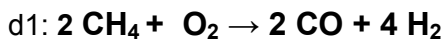
- **Verwendung eines Katalysators (beschleunigt die Einstellung des Gleichgewichts)**
- **Kreislaufführung der nicht umgesetzten Edukte (verbietet die Anwendung eines Überschusses eines Eduktes).**

d) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Herstellung von Wasserstoff durch

d1 Partielle Oxidation von Methan

d2 Partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen

d3 Umsetzung von CO mit H₂O!

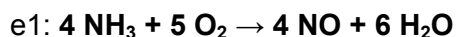


e) Salpetersäure (HNO₃) wird durch Einleiten von Stickstoff(IV)oxid (NO₂) in Wasser hergestellt. Das NO₂ wird nach dem Ostwald- Verfahren aus NH₃ und O₂ bei einer Kontaktzeit von 0.001 s hergestellt.

d1: Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Oxidation von NH₃ zu NO₂ an!

d2: Begründen Sie die Wahl der Kontaktzeit!

d3: Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion des NO₂ mit Wasser unter Bildung von HNO₃ auf!



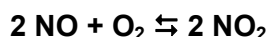
$$\Delta H_{0,R} = -293 \text{ kJ/mol}$$

Pt als Katalysator, T zwischen 600°C und 700 °C

Kontaktzeit: 0.001 s

e2: **Bei längerer Kontaktzeit würde NO in die Elemente zerfallen** ($\Delta H_{0,f}(\text{NO}) = 90 \text{ kJ/mol}$)

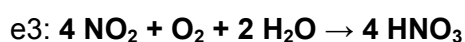
Durch Kontakt mit Sauerstoff reagiert NO, auch bei niedriger Temperatur, weiter zu NO₂ nach der Gleichung



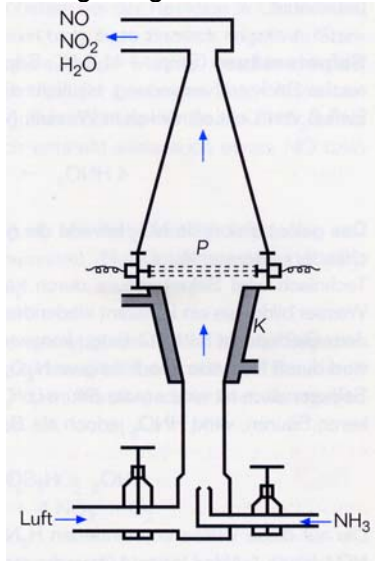
$$\Delta H_{0,R} = -57 \text{ kJ/mol}$$

Bei Umgebungstemperatur liegt das Gleichgewicht ganz auf der Seite des NO₂

Das NO₂ wird mit Wasser unter Zugabe weiteren Sauerstoffs zu Salpetersäure umgesetzt:



Übungsaufgaben zu Abschnitt 3 (Anorganische Chemie)



- f) In einer industriellen Anlage sollen pro Tag 10 Tonnen konzentrierte Salpetersäure mit einem Massenanteil von 69% hergestellt werden. Berechnen Sie unter Verwendung von Werten aus Tab. 3.1 die für die Herstellung des benötigten NO_2 pro Stunde verbrauchte oder gebildete Wärme [kJ/h]!

Die Formel):

$$m(\text{HNO}_3) = m(\text{konz. HNO}_3) \cdot w(\text{HNO}_3)$$

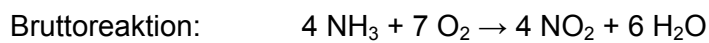
$$\Rightarrow m(\text{HNO}_3) = 6900 \text{ kg}$$

mit der Formel $m = n \cdot M$ und $M(\text{HNO}_3) = 63,012 \text{ g/mol}$

$$\Rightarrow n(\text{HNO}_3) = 109502,9518 \text{ mol}$$

mit Reaktionsgleichungen aus Aufgabenteil e)

$$\Rightarrow n(\text{HNO}_3) = n(\text{NO}_2) = n(\text{NO})$$



mit Formel für die Berechnung von ΔH_R° und den ΔH_f° -Werten aus der Tabelle

$$\Rightarrow \Delta H_R^\circ = -350 \text{ kJ/mol}$$

Formel $Q = \frac{\Delta H_R^\circ}{t} \cdot n$ [Q] = kW, Wärme

ergibt: $Q = -443,5883 \text{ kW}$

Grundlagen der Chemie für Studierende des Maschinenbaus, Prof. Deutschmann

Übungsaufgaben zu Abschnitt 3 (Anorganische Chemie)

Lösungen zu Aufgabe 3.3

a) Welches sind die wichtigsten Eigenschaften von Al, Fe, Cr, Ni, Cu, Ti, und Co? Für welche technischen Anwendungen werden sie ausgenutzt?

Al: Glänzend, duktil, geringe Dichte, korrosionsbeständig durch Passivschicht, niedriger Schmelzpunkt (660 °C)

Fe: Silberweiß, weich, hoher Schmelzpunkt, keine Passivierbarkeit (1535 °C)

Cr: Glänzend, spröde, zäh, bildet Passivschicht, hoher Schmelzpunkt (1867 °C)

Ni: Schmiedbar, zäh, hoher Schmelzpunkt (1453 °C), beständig gegen nicht oxidierende Säuren und alkalische Lösungen

Cu: Weich, zäh, dehnbar, relativ hoher Schmelzpunkt (1082 °C), gute thermische und elektrische Leitfähigkeit.

Ti: Silberweiß, schmiedbar, zäh, geringe Dichte, hoher Schmelzpunkt (1660 °C), korrosionsbeständig gegen Luft, Seewasser, Bleichlaugen, Salpetersäure, Königswasser

Co: Stahlgrau, Glänzend, magnetisch, gegen Luft und verdünnte Säuren beständig, hoher Schmelzpunkt (1495 °C)

Verwendung:

Al: Leichtmetall (als Legierung), Elektrotechnik und Elektronik (geringe Wärmeleitfähigkeit),

Verpackungsmaterial, Flugzeug- und Fahrzeugbau, Optik und Lichttechnik (Reflektionseigenschaften)

Fe: Stahlherstellung, Gusseisen

Cr: Legierungsmetall (korrosionsbeständige Stähle), Überzugsmetall

Ni: Stahl, Legierungen, Batterien, Rostschutzüberzüge, Münzen, Katalysator

Cu: Elektrotechnik, Herstellung von Messing und Bronze

Ti: Flugzeugbau, Raketentechnik, Stahl (Carbidfänger), Legierungen

Co: Legierungsmetall, Überzugsmetall, permanente Magnete

b) Al wird durch Schmelzflusselektrolyse von Al_2O_3 unter Zusatz eines Hilfsstoffes hergestellt.

b1: Welcher Hilfsstoff wird benötigt?

b2: Formulieren Sie die Reaktionsgleichung!

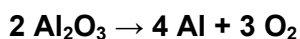
b3: Welche Stromstärke wird benötigt, um eine Produktionsleistung von 1000 kg/Tag zu erzielen?

b4: Welche elektrische Leistung muss dem Reaktor zugeführt werden, wenn die Spannung 5V beträgt?

b1: **Flussmittel: Kryolith $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (Natriumhexafluoroaluminat)**

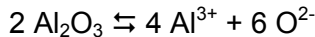
Senkt den Schmelzpunkt von etwa 2045 °C auf 950 °C.

b2: Die Reaktion läuft nach der Gleichung

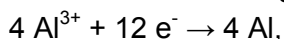


ab.

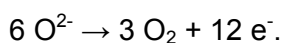
In der Schmelze dissoziiert das Al_2O_3 und liefert dadurch bewegliche Ladungsträger:



An der Kathode erfolgt die Reduktion zu Al:



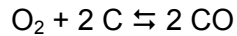
an der Anode werden Sauerstoffionen oxidiert:



Grundlagen der Chemie für Studierende des Maschinenbaus, Prof. Deutschmann

Übungsaufgaben zu Abschnitt 3 (Anorganische Chemie)

An der Anode läuft zusätzlich die Reaktion



ab, da als Anoden Elektroden aus Graphit verwendet werden.

b3: Gegeben:

Produktionsleistung = 1000 kg/Tag

Gesucht:

benötigte Stromstärke I

Formel:

$$m = I \cdot t \cdot \frac{M}{F \cdot z}$$

$m(\text{Al}) = 1000 \text{ kg}$, Masse

$t = 86400 \text{ s}$, Zeit

$M(\text{Al}) = 26,982 \text{ g/mol}$, molare Masse

$z = 3$

⇒ Formel nach I umstellen

$$\Rightarrow \mathbf{I = 124163,280 \text{ A}}$$

Umrechnung: $1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$

b4: Gegeben:

Spannung $U = 5 \text{ V}$

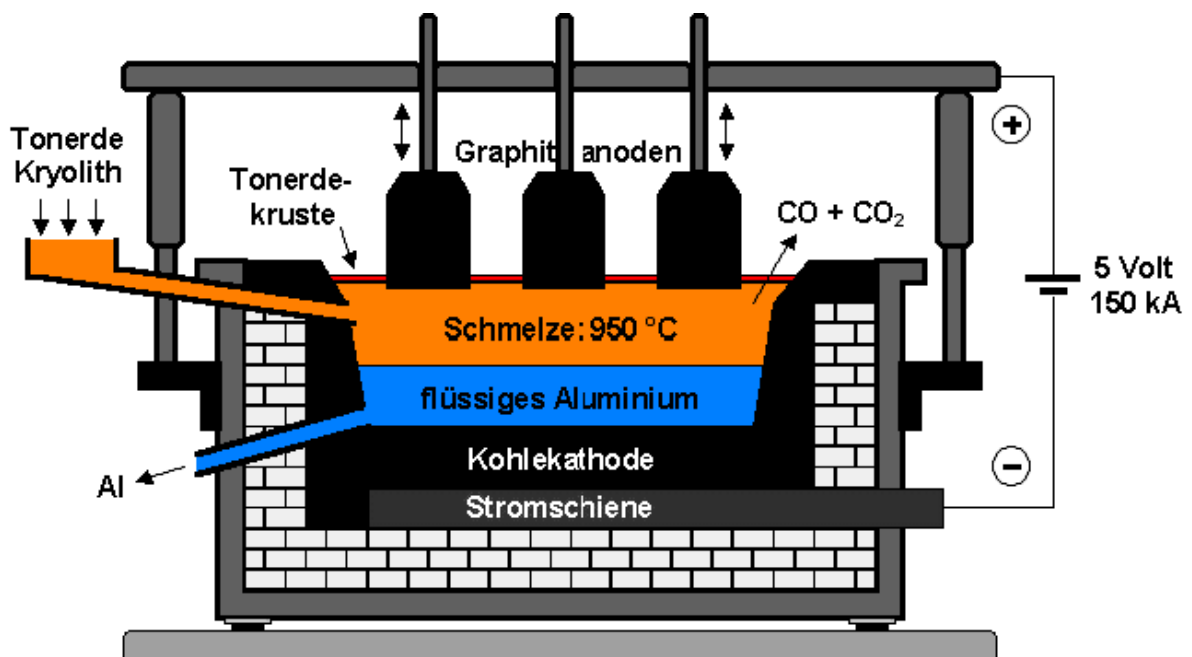
Gesucht:

elektrisch Leistung P die zugeführt werden muss

Formel:

$$P = U \cdot I$$

$$\Rightarrow \mathbf{P = 620,816 \text{ kW}}$$

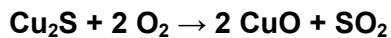


Grundlagen der Chemie für Studierende des Maschinenbaus, Prof. Deutschmann

Übungsaufgaben zu Abschnitt 3 (Anorganische Chemie)

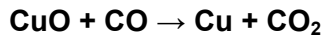
- c) Durch welche Reaktion wird Cu aus den Rohstoffen CuO bzw. Cu₂S hergestellt und wie wird das so gewonnene Cu zu Reinstkupfer verarbeitet?

Cu₂S wird durch Oxidation mit Luftsauerstoff („Rösten“) nach der Reaktionsgleichung



zu Kupferoxid (CuO) verarbeitet.

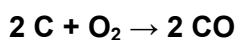
Das CuO wird, analog zur Herstellung von Fe aus oxidischen Erzen, mit Hilfe von aus Kohle erzeugtem CO reduziert:



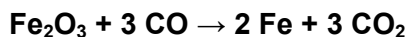
Das Rohkupfer wird **elektrolytisch** zu Reinstkupfer verarbeitet (siehe auch Aufgabe 2.5 h).

- d) Fe wird hauptsächlich aus Magnetit (Fe₃O₄) und aus Fe₂O₃ gewonnen. Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die Herstellung von Fe aus diesen Rohstoffen an!

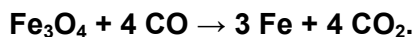
Im Hochofen wird das Reduktionsmittel CO durch die Reaktion



erzeugt. Das durch die unvollständige Verbrennung von C gebildete CO reagiert seinerseits mit den Eisenerzen zu CO₂ und Fe nach den Gleichungen



bzw.



- e) Im Zuge der Verbrennung von Koks (C) zu CO tritt das sogenannte Boudouard- Gleichgewicht auf.

Formulieren Sie die Reaktionsgleichung!



- f) Welche Folgen hat das Lösen von C im Fe für die Eigenschaften von Roheisen?

Das Roheisen wird spröde.

- g) Durch welchen Verfahrensschritt bei der Stahlherstellung wird der Kohlenstoffgehalt auf einen gewünschten Wert gebracht? Geben Sie die Reaktionsgleichung an!

Sauerstoff- Blasverfahren („Windfrischen“) oder Elektrostahlverfahren

Beim klassischen Verfahren „Windfrischen“ wird der flüssige Stahl in einen feuerfesten Behälter eingefüllt und in die Schmelze Luft eingeblasen. Dadurch reagiert der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff der Luft zu CO und CO₂ nach den Reaktionsgleichungen



Literatur:

- 1) <http://www.chemievorlesung.uni-kiel.de/metalle/muenz.pdf>
- 2) http://www.physik.uni-wuerzburg.de/EP6/Vorlesung_WS0607/VL_12.pdf
- 3) Mortimer, Charles E., Chemie: Das Basiswissen der Chemie, 6. völlig Neubearb. und erw. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1996. ISBN 3-13-102766-5, 3-13-484306-4
- 4) Gerhard Haering, Eckhard Ignatowitz, Chemie für Schule und Beruf, 3. überarb. und erw. Auflage, Europa Lehrmittel Verlag, 1994.
- 5) Peter W. Atkins, Physikalische Chemie, 2. vollst. Neubearb. Auflage, Wiley-VCH Verlag, 2001.
- 6) E. Riedel, Anorganische Chemie, 6. Auflage, Gruyter Verlag, 2004.
- 7) K. Brink, P. Ernst, G. Fastert, Technische Mathematik für Chemieerberufe, 2. Aufl., Verlag Europa-Lehrmittel, 1999