

IChO 1977

Theorieaufgaben und Lösungen · Bratislava, Tschechoslowakei · 8 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1977/

Aufgabe 1: Salze $M_2S_2O_x$ der Sauerstoffsäuren des Schwefels

Vergleichen Sie drei Salze der Zusammensetzung $M_2S_2O_x$, wobei x drei verschiedene kleine ganze Zahlen bezeichnet und M ein Alkalimetall ist. Auf jedes der drei Salze treffen einige der folgenden Aussagen zu:

- Die O—O-Bindung ist für das Anion charakteristisch.
- Die S—S-Bindung ist für das Anion charakteristisch.
- Die S—O—S-Bindung ist für das Anion charakteristisch.
- Es entsteht durch thermische Zersetzung von Hydrogensulfat.
- Es entsteht durch anodische Oxidation von Hydrogensulfat.
- Es entsteht durch die Reaktion einer wässrigen Sulfitlösung mit Schwefel.
- Seine wässrige Lösung löst Silberbromid.
- Die Neutralisation seiner wässrigen Lösung mit dem Hydroxid MOH ergibt das Sulfat M_2SO_4 .
- In wässriger Lösung kann es ein $Mn(II)$ -Salz zu Permanganat oxidieren.

Aufgaben:

1.1 Tragen Sie die richtigen x -Werte in die in der Tabelle angegebenen Formeln ein und kennzeichnen Sie in den entsprechenden Feldern mit den passenden Buchstaben diejenigen Aussagen, die auf das jeweilige Salz zutreffen:

$M_2S_2O_{\square}$					
$M_2S_2O_{\square}$					
$M_2S_2O_{\square}$					

1.2 Geben Sie die Strukturformeln der Anionen der drei oben genannten Salze an und ordnen Sie darin die σ -Bindungen und π -Bindungen zu.

1.3 Geben Sie die chemischen Gleichungen für die Vorgänge an, die in den Aussagen unter den Buchstaben d, e, f, g, h, i beschrieben werden.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 1.1

Salz	x	Zutreffende Aussagen
Thiosulfat, $M_2S_2O_3$	3	b, f, g
Disulfat (Pyrosulfat), $M_2S_2O_7$	7	c, d, h
Peroxodisulfat, $M_2S_2O_8$	8	a, e, i

Diese Einträge können in der gezeigten Reihenfolge in die drei Zeilen des Antwortbogens eingetragen werden; nicht benötigte Felder für Aussagen bleiben leer.

• 1.2

Die folgenden SMILES geben konventionelle Lewis-Strukturen der Anionen an. Die nicht näher festgelegten Alkalimetall-Gegenionen sind weggelassen.

Anion	SMILES	σ - Bindungen	Formale π - Bindungen
Thiosulfat, $S_2O_3^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)[S-]	4	2
Disulfat, $S_2O_7^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)OS(=O)(=O)[O-]	8	4
Peroxodisulfat, $S_2O_8^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]	9	4

• 1.3

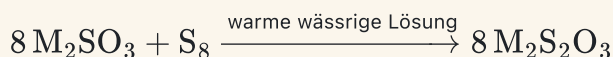
d) Thermische Kondensation:



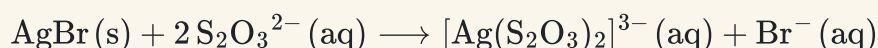
e) Anodische Oxidation:



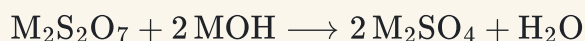
f) Reaktion mit Schwefel:



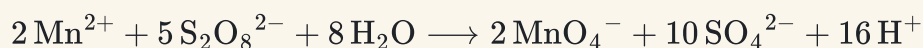
g) Auflösung durch Komplexbildung:



h) Neutralisation:



i) Oxidation von Mangan(II):



Lösung

1.1 Identifizierung der Salze

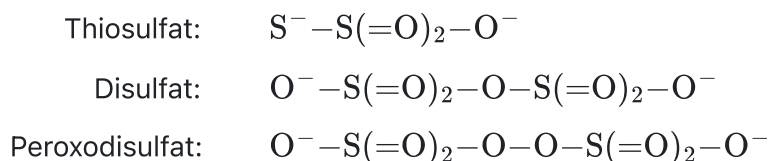
Thiosulfat, $M_2S_2O_3$. Bei der Zugabe von Schwefel zu einer wässrigen Sulfitlösung wird ein endständiges Schwefelatom eingeführt, das direkt an das zentrale Schwefelatom gebunden ist. Das entstehende Thiosulfat-Anion enthält daher eine S—S-Bindung und erfüllt **b** und **f**. Es bildet außerdem einen löslichen Silber(I)-Komplex, wodurch seine Lösung Silberbromid lösen kann: **g**.

Disulfat, $M_2S_2O_7$. Beim Erhitzen zweier Formeleinheiten eines Alkalimetallhydrogensulfats wird ein Wassermolekül abgespalten. Das entstehende Anion enthält zwei Schwefelzentren, die über ein verbrückendes Sauerstoffatom miteinander verbunden sind, sodass eine S—O—S-Verknüpfung vorliegt. Daher treffen **c** und **d** zu. In Wasser hydrolysiert Disulfat zu Hydrogensulfat; die anschließende Neutralisation ergibt Sulfat, womit **h** erklärt ist.

Peroxodisulfat, $M_2S_2O_8$. Dieses Anion enthält zwei vom Sulfat abgeleitete Gruppen, die durch eine O—O-Peroxidbindung verbunden sind. Es entsteht durch anodische Oxidation von Hydrogensulfat, sodass **a** und **e** zutreffen. Seine stark oxidierende Wirkung ermöglicht die Umwandlung von Mangan(II) in Permanganat, womit **i** zutrifft.

1.2 Strukturen und Zuordnung der Bindungen

Ein geeigneter Satz konventioneller Lewis-Strukturformeln lautet:



In diesen Formeln steht jedes $S(=O)_2$ für zwei separate endständige Sauerstoffatome, die jeweils mit einer Doppelbindung zum Schwefel gezeichnet sind. Jede Einfachbindung ist eine σ -Bindung; jede Doppelbindung enthält eine σ -Bindung und eine π -Bindung.

- **Thiosulfat:** Drei S—O-Verknüpfungen und eine S—S-Verknüpfung ergeben **vier σ -Bindungen**. Die beiden eingezeichneten S=O-Doppelbindungen liefern **zwei π -Bindungen**.
- **Disulfat:** Jedes Schwefelatom hat vier Sauerstoffnachbarn, was insgesamt **acht σ -Bindungen** ergibt. Das verbrückende Sauerstoffatom ist an zwei S—O-Einfachbindungen beteiligt. Vier endständige S=O-Doppelbindungen liefern **vier π -Bindungen**.
- **Peroxodisulfat:** Acht S—O-Verknüpfungen und die O—O-Peroxidverknüpfung ergeben **neun σ -Bindungen**. Vier endständige S=O-Doppelbindungen liefern **vier π -Bindungen**.

Die vier Nachbarn der zentralen Schwefelatome sind annähernd tetraedrisch angeordnet; die geschriebenen Formeln implizieren keine planaren Strukturen. Die Doppelbindungen und endständigen Ladungen sind formale Zuordnungen in der Lewis-Darstellung: Durch Mesomerie sind Bindung und Ladung über die endständigen Sauerstoffpositionen delokalisiert, sodass die Zeichnungen keine dauerhaft lokalisierten π -Bindungen implizieren.

1.3 Erläuterung und Ausgleichen der Reaktionsgleichungen

d) Thermische Zersetzung von Hydrogensulfat

Zwei Hydrogensulfat-Einheiten kondensieren unter Abspaltung eines Wassermoleküls. Das verbleibende Sauerstoffatom verbindet die beiden Schwefelzentren, wodurch Disulfat entsteht:



e) Anodische Oxidation von Hydrogensulfat

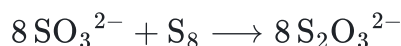
Bei der Oxidation werden an der Anode Elektronen abgegeben:



Die Gleichung ist sowohl hinsichtlich der Atome als auch der Ladung ausgeglichen: Auf jeder Seite beträgt die Nettoladung -2 . Schwefel bleibt in der Oxidationsstufe $+6$; durch die Bildung der Peroxidbindung wechseln zwei Sauerstoffatome von der Oxidationsstufe -2 zu -1 .

f) Reaktion von Sulfit mit Schwefel

Sulfit nimmt pro Anion ein zusätzliches Schwefelatom auf. Schreibt man elementaren Schwefel als Cyclooctaschwefel, erhält man die mit ganzzahligen Koeffizienten ausgeglichene Ionengleichung:



Cyclooctaschwefel hat den SMILES `s1sssssss1`; sein Ring nimmt normalerweise eine gewellte Kronenkonformation an, die durch diesen SMILES nicht festgelegt wird.

g) Auflösung von Silberbromid

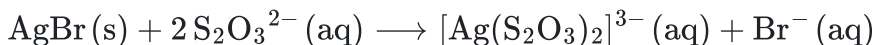
Überschüssiges Thiosulfat bindet Silber(I) unter Bildung von **Bis(thiosulfato)argentat(I)**, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.

Sein SMILES mit koordinativen Bindungen lautet:



Die Pfeile stellen die Elektronenpaardonation von den endständigen Schwefelatomen an Silber(I) dar. Die konventionelle Darstellung mit der Koordinationszahl zwei weist eine annähernd lineare Schwefel-Silber-Schwefel-Anordnung auf; der SMILES erfasst die Verknüpfung der Atome, nicht diesen Winkel.

Die Komplexbildung senkt die Konzentration freier Silberionen und verschiebt dadurch das Lösungsgleichgewicht in Richtung des gelösten Silbers:



Die Nettoladung beträgt auf beiden Seiten -4 .

h) Neutralisation einer wässrigen Disulfatlösung

Disulfat hydrolysiert zunächst:



Anschließend wird Hydrogensulfat neutralisiert:



Die Addition der ersten Gleichung zur mit zwei multiplizierten zweiten Gleichung ergibt:



Durch Wiedereinfügen der Alkalimetall-Gegenionen erhält man die molekulare Gleichung im Abschnitt Antworten.

i) Oxidation von Mangan(II) zu Permanganat

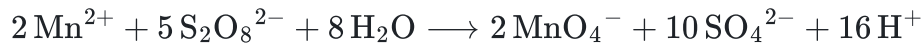
Mangan wechselt von der Oxidationsstufe $+2$ zu $+7$ und gibt dabei fünf Elektronen pro Manganatom ab:



Jedes Peroxodisulfat-Ion nimmt zwei Elektronen auf:



Multipliziert man die Mangan-Halbreaktion mit zwei und die Peroxodisulfat-Halbreaktion mit fünf, kürzen sich zehn Elektronen heraus:



Das erforderliche Stoffmengenverhältnis beträgt somit **fünf Peroxodisulfat-Ionen zu zwei Mangan(II)-Ionen**. Diese Oxidation wird üblicherweise in saurer Lösung unter Erwärmen und mit einem Silber(I)-Katalysator durchgeführt.

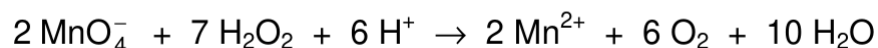
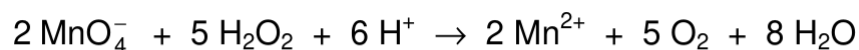
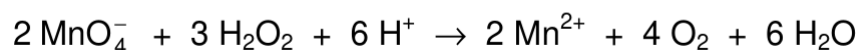
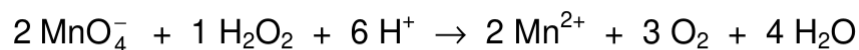
Der Vollständigkeit halber sind die übrigen in diesen Gleichungen verwendeten chemischen Spezies nachfolgend aufgeführt. Der SMILES von Silberbromid stellt dessen konstituierende Ionen dar, nicht sein Kristallgitter.

Spezies	Formel	SMILES
Hydrosulfat-Ion	HSO_4^-	<chem>OS(=O)(=O)[O-]</chem>
Sulfit-Ion	SO_3^{2-}	<chem>[O-]S(=O)[O-]</chem>
Sulfat-Ion	SO_4^{2-}	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
Wasser	H_2O	<chem>O</chem>
Hydroxid-Ion	OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Wasserstoff-Ion als Darstellung der Acidität in wässriger Lösung	H^+	<chem>[H+]</chem>
Silberbromid	AgBr	<chem>[Ag+] . [Br-]</chem>
Silber(I)-Ion	Ag^+	<chem>[Ag+]</chem>
Bromid-Ion	Br^-	<chem>[Br-]</chem>
Mangan(II)-Ion	Mn^{2+}	<chem>[Mn+2]</chem>
Permanganat-Ion	MnO_4^-	<chem>[O-][Mn](=O)(=O)=O</chem>

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Permanganat und Wasserstoffperoxid

Bei der Reaktion von Permanganat-Ionen mit Wasserstoffperoxid in saurer Lösung entsteht ein Mn(II)-Salz, und gleichzeitig wird Sauerstoff freigesetzt:



Aufgaben:

- Die möglichen Mengenverhältnisse der Reaktanden werden in den obigen Gleichungen dargestellt durch:

- a) alle Gleichungen ☐
- b) nur einige der Gleichungen ☐
- c) nur eine Gleichung ☐
- d) keine ☐

Kennzeichnen Sie die richtige Aussage durch ein Kreuz im entsprechenden Kästchen und begründen Sie Ihre Entscheidung.

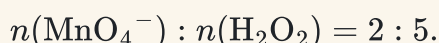
2. Welcher der Reaktanden ist ein Oxidationsmittel und welcher ein Reduktionsmittel?

3. Wie viel Kaliumpermanganat wird benötigt, um aus einem Überschuss an Wasserstoffperoxid in saurer Lösung 112 cm³ Sauerstoff unter Standardbedingungen (STP) freizusetzen?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

1. **c) nur eine Gleichung:** die dritte Gleichung. Setzen Sie ein Kreuz in das Kästchen neben **c)**. Das Stoffmengenverhältnis der reagierenden Stoffe beträgt



2. **Oxidationsmittel:** Permanganat-Ion, MnO_4^- , [O-] [Mn] (=O) (=O)=O.

Reduktionsmittel: Wasserstoffperoxid, H_2O_2 , OO.

3. 0.316 g Kaliumpermanganat, KMnO_4 , [K+] . [O-] [Mn] (=O) (=O)=O.

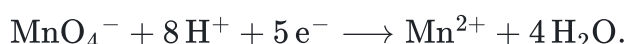
Lösung

Die weiteren im Folgenden verwendeten Spezies sind das Wasserstoff-Ion, H^+ , [H+]; das Mangan(II)-Ion, Mn^{2+} , [Mn+2]; Disauerstoff, O_2 , O=O; und Wasser, H_2O , O. Kaliumpermanganat enthält Kalium-Ionen, K^+ , [K+], und Permanganat-Ionen. Permanganat ist tetraedrisch; seine SMILES-Notation stellt die Bindungen formal dar, nicht jedoch die Geometrie oder die mesomere Delokalisierung.

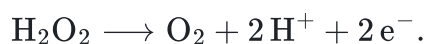
1. Auswahl der Reaktionsgleichung

In allen vier vorgeschlagenen Gleichungen sind die Atombilanz und die Gesamtladungsbilanz ausgeglichen. Um die Gleichung zu bestimmen, die die angegebene Redoxreaktion beschreibt, müssen wir die Oxidations- und Reduktionsvorgänge betrachten.

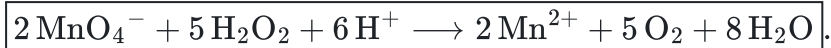
Mangan geht von der Oxidationszahl +7 im Permanganat zu +2 über und nimmt dabei fünf Elektronen pro Manganatom auf. Die Teilgleichung seiner Reduktion in saurer Lösung lautet



Wasserstoffperoxid wird zu Disauerstoff oxidiert. Jedes Sauerstoffatom geht von der Oxidationszahl -1 zu 0 über, sodass jedes Peroxidmolekül zwei Elektronen abgibt:



Durch Multiplikation der Reduktionsteilgleichung mit zwei und der Oxidationsteilgleichung mit fünf werden bei beiden Vorgängen jeweils zehn Elektronen übertragen. Durch Addition und Kürzen der Elektronen und der auf beiden Seiten vorkommenden Wasserstoff-Ionen erhält man



Somit gibt **die dritte Gleichung** die Stöchiometrie dieser Redoxreaktion wieder, und die richtige Antwort ist **c**).

2. Bestimmung des Oxidations- und des Reduktionsmittels

- **Permanganat ist das Oxidationsmittel:** Es nimmt Elektronen auf und wird selbst reduziert, wobei Mangan von $+7$ zu $+2$ übergeht.
- **Wasserstoffperoxid ist das Reduktionsmittel:** Es gibt Elektronen ab und wird selbst oxidiert, wobei Sauerstoff von -1 zu 0 übergeht.

Wasserstoff-Ionen sorgen für das saure Medium; ihre Oxidationszahl ändert sich nicht.

3. Berechnung der benötigten Menge an Kaliumpermanganat

Unter Verwendung des üblichen molaren Gasvolumens unter Standardbedingungen (STP),

$$V_m = 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

ergibt sich für die Stoffmenge an Sauerstoff

$$n(\text{O}_2) = \frac{112 \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Nach der ausgeglichenen Gleichung entstehen aus jeweils zwei Mol Permanganat fünf Mol Sauerstoff. Jedes Mol Kaliumpermanganat liefert ein Mol Permanganat-Ionen, sodass

$$n(\text{KMnO}_4) = \frac{2}{5} n(\text{O}_2) = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Unter Verwendung gerundeter Standardatommassen ergibt sich

$$M(\text{KMnO}_4) = 39.1 + 54.9 + 4(16.0) = 158.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Daraus folgt

$$m(\text{KMnO}_4) = (2.00 \times 10^{-3} \text{ mol})(158.0 \text{ g mol}^{-1}) = \boxed{0.316 \text{ g}}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Isomere Cyclobutandicarbonsäuren

Die Buchstaben **A**, **B**, **C**, **D**, und **E** bezeichnen isomere Cyclobutandicarbonsäuren, von denen eine als Racemat vorliegt.

Es wurde festgestellt, dass:

- nur Verbindung **C** leicht ein cyclisches Anhydrid bildet,
- B** erst bei höheren Temperaturen ein cyclisches Anhydrid ergibt,
- von allen untersuchten Säuren nur **A** beim Erhitzen Kohlenstoffdioxid abspaltet,

d) **D** und **E** sich bei höheren Temperaturen nicht verändern,

e) 2 Mol Malonsäurediethylester bei der Umsetzung mit Natriumethanolat (EtONa) in das Natriumsalz überführt werden, das bei der Reaktion mit Methyleniodid (CH_2I_2) einen Tetraester $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_8$ ergibt. Dieser neue Ester ergibt bei der Reaktion mit 2 Mol Natriumethanolat und 1 Mol Methyleniodid einen Tetraester $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8$. Der zuletzt genannte Tetraester wird durch alkalische Hydrolyse und anschließendes Ansäuern in eine Tetracarbonsäure überführt, die beim Erhitzen ein Gemisch aus **B** und **E** ergibt.

Aufgaben:

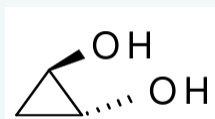
3.1 Geben Sie die den Buchstaben **A**, **B**, **C**, **D**, und **E** entsprechenden Formeln an. Kennzeichnen Sie die Gruppe oberhalb der Ringebene mit



, diejenige unterhalb der Ebene mit



Zum Beispiel:



3.2 Stellen Sie die Vorgänge a), b) und c) durch chemische Gleichungen dar.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 3.1** Die Zuordnungen lauten:

Buchstabe	Verbindung	SMILES
A	Cyclobutan-1,1-dicarbonsäure	<chem>O=C(O)C1(C(=O)O)CCC1</chem>
B	cis -Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure	<chem>O=C(O)[C@H]1C[C@@H](C(=O)O)C1</chem>
C	cis -Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure, die meso -Form	<chem>O=C(O)[C@H]1[C@@H](C(=O)O)CC1</chem>
D	trans -Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure, ein 1:1-Racemat der Enantiomere (1R, 2R) und (1S, 2S)	<chem>O=C(O)[C@H]1[C@H](C(=O)O)CC1</chem> und <chem>O=C(O)[C@@H]1[C@@H](C(=O)O)CC1</chem>
E	trans -Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure	<chem>O=C(O)[C@H]1C[C@H](C(=O)O)C1</chem>

Nummerieren Sie für die geforderten Zeichnungen einen idealisierten quadratischen Cyclobutanring im Uhrzeigersinn:

Buchstabe	Positionen der beiden Carboxylgruppen	Keilstrichdarstellung
A	Beide am Kohlenstoffatom 1	Ein ausgefüllter und ein gestrichelter Keil

Buchstabe	Positionen der beiden Carboxylgruppen	Keilstrichdarstellung
B	Kohlenstoffatome 1 und 3	Beide als ausgefüllte Keile
C	Kohlenstoffatome 1 und 2	Beide als ausgefüllte Keile
D	Kohlenstoffatome 1 und 2	Ein ausgefüllter und ein gestrichelter Keil; daneben das Spiegelbild in gleichem Anteil darstellen
E	Kohlenstoffatome 1 und 3	Ein ausgefüllter und ein gestrichelter Keil

- **3.2** Die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen lauten:



Die jeweiligen organischen Produkte sind:

Vorgang	Produkt	SMILES
a)	Cyclisches Anhydrid der cis-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure	<chem>O=C1OC(=O)[C@H]2CC[C@@H]12</chem>
b)	Cyclisches Anhydrid der cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure	<chem>O=C1OC(=O)[C@H]2C[C@@H]1C2</chem>
c)	Cyclobutancarbonsäure	<chem>O=C(O)C1CCC1</chem>

Die niedermolekularen Produkte sind Wasser, O₂ und Kohlenstoffdioxid, O=C=O.

Lösung

3.1 — Identifizierung der fünf Säuren

Für zwei Carboxylgruppen an einem Cyclobutanring gibt es drei mögliche Anordnungen: **1,1**, **1,2** und **1,3**. Bei der 1,2- und der 1,3-Anordnung gibt es jeweils eine cis- und eine trans-Form. Zählt man ein Enantiomerenpaar als eine racemische Form, erhält man die fünf in der Aufgabe genannten Substanzen.

Identifizierung von A.

Das 1,1-Isomer enthält zwei Carboxylgruppen, die an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind; dies ist die charakteristische Anordnung einer substituierten Malonsäure. Beim Erhitzen kann es eine Carboxylgruppe als Kohlenstoffdioxid abspalten, wobei diese Gruppe durch Wasserstoff ersetzt wird. Folglich gilt:

A ist Cyclobutan-1,1-dicarbonsäure.

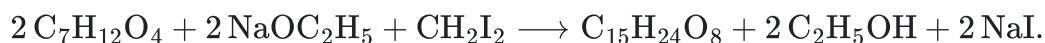
Die Synthese in Beobachtung e) legt fest, welche Stellungsisomere **B** und **E** sind.

Die Ausgangsreagenzien sind Malonsäurediethylester, CCOC(=O)CC(=O)OCC; Natriumethanolat, [Na+].[CCO-]; und Diiodmethan (Methyleniodid), C(I)I. Ethanol, CCO, und Natriumiodid, [Na+].[I-], sind die Nebenprodukte der Alkylierungsschritte.

Ethanolat entfernt jeweils ein saures Methylenproton aus zwei Molekülen Malonsäurediethylester. Deren Kohlenstoffatome ersetzen anschließend die beiden Iodidgruppen eines Diiodmethanmoleküls, wodurch die folgende Verknüpfung entsteht:



Dabei bezeichnet Et eine Ethylgruppe. Das Produkt ist **Propan-1,1,3,3-tetracarbonsäuretetraethylester**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}(\text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{OCC})\text{C}(=\text{O})\text{OCC})\text{C}(=\text{O})\text{OCC}$. Die ausgeglichene Gesamtreaktion lautet:



Seine Summenformel stimmt mit der angegebenen Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_8$ überein.

Jedes endständige Malonat-Kohlenstoffatom trägt noch ein Wasserstoffatom. Durch die Abspaltung dieser beiden Wasserstoffatome mit zwei Äquivalenten Ethanolat kann ein zweites Diiodmethanmolekül dieselben beiden Kohlenstoffatome über eine weitere Methylengruppe verknüpfen. Dadurch wird ein viergliedriger Ring geschlossen:

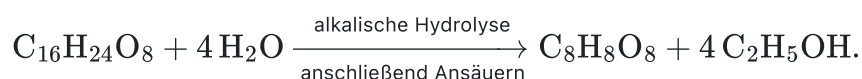
- Die Ringkohlenstoffatome 1 und 3 sind die ursprünglichen Malonat-Kohlenstoffatome und tragen jeweils zwei Estergruppen.
- Die Ringkohlenstoffatome 2 und 4 sind die beiden aus Diiodmethan eingeführten Methylengruppen.

Das Produkt ist daher **Cyclobutan-1,1,3,3-tetracarbonsäuretetraethylester**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C1}(\text{C}(=\text{O})\text{OCC})\text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{OCC})(\text{C}(=\text{O})\text{OCC})\text{C1}$:



Durch Hydrolyse und Ansäuern werden die vier Ethoxygruppen durch Hydroxygruppen ersetzt, wobei **Cyclobutan-1,1,3,3-tetracarbonsäure**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C1}(\text{C}(=\text{O})\text{O})\text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{O})(\text{C}(=\text{O})\text{O})\text{C1}$, entsteht.

Die Gesamtreaktion der Umwandlung des Esters in die Säure lautet:



Beim Erhitzen wird aus jedem geminalen Paar eine Carboxylgruppe abgespalten:



Die verbleibenden Carboxylgruppen befinden sich zwangsläufig an den **Positionen 1 und 3**. Ihre relative Orientierung kann cis oder trans sein; das angegebene Produktgemisch belegt daher, dass **B und E die beiden Cyclobutan-1,3-dicarbonsäuren sind**. Ein Mischungsverhältnis ist nicht angegeben.

Unterscheidung von B und E.

Im cis-1,3-Isomer liegen beide Carboxylgruppen auf derselben Seite des Rings und können durch Wasserabspaltung eine Sauerstoffbrücke bilden. Die Bildung des geometrisch eingeschränkten verbrückten Anhydrids erfordert eine höhere Temperatur. Beim trans-1,3-Isomer liegen die Gruppen auf entgegengesetzten Seiten, und es bleibt unter den angegebenen Bedingungen unverändert. Somit gilt:

B ist cis-1,3; E ist trans-1,3.

Unterscheidung von C und D.

Die verbleibenden Substanzen sind die cis- und trans-1,2-Isomere. Benachbarte Carboxylgruppen auf derselben Seite können leicht einen fünfgliedrigen Anhydridring bilden, daher gilt:

C ist cis-1,2; D ist trans-1,2.

Das cis-1,2-Isomer besitzt an seinen beiden stereogenen Kohlenstoffatomen entgegengesetzte Konfigurationen und ist eine meso-Verbindung. Das trans-1,2-Isomer besitzt die enantiomeren Konfigurationen (1*R*, 2*R*) und (1*S*, 2*S*), sodass **D die racemische Form ist**.

Die quadratischen Zeichnungen im Abschnitt Antworten geben die relativen Konfigurationen an. Tatsächliche Cyclobutanringe sind gefaltet; die ausgefüllten und gestrichelten Keile kennzeichnen die beiden Seiten des Rings, ohne eine vollkommen ebene Konformation zu behaupten.

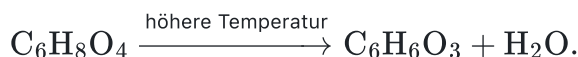
3.2 – Gleichungen und Erklärung der thermischen Reaktionen

a) Leichte Anhydridbildung durch C



Der Ausgangsstoff ist cis-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure; das Produkt ist ihr cyclisches Anhydrid, dessen Struktur oben angegeben ist. Die beiden benachbarten Carboxylgruppen liegen auf derselben Seite. Durch Wasserabspaltung werden ihre Carbonylkohlenstoffatome über ein Sauerstoffatom verbunden, wodurch ein **fünfgliedriger, mit dem Cyclobutanring anellierter Anhydridring** entsteht.

b) Anhydridbildung durch B bei höherer Temperatur



Der Ausgangsstoff ist cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure; das Produkt ist ihr cyclisches Anhydrid. Hier überspannt die Brücke gegenüberliegende Ringkohlenstoffatome. Ein die Anhydridgruppe enthaltender Ring ist **sechsgliedrig**, jedoch innerhalb eines verbrückten bicyclischen Gerüsts geometrisch eingeschränkt. Diese ungünstigere Geometrie erklärt die erforderliche höhere Temperatur.

Obwohl die beiden Anhydride dieselbe Summenformel haben, unterscheiden sie sich in der Verknüpfung ihrer Atome, wie ihre SMILES zeigen.

c) Decarboxylierung von A



Cyclobutan-1,1-dicarbonsäure wird nach Art einer Malonsäure decarboxyliert, wobei Cyclobutancarbonsäure entsteht. Eine Carboxylgruppe wird durch Wasserstoff ersetzt, während der Cyclobutanring intakt bleibt. Ein Mol **A** setzt daher ein Mol Kohlenstoffdioxid frei.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Hydrolyse eines optisch aktiven Esters C₆H₁₂O₂

Ein optisch aktiver Ester (11.6 g) mit der Summenformel C₆H₁₂O₂ wurde durch Erhitzen mit einem Überschuss an wässriger Natriumhydroxidlösung hydrolysiert. Nach Beendigung der Hydrolyse wurde das alkalische Reaktionsgemisch mehrmals mit Ether extrahiert. Die wässrige

Lösung war nicht optisch aktiv. Die vereinigten Etherextrakte wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die Etherlösung wurde filtriert, der Ether daraus abdestilliert und der Rückstand erneut destilliert. Es wurden 7.4 g (100 %) einer bei 100 °C siedenden Flüssigkeit erhalten.

Aufgaben:

1. Geben Sie die Strukturformel des Esters an.
2. Welche Struktur hätte ein Ester mit derselben Summenformel, d. h. $C_6H_{12}O_2$, wenn die nach der alkalischen Hydrolyse auf die oben beschriebene Weise erhaltene wässrige Lösung optisch aktiv wäre?
3. Geben Sie die Gleichungen für die alkalische Hydrolyse beider Ester mit Natriumhydroxidlösung an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Die nachstehenden stereochemischen SMILES stellen jeweils eines der Enantiomere dar. Durch Ersetzen von @ durch @@ erhält man die entsprechenden entgegengesetzten Enantiomere, die ebenso mit den vorliegenden Angaben vereinbar sind.

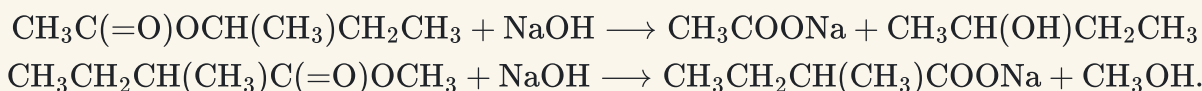
1. **Butan-2-ylethanoat (sec-Butylacetat)**, CC(=O)O[C@H](C)CC:



2. **Methyl-2-methylbutanoat**, COC(=O)[C@H](C)CC:



3. Die ausgeglichenen Hydrolysegleichungen lauten:



Bei der ersten Reaktion entstehen **Natriumethanoat**, [Na+].CC(=O)[O-], und **Butan-2-ol**, O[C@H](C)CC. Bei der zweiten entstehen **Natrium-2-methylbutanoat**, [Na+].[O-]C(=O)[C@H](C)CC, und **Methanol**, CO. Das Reagenz ist **Natriumhydroxid**, [Na+].[OH-].

Lösung

1. Identifizierung des ursprünglichen Esters

Bei der alkalischen Hydrolyse eines Esters entstehen pro Mol Ester ein Mol Alkohol und ein Mol Natriumcarboxylat. Der neutrale Alkohol wird aus den organischen Extrakten gewonnen, während das Natriumcarboxylat in der wässrigen Lösung verbleibt.

Unter Verwendung der üblichen ganzzahligen Atommassen ergibt sich für die molare Masse des Esters

$$M_{\text{Ester}} = [6(12) + 12(1) + 2(16)] \text{ g mol}^{-1} = 116 \text{ g mol}^{-1}.$$

Somit gilt

$$n_{\text{Ester}} = \frac{11.6 \text{ g}}{116 \text{ g mol}^{-1}} = 0.100 \text{ mol}.$$

Die Hydrolyse und die Gewinnung des Alkohols erfolgen quantitativ, daher gilt

$$n_{\text{Alkohol}} = 0.100 \text{ mol}, \quad M_{\text{Alkohol}} = \frac{7.4 \text{ g}}{0.100 \text{ mol}} = 74 \text{ g mol}^{-1}.$$

Der Ester weist einen Ungesättigtheitsgrad von eins auf:

$$\text{DBE} = \frac{2(6) + 2 - 12}{2} = 1.$$

Dieser wird vollständig durch seine Carbonylgruppe erklärt; folglich ist der Alkoholrest gesättigt und acyclisch. Ein gesättigter einwertiger Alkohol hat die Formel $\text{C}_k\text{H}_{2k+2}\text{O}$, woraus sich ergibt:

$$M_{\text{Alkohol}} = (14k + 18) \text{ g mol}^{-1}.$$

Daher gilt

$$k = \frac{74 - 18}{14} = 4,$$

also hat der Alkohol die Summenformel $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

Vier der sechs Kohlenstoffatome des Esters gehören zum Alkoholrest, sodass zwei im Säurerest verbleiben. Letzterer muss daher die achirale Ethanoatgruppe sein. Die optische Aktivität des Esters muss auf den Alkoholrest mit vier Kohlenstoffatomen zurückzuführen sein.

Unter den gesättigten Alkoholen mit vier Kohlenstoffatomen ist nur **Butan-2-ol**, $\text{O}[\text{C@H}](\text{C})\text{CC}$, chiral. Sein hydroxylgruppentragendes Kohlenstoffatom besitzt vier verschiedene Substituenten: Hydroxyl, Wasserstoff, Methyl und Ethyl. Sein Siedepunkt stimmt mit den angegebenen 100°C überein.

Der Ester ist daher **Butan-2-ylethanoat**, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}[\text{C@H}](\text{C})\text{CC}$. Nach der Hydrolyse verbleibt achirales Natriumethanoat in der wässrigen Phase, was deren optische Inaktivität erklärt.

2. Identifizierung bei optisch aktiver wässriger Lösung

Nach der Extraktion des Alkohols setzt optische Aktivität in der wässrigen Lösung ein chirales, nicht racemisch vorliegendes Carboxylat voraus.

Die kleinste gesättigte, acyclische Monocarbonsäure, die ein stereogenes Kohlenstoffatom besitzen kann, ist **2-Methylbutansäure**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{C@H}](\text{C})\text{CC}$:



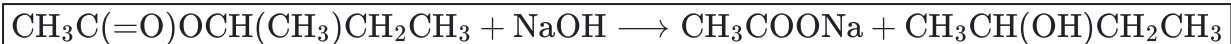
Ihr stereogenes Kohlenstoffatom trägt Wasserstoff sowie eine Methyl-, eine Ethyl- und eine Carboxylgruppe, die alle verschieden sind. Dieser Säurerest enthält fünf Kohlenstoffatome.

Da der Ester insgesamt sechs Kohlenstoffatome enthält, verbleibt nur eines für die vom Alkohol stammende Gruppe. Diese Gruppe muss eine Methylgruppe sein. Der gesuchte Ester ist folglich **Methyl-2-methylbutanoat**, $\text{COC}(=\text{O})[\text{C@H}](\text{C})\text{CC}$.

Bei seiner Hydrolyse entstehen optisch aktives Natrium-2-methylbutanoat in der wässrigen Phase und achirales Methanol als Alkohol.

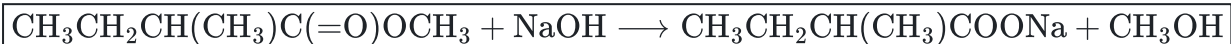
3. Hydrolysegleichungen und stereochemisches Ergebnis

Beim Erhitzen mit wässriger Natriumhydroxidlösung reagiert der erste Ester wie folgt:



Die Acyl-Sauerstoff-Bindung des Esters wird gespalten; die Bindung zwischen Sauerstoff und dem stereogenen Kohlenstoffatom bleibt intakt. Somit bleibt das stereogene Zentrum im Butan-2-ol erhalten.

Für den zweiten Ester gilt:



Hier bleibt das stereogene Zentrum im von der Säure stammenden Produkt, Natrium-2-methylbutanoat, erhalten. In beiden Gleichungen wird pro Mol Ester ein Mol Natriumhydroxid verbraucht; beide sind hinsichtlich der Atome und der Ladung ausgeglichen.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Löslichkeit zweier Kupfer(I)-Salze in einer Pufferlösung

Zwei in Wasser schwer lösliche Kupfer(I)-Salze der organischen Säuren **HA** und **HB** bilden in einer Pufferlösung mit einem vorgegebenen pH-Wert eine gesättigte Lösung.

Aufgaben:

5.1 Wie hoch ist die Konzentration der Cu^+ -Kationen in der Lösung, wenn die Löslichkeitsprodukte der beiden Salze $K_s(\text{CuA})$ und $K_s(\text{CuB})$ und die Säurekonstanten der Säuren $K_a(\text{HA})$ und $K_a(\text{HB})$ sind?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

• 5.1

$$[\text{Cu}^+] = \sqrt{K_s(\text{CuA}) \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HA})}\right) + K_s(\text{CuB}) \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HB})}\right)}$$

Hier gilt in der Näherung einer idealen Lösung $h = [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol L}^{-1}$, wobei die Gleichgewichtskonstanten in Konzentrationsform ausgedrückt werden.

Lösung

5.1

Es sei $c = [\text{Cu}^+]$ die Konzentration des Kupfer(I)-Ions ($[\text{Cu}^+]$) und $h = [\text{H}^+]$ die Konzentration des Wasserstoffions oder Protons ($[\text{H}^+]$).

Die Strukturen der organischen Säuren **HA** und **HB**, ihrer konjugierten Basen, der Anionen A^- und B^- , sowie ihrer Salze sind nicht angegeben, sodass ihnen keine eindeutigen Namen und SMILES zugeordnet werden können.

Wir verwenden das der Aufgabe zugrunde liegende Gleichgewichtsmodell: Die Lösung ist bezüglich beider Salze gesättigt, der Puffer hält den pH-Wert fest, ohne einen der beiden Säurereste einzubringen, und Kupfer liegt weiterhin als freies Cu^+ vor.

Die Lösungsgleichgewichte lauten



Folglich gilt

$$K_s(\text{CuA}) = c[\text{A}^-], \quad K_s(\text{CuB}) = c[\text{B}^-],$$

und damit

$$[\text{A}^-] = \frac{K_s(\text{CuA})}{c}, \quad [\text{B}^-] = \frac{K_s(\text{CuB})}{c}.$$

Die Dissoziationsgleichgewichte der Säuren lauten



Aus ihren Gleichgewichtskonstanten folgt

$$[\text{HA}] = \frac{h[\text{A}^-]}{K_a(\text{HA})}, \quad [\text{HB}] = \frac{h[\text{B}^-]}{K_a(\text{HB})}.$$

Jedes Mol eines der beiden Salze, das sich löst, liefert ein Mol Kupfer und ein Mol des entsprechenden Säurerests. Bei der Protonierung bleibt die Gesamtstoffmenge jedes Säurerests erhalten. Somit lautet die Stoffbilanz

$$c = [\text{A}^-] + [\text{HA}] + [\text{B}^-] + [\text{HB}].$$

Durch Einsetzen der Gleichgewichtsausdrücke erhält man

$$c = \frac{K_s(\text{CuA})}{c} \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HA})} \right) + \frac{K_s(\text{CuB})}{c} \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HB})} \right).$$

Multiplikation mit c und Ziehen der positiven Quadratwurzel ergibt

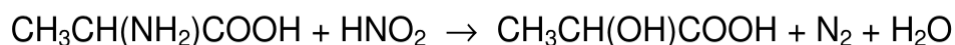
$$[\text{Cu}^+] = \left[K_s(\text{CuA}) \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HA})} \right) + K_s(\text{CuB}) \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HB})} \right) \right]^{1/2}.$$

In Konzentrationsform ist h/K_a dimensionslos, und jedes K_s hat die Einheit $\text{mol}^2 \text{L}^{-2}$, sodass sich die gesuchte Konzentration in mol L^{-1} ergibt. Es sind keine Zahlenwerte angegeben.

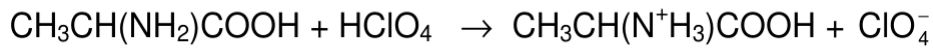
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Bestimmung von Glycin

Aminosäuren können durch Messung des Volumens des bei ihrer Reaktion mit salpetriger Säure freigesetzten Stickstoffs bestimmt werden (Methode nach Van Slyke), zum Beispiel:



Eine andere Methode beruht auf der Reaktion von Aminosäuren mit einer Perchlorsäure-Maßlösung, zum Beispiel:



Der Überschuss an Perchlorsäure wird anschließend durch Titration mit einer Natriumacetat-Maßlösung bestimmt (durchgeführt in nichtwässriger Lösung).

Zu einer Probe von Glycin in Eisessig wurden 50.0 cm³ einer 0.100-normalen Perchlorsäurelösung gegeben. Der Überschuss an Perchlorsäure wurde nach der Reaktion durch Titration mit einer 0.150-normalen Natriumacetat-Maßlösung bestimmt. Der Verbrauch betrug 16.0 cm³.

Aufgabe:

6.1 Welches Volumen hätte der bei einem Druck von 102 658 Pa und einer Temperatur von 20 °C freigesetzte Stickstoff, wenn dieselbe Probenmenge nach der Methode von Van Slyke analysiert würde?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

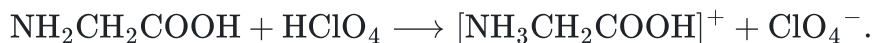
Antworten

- **6.1** Das Volumen des Stickstoffs, n_{N} , beträgt bei dem angegebenen Druck und der angegebenen Temperatur 61.7 cm^3 .

Lösung

6.1

Glycin, $\text{NCC}(=\text{O})\text{O}$, verbraucht pro Mol ein Mol Perchlorsäure und bildet dabei das Glycinium-Ion, $[\text{NH}_3^+]\text{CC}(=\text{O})\text{O}$:



Dabei ist Perchlorsäure $\text{OCl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$ und das Perchlorat-Ion $[\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$.

Die verbleibende Perchlorsäure reagiert mit Natriumacetat, $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-] \cdot [\text{Na}^+]$, in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1:



Die Produkte sind Essigsäure, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, und Natriumperchlorat, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$.

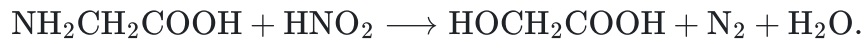
Die Normalität gibt die Konzentration in Äquivalenten pro Liter an. Die anfangs zugegebene und die nach der Reaktion mit Glycin verbleibende Säuremenge betragen daher

$$\begin{aligned} q_{\text{added}} &= (0.100 \text{ eq L}^{-1})(50.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 5.00 \times 10^{-3} \text{ eq,} \\ q_{\text{remaining}} &= (0.150 \text{ eq L}^{-1})(16.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2.40 \times 10^{-3} \text{ eq.} \end{aligned}$$

Da jedes Mol Glycin ein Äquivalent verbraucht, gilt

$$n_{\text{glycine}} = \frac{(5.00 - 2.40) \times 10^{-3} \text{ eq}}{1 \text{ eq mol}^{-1}} = 2.60 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Bei der Methode nach Van Slyke reagiert Glycin mit salpetriger Säure, $\text{ON}=\text{O}$, zu Glycolsäure (2-Hydroxyessigsäure), $\text{OCC}(=\text{O})\text{O}$, Stickstoff, $\text{N}\equiv\text{N}$, und Wasser, O :



Somit setzt ein Mol Glycin ein Mol gasförmigen Stickstoff frei; das zweite Stickstoffatom stammt aus der salpetrigen Säure:

$$n(\text{N}_2) = n_{\text{glycine}} = 2.60 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

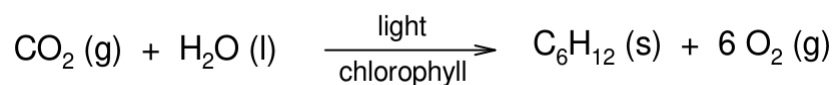
Wird Stickstoff als ideales Gas behandelt, ergibt sich mit $T = 20 + 273.15 = 293.15 \text{ K}$

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{p} \\ &= \frac{(2.60 \times 10^{-3} \text{ mol})(8.31446 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(293.15 \text{ K})}{102\,658 \text{ Pa}} \\ &= 6.1731 \times 10^{-5} \text{ m}^3 = \boxed{61.7 \text{ cm}^3}. \end{aligned}$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen. Wo diese Lösung von der offiziellen Lösung abweicht, enthält die offizielle Lösung einen Fehler oder Druckfehler.

Aufgabe 7: Umkehrung der Photosynthese in einer galvanischen Zelle

Die Photosynthese lässt sich durch die folgende Gesamtgleichung zusammenfassen:



Für diese Reaktion haben ΔH und ΔS bei 25°C die folgenden Werte:

$$\Delta H = 2.816 \times 10^6 \text{ J}, \quad \Delta S = -182 \text{ J K}^{-1} \quad \text{oder}$$

$\Delta H = 2.816 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta S = -182 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, wenn die Werte von ΔH und ΔS auf einen Reaktionsumsatz von einem Mol bezogen werden.

Stellen Sie sich vor, es seien Elektroden entwickelt worden, die in einer galvanischen Zelle die selektive Reduktion von Sauerstoff zu Wasser und die Oxidation von Glucose zu Kohlenstoffdioxid ermöglichen, also einen Prozess, der die Umkehrung der Photosynthesereaktion darstellt.

Aufgaben:

7.1 Wie groß ist die elektromotorische Kraft der Zelle, in der Lichtenergie mithilfe der Photosynthesereaktion in elektrische Energie umgewandelt würde?

Hinweis: Im Umschlag finden Sie den Zusammenhang zwischen der elektromotorischen Kraft und der Änderung der freien Enthalpie der Reaktion. (Achtung: Wenn Sie den Umschlag öffnen, verlieren Sie einige Punkte.)

7.2 Wenn wir das Symbol „Licht“ in der Photosynthesegleichung quantifizieren möchten, stellt sich die Frage: Wie viele Mol Photonen mit einer Wellenlänge von beispielsweise 500 nm sind an der obigen Reaktion beteiligt? Berechnen Sie diese Stoffmenge.

7.3 Berechnen Sie die elektrische Leistung eines quadratischen Schwimmbeckens mit einer Seitenlänge von 10 m, das Grünalgen enthält, die zur Photosynthesereaktion fähig sind, wenn bei durchschnittlicher Beleuchtung von einer Fläche von 1 cm² ein Strom von 1 mA zu erwarten ist.

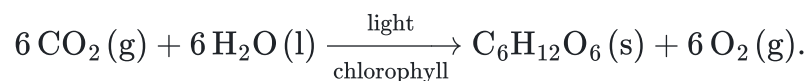
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **7.1:** $E = 1.24 \text{ V}$.
- **7.2:** Ungefähr 12 mol Photonen pro Mol Glucose. Die ideale Abschätzung anhand der freien Enthalpie ergibt 12.00 mol; eine Abschätzung allein anhand der Enthalpie ergibt 11.77 mol.
- **7.3:** $P = 1.24 \times 10^3 \text{ W} = 1.24 \text{ kW}$, unter der Annahme, dass die Zelle bei der angegebenen Stromstärke die berechnete Spannung liefert.

Lösung

Der Aufgabentext benennt Glucose als Produkt. Nach Korrektur der offensichtlichen Fehler im gedruckten Reaktionsschema lautet die ausgeglichene Photosynthesereaktion



Die angegebenen thermodynamischen Größen beziehen sich daher auf die Bildung von einem Mol Glucose.

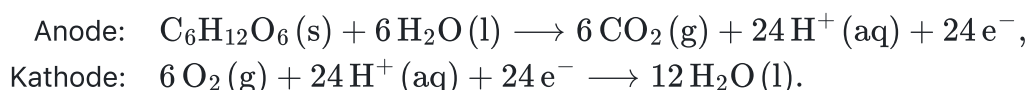
Die im Folgenden verwendeten chemischen Spezies sind Glucose, dargestellt als offenkettige D-Glucose durch $\text{O}=\text{C}[\text{C}(\text{H})(\text{O})[\text{C}(\text{H})(\text{O})[\text{C}(\text{H})(\text{O})[\text{C}(\text{H})(\text{O})\text{CO}]]]]$; Kohlenstoffdioxid $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; Wasser O ; Disauerstoff $\text{O}=\text{O}$; und das Wasserstoffion (Proton) $[\text{H}^+]$. Die SMILES-Darstellung der offenkettigen Glucose legt die Stereochemie ihrer Kohlenstoffatome fest, beschreibt jedoch weder ihre cyclische Form im Festkörper noch ihre Kristallstruktur.

7.1 — Elektromotorische Kraft

In der galvanischen Zelle läuft die umgekehrte Reaktion ab:



Zum Ausgleichen in saurem Milieu formuliert, lauten die Elektrodenreaktionen:



Somit werden pro Mol Glucose $n = 24$ Mol Elektronen übertragen. Gleichwertig lässt sich dies so ausdrücken: Die sechs Kohlenstoffatome erhöhen ihre mittlere Oxidationszahl von 0 in Glucose auf +4 in Kohlenstoffdioxid und geben dabei $6 \times 4 = 24$ Elektronen ab.

Bei $T = 298.15 \text{ K}$ beträgt die Änderung der Gibbs-Energie für die Photosynthese

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{photo}} &= \Delta H_{\text{photo}} - T\Delta S_{\text{photo}} \\ &= 2.816 \times 10^6 - (298.15)(-182) \\ &= 2.8702633 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Bei der Umkehrung der Reaktion ändert sich ihr Vorzeichen:

$$\Delta G_{\text{cell}} = -2.8702633 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}.$$

Aus der maximalen elektrischen Arbeit ergibt sich der Zusammenhang

$$\Delta G_{\text{cell}} = -nFE.$$

Mit $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ erhält man

$$E = \frac{2.8702633 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}}{24(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 1.2395 \text{ J C}^{-1}.$$

Daher gilt

$$\boxed{E = 1.24 \text{ V}}.$$

7.2 — Stoffmenge der Photonen

Die Energie eines Photons beträgt

$$\varepsilon_{\gamma} = \frac{hc}{\lambda}.$$

Mit $h = 6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}$, $c = 2.99792 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ und $\lambda = 500 \times 10^{-9} \text{ m}$ erhält man

$$\varepsilon_{\gamma} = \frac{(6.62607 \times 10^{-34})(2.99792 \times 10^8)}{500 \times 10^{-9}} = 3.97289 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Mit $N_{\text{A}} = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ besitzt ein Mol dieser Photonen die Energie

$$E_{\gamma, \text{m}} = N_{\text{A}}\varepsilon_{\gamma} = 2.39253 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} = 239.253 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Wenn die Photonenenergie ideal in die für die Photosynthese erforderliche chemische freie Enthalpie umgewandelt wird, beträgt die zur Bildung von einem Mol Glucose benötigte Stoffmenge

$$n_{\gamma} = \frac{2.8702633 \times 10^6 \text{ J}}{2.39253 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}} = 11.9968 \text{ mol}.$$

Somit gilt

$$\boxed{n_{\gamma} \approx 12.0 \text{ mol} \quad \text{pro Mol Glucose}}.$$

Falls die Frage stattdessen auf einen einfachen Vergleich mit der Reaktionsenthalpie abzielt, ergibt sich

$$n_{\gamma, H} = \frac{2.816 \times 10^6 \text{ J}}{2.39253 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}} = 11.77 \text{ mol},$$

was ebenfalls auf ungefähr 12 mol gerundet wird. Die Berechnung anhand der freien Enthalpie berücksichtigt den für reversible elektrische Arbeit maßgeblichen Entropiebeitrag. Diese energetischen Abschätzungen bestimmen nicht den tatsächlichen biologischen Photonenbedarf.

7.3 — Elektrische Leistung des Beckens

Die beleuchtete Fläche beträgt

$$A = (10 \text{ m})^2 = 100 \text{ m}^2 = 1.00 \times 10^6 \text{ cm}^2.$$

Bei der angegebenen Stromdichte gilt

$$I = (1.00 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}) (1.00 \times 10^6 \text{ cm}^2) = 1.00 \times 10^3 \text{ A}.$$

Unter der Annahme einer gleichmäßigen Beleuchtung und bei Vernachlässigung von Spannungsverlusten gilt

$$P = EI = (1.2395 \text{ V})(1.00 \times 10^3 \text{ A}) = 1.2395 \times 10^3 \text{ W}.$$

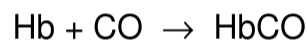
Somit gilt

$$P \approx 1.24 \text{ kW}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 8: Kohlenstoffmonoxid und Hämoglobin

Die Verschlechterung der Umwelt zeigt sich unter anderem auch in der Luftverschmutzung durch Kohlenstoffmonoxid. Seine bedeutendste Quelle sind Verbrennungsmotoren. Die Giftigkeit von Kohlenstoffmonoxid beruht darauf, dass es mit dem Blutfarbstoff Hämoglobin (Hb) die Verbindung Carbonylhämoglobin (HbCO) bildet:



Die chemische Bindung im Carbonylhämoglobin ist etwa 200-mal stärker als die im Oxyhämoglobin (HbO₂), das unter normalen Bedingungen entsteht. Folglich steht das Hämoglobin nicht mehr für den Sauerstofftransport zur Verfügung. Der Sauerstoffmangel macht sich ab 50 ppm Kohlenstoffmonoxid in der Luft bemerkbar, d. h. bei 10 % Carbonylhämoglobin im Blut.

In der Lunge löst sich Luftsauerstoff im Blut, und seine Konzentration wird unter normalen Bedingungen durch die Atmung bei $1.6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ gehalten. Die Konzentration von Hämoglobin im Blut der Lungenkapillaren ist ebenfalls konstant und beträgt $8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$

Aufgaben:

8.1 Berechnen Sie die Bildungsgeschwindigkeit von Oxyhämoglobin, wenn die Geschwindigkeitskonstante $k = 2.1 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ beträgt (bei 37 °C – normaler Körpertemperatur).

8.2 In einigen Fällen (Kohlenstoffmonoxidvergiftung) ist eine Erhöhung der Bildungsgeschwindigkeit von Oxyhämoglobin auf $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ erforderlich.

a) Berechnen Sie die erforderliche Sauerstoffkonzentration unter der Annahme, dass die Hämoglobinkonzentration im Blut konstant ist.

b) Schlagen Sie eine praktische Lösung unter der Annahme vor, dass die Sauerstoffkonzentration im Blut proportional zum Druck des in die Lunge gelangenden Sauerstoffs ist.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

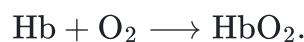
- **8.1:** $v = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.
- **8.2(a):** $[\text{O}_2] = 6.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **8.2(b):** Der **Partialdruck** des eingeatmeten Sauerstoffs ist mithilfe eines sauerstoffangereicherten Gases oder einer Druckkammer auf etwa das 4.1-Fache seines Normalwerts zu erhöhen. Bei unveränderter Luftzusammensetzung beträgt der erforderliche absolute Gesamtdruck das 4.1-Fache des Normalwerts.

Lösung

Die beteiligten kleinen Moleküle sind Sauerstoff (Disauerstoff), O_2 , SMILES $\text{O}=\text{O}$, und Kohlenstoffmonoxid, CO , SMILES $[\text{C}-]\#[\text{O+}]$. Hämoglobin (Hb), Oxyhämoglobin (HbO_2) und Carbonylhämoglobin (HbCO) werden durch die vereinfachte Schreibweise der Aufgabe für die Bindung an das Protein dargestellt. Ihre vollständigen Molekülstrukturen sind nicht angegeben, sodass für diese Proteinspezies keine eindeutigen vollständigen SMILES angegeben werden können.

8.1

In dem in der Aufgabe verwendeten vereinfachten Modell bindet Sauerstoff an Hämoglobin:



Die bimolekulare Bildungsgeschwindigkeit beträgt

$$v = k[\text{Hb}][\text{O}_2].$$

Einsetzen der gegebenen Werte ergibt

$$\begin{aligned} v &= (2.1 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) (8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}) (1.6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}) \\ &= 2.688 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Somit gilt

$$v \approx 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

8.2(a)

Bei gleicher Temperatur bleibt k unverändert. Bei konstant gehaltener Hämoglobinkonzentration ergibt das Umstellen des Geschwindigkeitsgesetzes

$$[\text{O}_2]_{\text{required}} = \frac{v_{\text{required}}}{k[\text{Hb}]}.$$

Daher gilt

$$\begin{aligned} \text{required} &= \frac{1.1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(2.1 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) (8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})} \\ &= 6.5476 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Damit ergibt sich

$$[\text{O}_2]_{\text{required}} \approx 6.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

8.2(b)

Aus der vorgegebenen Proportionalität zwischen der Konzentration des gelösten Sauerstoffs und dem Partialdruck des eingeatmeten Sauerstoffs folgt

$$\frac{p_{\text{O}_2, \text{required}}}{p_{\text{O}_2, \text{normal}}} = \frac{[\text{O}_2]_{\text{required}}}{[\text{O}_2]_{\text{normal}}} = \frac{6.5476 \times 10^{-6}}{1.6 \times 10^{-6}} \approx 4.1.$$

Somit gilt

$$\boxed{p_{\text{O}_2, \text{required}} \approx 4.1 p_{\text{O}_2, \text{normal}}}.$$

Eine praktische Lösung besteht darin, sauerstoffangereichertes Atemgas zu verabreichen und dadurch dessen Sauerstoffpartialdruck zu erhöhen. Alternativ kann der Druck der eingeatmeten Luft mithilfe einer Druckkammer erhöht werden. Da

$$p_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} P,$$

gilt, wobei x_{O_2} der Stoffmengenanteil des Sauerstoffs und P der absolute Gesamtdruck ist, erfordert die Verwendung von Luft unveränderter Zusammensetzung $P_{\text{required}} \approx 4.1 P_{\text{normal}}$.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.