

IChO 1991

Theorieaufgaben und Lösungen · Łódź, Polen · 6 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1991/

Aufgabe 1: Auflösung von Tl_2S und CuS in Säuren

1.1 Zeigen Sie, dass sich 0.1 mol Tl_2S in einer 1 M Lösung einer beliebigen starken einprotonigen, nicht koordinierenden Säure lösen.

1.2 Zeigen Sie, dass sich 0.1 CuS in einer 1 M HNO_3 -Lösung lösen, jedoch nicht in einer 1 M HCl -Lösung.

Angaben:

Nehmen Sie an, dass Cu^{2+} -Ionen in wässrigen Lösungen keine stabilen Komplexe mit Chloridionen bilden.

$$E^0(\text{S}/\text{S}^{2-}) = -0.48 \text{ V} \quad E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{aq})) = 0.96 \text{ V}$$

$$pK_a(\text{H}_2\text{S}) = 7 \quad pK_a(\text{HS}^-) = 13$$

$$K_{sp}(\text{Tl}_2\text{S}) = 1 \times 10^{-20} \quad K_{sp}(\text{CuS}) = 1 \times 10^{-35}$$

Löslichkeit von NO in Wasser (298 K): $2.53 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

Löslichkeit von H_2S in Wasser (298 K): 0.1 mol dm^{-3}

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$$

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Die rechnerischen Nachweise verwenden **jeweils** 1.00 dm^3 **der anfangs 1 M Säuren**, da in der gedruckten Aufgabenstellung das Volumen fehlt.

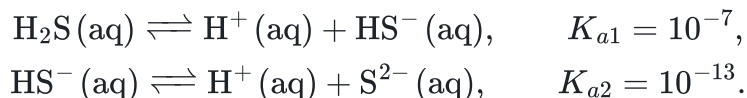
- **1.1:** Die gesamten 0.1 mol Tl_2S lösen sich. Nach vollständiger Auflösung beträgt das Ionenprodukt 6.3×10^{-23} und liegt damit unter $K_{sp} = 10^{-20}$.
- **1.2:** Die gesamten 0.1 mol CuS lösen sich in Salpetersäure durch Oxidation von Sulfid zu Schwefel und Reduktion von Nitrat zu Stickstoffmonoxid. Die Gleichgewichtskonstante der Gesamtreaktion beträgt ungefähr 1.4×10^{41} . In Salzsäure beträgt die Gleichgewichtslöslichkeit dagegen nur $3.2 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$.

Lösung

Wir verwenden $T = 298 \text{ K}$, nähern die Aktivitäten durch die Konzentrationen dividiert durch die Standardkonzentration 1 mol dm^{-3} an und setzen die Aktivität reiner Feststoffe und von Wasser gleich eins. Die im Folgenden in die Gleichgewichtsquotienten eingesetzten Konzentrationen sind Zahlenwerte in mol dm^{-3} . Änderungen des Lösungsvolumens werden vernachlässigt.

1.1 — Auflösung von Thallium(I)-sulfid

Die Säuredissoziationsgleichgewichte lauten

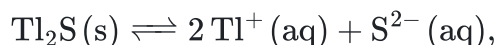


Folglich gilt

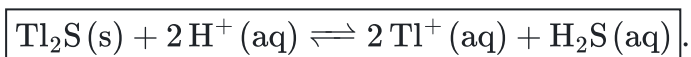
$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{10^{-20}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}.$$

Eine starke Säure setzt somit die Konzentration freier Sulfidionen stark herab.

Die Kombination der Auflösung



mit der Protonierung von Sulfid ergibt



Die zugehörige Gleichgewichtskonstante beträgt

$$K_{\text{Tl}} = \frac{K_{sp}(\text{Tl}_2\text{S})}{K_{a1}K_{a2}} = \frac{10^{-20}}{10^{-20}} = 1.$$

Wir prüfen die vollständige Auflösung von 0.1 mol in 1.00 dm^3 einer anfangs 1 M Säure. Die resultierenden Konzentrationen wären näherungsweise

$$\begin{aligned}[\text{Tl}^+] &= 0.20 \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{H}_2\text{S}] &= 0.10 \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{H}^+] &= 1.00 - 2(0.10) = 0.80 \text{ mol dm}^{-3}.\end{aligned}$$

Die Schwefelwasserstoffkonzentration erreicht die angegebene Löslichkeit; ein Entweichen dieses Gases würde die Auflösung zusätzlich begünstigen.

Die entsprechende Sulfidkonzentration beträgt

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{10^{-20}(0.10)}{(0.80)^2} = 1.56 \times 10^{-21} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Daher gilt

$$Q_{sp} = [\text{Tl}^+]^2[\text{S}^{2-}] = (0.20)^2(1.56 \times 10^{-21}) = 6.25 \times 10^{-23} < 10^{-20}.$$

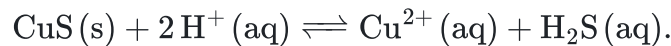
Selbst nachdem sich der gesamte Feststoff aufgelöst hat, bleibt die Lösung bezüglich Tl_2S ungesättigt. **Die vollständige Auflösung ist daher thermodynamisch begünstigt.**

Im Rahmen des angegebenen Modells liefert eine starke einprotonige, nicht koordinierende Säure die benötigten Wasserstoffionen, während ihr Anion an diesem Gleichgewicht nicht beteiligt ist. Die Schlussfolgerung hängt daher nicht von der Art dieses Anions ab.

1.2 — Auflösung von Kupfer(II)-sulfid

In Salzsäure

Die entsprechende säuregetriebene Reaktion lautet



Die zugehörige Gleichgewichtskonstante beträgt

$$K_{\text{Cu,acid}} = \frac{K_{sp}(\text{CuS})}{K_{a1}K_{a2}} = \frac{10^{-35}}{10^{-20}} = 10^{-15}.$$

Es sei s die molare Löslichkeit in anfangs 1 M Salzsäure. Fast das gesamte gelöste Sulfid liegt als Schwefelwasserstoff vor, sodass

$$[\text{Cu}^{2+}] \simeq [\text{H}_2\text{S}] \simeq s, \quad [\text{H}^+] \simeq 1.$$

Somit gilt

$$K_{\text{Cu,acid}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \simeq s^2,$$

woraus folgt:

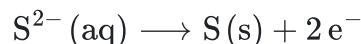
$$s \simeq \sqrt{10^{-15}} = 3.2 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Der Protonenverbrauch bei dieser Konzentration ist vernachlässigbar, was die Näherung bestätigt. Auch die Schwefelwasserstoffkonzentration liegt weit unter der angegebenen Löslichkeit.

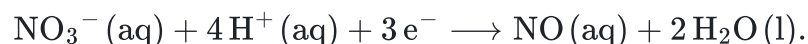
Somit lösen sich in 1.00 dm^3 nur etwa $3.2 \times 10^{-8} \text{ mol}$. Da voraussetzungsgemäß keine stabilen Kupfer-Chlorid-Komplexe vorliegen, liefert die Komplexbildung keine zusätzliche Triebkraft. **Die geforderten 0.1 mol lösen sich in diesem Volumen Salzsäure nicht.**

In Salpetersäure

Nitrat ermöglicht einen zusätzlichen Auflösungsweg, indem es Sulfid zu elementarem Schwefel oxidiert. Die maßgeblichen Teilreaktionen lauten



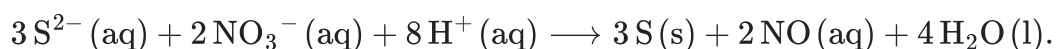
und



Das Standardzellpotential beträgt

$$E_{\text{cell}}^0 = 0.96 - (-0.48) = 1.44 \text{ V}.$$

Der Ausgleich der Elektronenübertragung ergibt



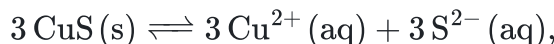
Es werden sechs Elektronen übertragen, daher gilt

$$\ln K_{\text{redox}} = \frac{6FE_{\text{cell}}^0}{RT},$$

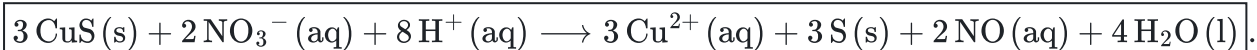
beziehungsweise

$$\log_{10} K_{\text{redox}} = \frac{6(96487)(1.44)}{(8.314)(298) \ln 10} = 146.13.$$

Diese Oxidation muss auch die geringe Löslichkeit des Feststoffs überwinden. Die Addition von drei Auflösungsreaktionen,



liefert die Gesamtreaktion



Bei der Addition von Reaktionen werden die Gleichgewichtskonstanten multipliziert:

$$K_{\text{overall}} = K_{sp}(\text{CuS})^3 K_{\text{redox}} = (10^{-35})^3 10^{146.13}.$$

Daher gilt

$$K_{\text{overall}} \simeq 1.4 \times 10^{41}.$$

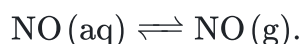
Zur ausdrücklichen Überprüfung der vollständigen Auflösung betrachten wir den Verbrauch durch 0.1 mol CuS:

$$n(\text{H}^+) = \frac{8}{3}(0.1) = 0.267 \text{ mol}, \quad n(\text{NO}_3^-) = \frac{2}{3}(0.1) = 0.0667 \text{ mol}.$$

Im gewählten Volumen von 1.00 dm³ wären die Endkonzentrationen folglich

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.100, \quad [\text{H}^+] = 0.733, \quad [\text{NO}_3^-] = 0.933 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Bei der Reaktion entstehen 0.0667 mol Stickstoffmonoxid. Unter den Bedingungen der angegebenen Gaslöslichkeit können in diesem Volumen nur 0.0253 mol gelöst bleiben; überschüssiges Gas kann entweichen:



Mit der angegebenen Konzentration des gelösten Gases als Obergrenze ergibt sich

$$Q_{\text{overall}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^3 [\text{NO}]^2}{[\text{NO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^8} \leq \frac{(0.100)^3 (0.0253)^2}{(0.933)^2 (0.733)^8} \simeq 8.8 \times 10^{-6}.$$

Da

$$Q_{\text{overall}} \ll K_{\text{overall}},$$

lösen sich die gesamten 0.1 mol Kupfer(II)-sulfid in der Salpetersäure, wobei reichlich Säure übrig bleibt.

Namen der chemischen Spezies und SMILES

Formel	Name	SMILES
Tl ₂ S	Thallium(I)-sulfid	[Tl+].[Tl+].[S-2]
CuS	Kupfer(II)-sulfid	[Cu+2].[S-2]
Tl ⁺	Thallium(I)-Ion	[Tl+]
Cu ²⁺	Kupfer(II)-Ion	[Cu+2]
H ⁺	Wasserstoffion, Proton	[H+]

Formel	Name	SMILES
S^{2-}	Sulfidion	[S-2]
HS^-	Hydrosulfidion	[SH-]
H_2S	Schwefelwasserstoff	S
HNO_3	Salpetersäure	O=[N+]([O-])O
HCl	Chlorwasserstoff; in Wasser Salzsäure	Cl
NO_3^-	Nitration	[O-][N+](=O)[O-]
Cl^-	Chloridion	[Cl-]
NO	Stickstoffmonoxid, Stickoxid	[N]=O
H_2O	Wasser	O
S_8	Cyclooctaschwefel, die molekulare Form des gewöhnlichen festen Schwefels	S1SSSSSSS1

Die SMILES der festen Sulfide geben die formalen ionischen Zusammensetzungen wieder, die im Gleichgewichtsmodell verwendet werden; sie beschreiben weder die Bindungsverhältnisse noch die Geometrie im Kristall. Die SMILES der Säuren zeigen neutrale Moleküle, während die starken Säuren in den Berechnungen dissoziiert vorliegen. Die Hydratation des Protons ist implizit berücksichtigt. In den Reaktionsgleichungen wird elementarer Schwefel pro Schwefelatom als $S(s)$ geschrieben; der SMILES von S_8 legt die Verknüpfung der Atome im Ring fest, ohne dessen Kronenkonformation anzugeben.

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 2: Struktur eines Kohlenwasserstoffpolymers und seiner Abbauprodukte

Ein Polymer **X** enthält 88.25 % C und 11.75 % H. In verdünnten Lösungen reagiert es mit Brom und Ozon. Beim thermischen Abbau von **X** entsteht eine flüchtige Flüssigkeit **Y** mit einer Ausbeute von 58 %. **Y** beginnt bei 34 °C zu siedeln und enthält 88.25 % C und 11.72 % H. Einige höher siedende Produkte entstehen sowohl beim Cracken von **X** als auch durch Cyclisierung von **Y** nach dem Diels-Alder-Typ. Der Dampf von **Y** hatte die 34-fache Dichte von Wasserstoff.

Bei der Bromierung von **Y** entsteht eine Verbindung mit einem Brom-Massenanteil von 82.5 %. Die Ozonolyse von **Y** mit anschließender milder Reduktion ergab **A** und **B** im Stoffmengenverhältnis **A** : **B** = 2 : 1. Nur Verbindung **B** zeigte eine positive Iodoformreaktion.

2.1 Bestimmen Sie die Summenformel und die molare Masse von **Y**.

2.2 Geben Sie die Strukturen der Verbindungen **Y**, **A** und **B** an.

2.3 Geben Sie eine Gleichung für die Reaktion von **Y** mit Brom an.

Bei der katalytischen Hydrierung von 13.6 g **X** wurden 0.2 mol Wasserstoff aufgenommen. Die Ozonolyse von **X** mit anschließender milder Reduktion ergab die Verbindung **Z** (60.0 % C, 8.0 % H).

2.4 Geben Sie die Summenformel von **Z** und den Ungesättigtheitsgrad von **X** an.

Verbindung **Z** zeigte eine positive Reaktion mit Fehling-Lösung. Die milde Oxidation von **Z** ergab eine Säure **C**. Eine Lösung der Säure **C** wurde mit wässriger KOH-Lösung titriert (Phenolphthalein als Indikator). Zur Neutralisation von 0.116 g **C** waren 0.001 mol KOH erforderlich.

Bei der Iodoformreaktion ergab eine Probe von 2.90 g **C** 9.85 g Iodoform. Außerdem wurde aus dem alkalischen Filtrat beim Ansäuern die Verbindung **D** erhalten.

2.5 Wie groß ist die molare Masse von **C**, und welche funktionellen Gruppen sind in **Z** vorhanden?

Beim Erhitzen spaltet **D** Wasser ab und bildet **E**. Sowohl **D** als auch **E** reagieren mit einem Überschuss an angesäuertem Ethanol zu **F** ($C_8H_{14}O_4$).

2.6 Skizzieren Sie die Strukturen von **C**, **D**, **E**, **F** und **Z**.

2.7 **X** liegt in stereoregulären isomeren Formen vor. Geben Sie für zwei mögliche Stereoisomere von **X** jeweils eine Struktur mit mindestens 3 Monomereinheiten an.

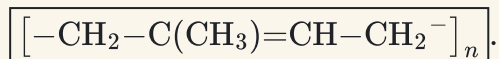
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **2.1 Y:** C_5H_8 , mit $M = 68 \text{ g mol}^{-1}$.
- **2.2 Y** ist **Isopren (2-Methylbuta-1,3-dien)**, $C=C(C)C=C$. **A** ist **Methanal (Formaldehyd)**, $C=O$. **B** ist **2-Oxopropanal (Methylglyoxal)**, $CC(=O)C=O$.
- **2.3**
 $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2 + 2 Br_2 \longrightarrow BrCH_2-C(Br)(CH_3)-CHBr-CH_2Br$
Das Produkt ist **1,2,3,4-Tetrabrom-2-methylbutan**, $BrCC(Br)(C)C(Br)CBr$; seine Stereochemie ist durch die Angaben nicht festgelegt.
- **2.4 Z:** $C_5H_8O_2$. **X** enthält eine C=C-Bindung pro C_5H_8 -Wiederholungseinheit.
- **2.5** $M(C) = 116 \text{ g mol}^{-1}$. **Z** enthält eine Aldehydgruppe und eine Methylketongruppe.
- **2.6**

Verbindung	Name	SMILES
C	4-Oxopentansäure oder Lävulinsäure	<chem>CC(=O)CCC(=O)O</chem>
D	Butandisäure oder Bernsteinsäure	<chem>O=C(O)CCC(=O)O</chem>
E	Bernsteinsäureanhydrid	<chem>O=C1CCC(=O)O1</chem>
F	Butandisäurediethylester oder Bernsteinsäurediethylester	<chem>CCOC(=O)CCC(=O)OCC</chem>
Z	4-Oxopentanal	<chem>CC(=O)CCC=O</chem>

- **2.7 X** ist **1,4-Polyisopren** mit der Wiederholungseinheit



Fragmente der beiden stereoregulären Formen mit jeweils drei Wiederholungseinheiten sind:

cis-1,4-Polyisopren: $*\text{C}/\text{C}(\text{C})=\text{C}\backslash\text{CC}/\text{C}(\text{C})=\text{C}\backslash\text{CC}/\text{C}(\text{C})=\text{C}\backslash\text{C}*$

trans-1,4-Polyisopren: $*\text{C}/\text{C}(\text{C})=\text{C}/\text{CC}/\text{C}(\text{C})=\text{C}/\text{CC}/\text{C}(\text{C})=\text{C}/\text{C}*$

Dabei bezeichnet * die Fortsetzung der Polymerkette. Die Hauptkettensubstituenten liegen in der cis-Form an jeder Doppelbindung auf derselben Seite und in der trans-Form auf gegenüberliegenden Seiten.

Lösung

Für die Berechnungen werden die üblichen gerundeten Atommassen 12, 1, 16, 80, 127 für Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Brom bzw. Iod verwendet.

2.1 — Summenformel und molare Masse von Y

Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck sind Gasdichten proportional zu den molaren Massen. Als Bezug dient molekularer Wasserstoff, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$, also gilt

$$M(\text{Y}) = 34M(\text{H}_2) = 34(2) = 68 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die Elementaranalyse ergibt

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) = \frac{88.25}{12} : \frac{11.72}{1} = 7.354 : 11.72 \simeq 5 : 8.$$

Die Verhältnisformel ist somit C_5H_8 , deren Formelmasse beträgt

$$5(12) + 8(1) = 68.$$

Sie ist daher zugleich die Summenformel:

$$\text{Y} = \text{C}_5\text{H}_8, \quad M(\text{Y}) = 68 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die angegebenen Prozentanteile ergeben zusammen 99.97 %; diese kleine Abweichung ändert nichts an der Formel.

2.2 — Identifizierung von Y, A und B

Der Ungesättigtheitsgrad von Y beträgt

$$\text{DBE} = \frac{2(5) + 2 - 8}{2} = 2.$$

Es sei x die Anzahl der pro Mol Y addierten Mole Brom. Aus dem Brom-Massenanteil des Additionsprodukts folgt

$$\frac{160x}{68 + 160x} = 0.825,$$

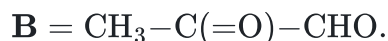
also $x \simeq 2$. Zusammen mit dem Diels–Alder-Verhalten und der Ozonolyse weist dies Y als Dien aus.

Die Ozonolyse liefert zwei Moleküle **A** und ein Molekül **B**, die insgesamt fünf Kohlenstoffatome enthalten. Da eine Carbonylverbindung mit positiver Iodoformreaktion mindestens zwei Kohlenstoffatome benötigt, muss **A** ein Kohlenstoffatom und **B** drei Kohlenstoffatome enthalten.

Das Carbonylprodukt mit einem Kohlenstoffatom ist daher **Methanal**, $\text{C}=\text{O}$:



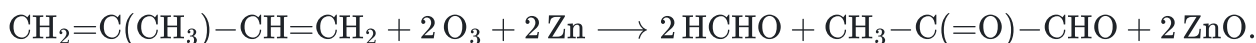
Bei der Spaltung zweier Doppelbindungen entstehen insgesamt vier Carbonylsauerstoffatome. Nach Berücksichtigung der zwei Moleküle Methanal hat das verbleibende Produkt die Formel $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$. Seine positive Iodoformreaktion weist eine Methylketongruppe nach. Folglich ist **B 2-Oxopropanal**, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}=\text{O}$:



Verknüpft man jedes seiner Carbonylkohlenstoffatome wieder mit einer endständigen Methylengruppe, erhält man **Isopren**, $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}=\text{C}$:



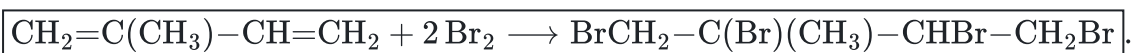
Eine ausgeglichene Gesamtgleichung der Ozonolyse mit Zink als mildem Reduktionsmittel lautet



Dies ergibt genau das beobachtete Verhältnis **A : B** = 2 : 1.

2.3 — Bromierung von Y

Brom im Überschuss, BrBr , wird an beide Doppelbindungen addiert:



Das Produkt ist **1,2,3,4-Tetrabrom-2-methylbutan**, $\text{BrCC}(\text{Br})(\text{C})\text{C}(\text{Br})\text{CBr}$, mit der Formel $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_4$. Sein Bromgehalt beträgt

$$w(\text{Br}) = \frac{4(80)}{68 + 4(80)} \times 100\% = 82.47\% \simeq 82.5\%.$$

Das angegebene Produkt entspricht somit der vollständigen Addition von zwei Äquivalenten Brom.

2.4 — Formel von Z und Ungesättigtheit von X

Die Zusammensetzung von **X** entspricht C_5H_8 -Wiederholungseinheiten mit einer molaren Masse von jeweils 68 g mol^{-1} . Somit enthalten 13.6 g

$$n(\text{Wiederholungseinheiten}) = \frac{13.6 \text{ g}}{68 \text{ g mol}^{-1}} = 0.200 \text{ mol}.$$

Diese Menge nimmt 0.2 mol Wasserstoff auf. Da jede Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ein Molekül Wasserstoff verbraucht, gilt



Für **Z** beträgt der Sauerstoffanteil

$$100.0 - 60.0 - 8.0 = 32.0\%.$$

Das Atomzahlenverhältnis beträgt

$$\frac{60.0}{12} : \frac{8.0}{1} : \frac{32.0}{16} = 5 : 8 : 2,$$

woraus sich die Verhältnisformel $C_5H_8O_2$ ergibt.

Die Spaltung aufeinanderfolgender Doppelbindungen der Hauptkette liefert Fragmente mit zwei Carbonylenden. Auf jeden Wiederholungsabschnitt mit fünf Kohlenstoffatomen entfällt eine solche Doppelbindung, sodass das Fragment eine Einheit der Verhältnisformel enthält:

$$\boxed{Z = C_5H_8O_2}, \quad M(Z) = 100 \text{ g mol}^{-1}.$$

Bei diesen Polymerberechnungen werden die Endgruppen vernachlässigt. Die gemessene Ungesättigtheit bezieht sich auf eine Wiederholungseinheit; zur Bestimmung des gesamten DBE-Werts der vollständigen Kette sind die Kettenlänge und die Strukturen der Endgruppen erforderlich.

2.5 — Molare Masse von C und funktionelle Gruppen in Z

Die reduktive Ozonolyse liefert Carbonylgruppen. Die positive Fehling-Reaktion zeigt, dass mindestens eine der beiden Carbonylgruppen in **Z** eine Aldehydgruppe ist.

Es sei q die Anzahl der Aldehydgruppen, die zu Carboxylgruppen oxidiert werden. Bei jeder Oxidation kommt ein Sauerstoffatom hinzu, ohne dass sich die Anzahl der Kohlenstoff- oder Wasserstoffatome ändert, also gilt

$$M(C) = 100 + 16q.$$

Die Titration ergibt die Äquivalentmasse der Säure:

$$\frac{M(C)}{q} = \frac{0.116 \text{ g}}{0.001 \text{ mol}} = 116 \text{ g mol}^{-1}$$

pro Mol neutralisierter Carboxylgruppen. Daher gilt

$$100 + 16q = 116q, \quad q = 1.$$

Somit enthält **Z** eine Aldehydgruppe und eine Ketongruppe, und es gilt

$$\boxed{M(C) = 116 \text{ g mol}^{-1}}, \quad C = C_5H_8O_3.$$

Iodoform, auch **Triiodmethan**, $IC(I)I$, hat die molare Masse

$$M(CHI_3) = 12 + 1 + 3(127) = 394 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die experimentellen Stoffmengen betragen

$$n(C) = \frac{2.90}{116} = 0.0250 \text{ mol},$$
$$n(CHI_3) = \frac{9.85}{394} = 0.0250 \text{ mol}.$$

Jedes Molekül **C** liefert somit ein Molekül Iodoform, was eine Methylketongruppe nachweist. Bei der milden Oxidation bleibt diese Ketongruppe erhalten, sodass **Z** folgende Gruppen enthält:

$$\boxed{\text{eine } -CHO\text{-Gruppe und eine } -C(=O)CH_3\text{-Gruppe}}.$$

2.6 — Strukturen von C, D, E, F und Z

Die Haloformreaktion wandelt die Methylketongruppe von **C** in eine Carboxylgruppe um, wobei ihr Methylkohlenstoffatom als Iodoform abgespalten wird. Nach dem Ansäuern ist **D** daher eine Dicarbonsäure mit vier Kohlenstoffatomen.

Die Bildung des Diethylesters **F**, $C_8H_{14}O_4$, steht im Einklang mit



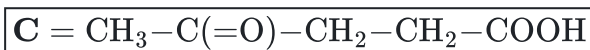
da der Ersatz der beiden sauren Wasserstoffatome durch Ethylgruppen insgesamt C_4H_8 hinzufügt.

Die Wasserabspaltung beim Erhitzen weist **D** als **Bernsteinsäure**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$, aus:

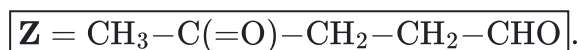


Ihre beiden Carboxylgruppen bilden ein stabiles fünfgliedriges cyclisches Anhydrid. Die alternative Dicarbonsäure mit vier Kohlenstoffatomen, **Methylmalonsäure**, $\text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$, decarboxyliert dagegen charakteristischerweise beim Erhitzen.

Ausgehend von Bernsteinsäure erhält man durch Rückschluss:

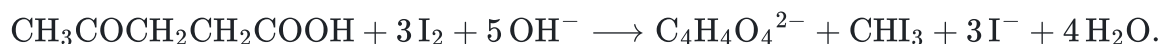


und



Somit ist **C Lävulinsäure**, $\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$, und **Z** ist **4-Oxopentanal**, $\text{CC}(=\text{O})\text{CCC}=\text{O}$.

Die ausgeglichene Haloformreaktion in alkalischer Lösung lautet



Das Produkt $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ ist das **Succinat-Ion**, $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{CCC}(=\text{O})[\text{O}^-]$. Ansäuern liefert **D**:



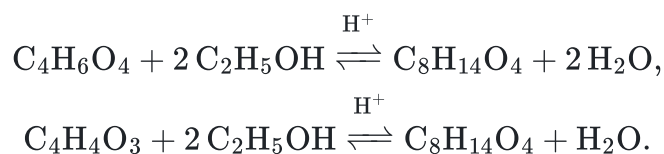
Erhitzen liefert **Bernsteinsäureanhydrid E**, $\text{O}=\text{C}1\text{CCC}(=\text{O})\text{O}1$:



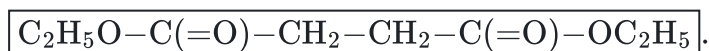
Um **E** zu skizzieren, zeichnen Sie einen fünfgliedrigen Ring, der der Reihe nach ein Sauerstoffatom, ein Carbonylkohlenstoffatom, zwei Methylenkohlenstoffatome und ein zweites Carbonylkohlenstoffatom enthält, wobei sich der Ring wieder zum Ringsauerstoffatom schließt.

Sowohl **D** als auch **E** ergeben mit einem Überschuss an angesäuertem **Ethanol**, CCO ,

Bernsteinsäurediethylester F, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{OCC}$:



Die Struktur von **F** lautet

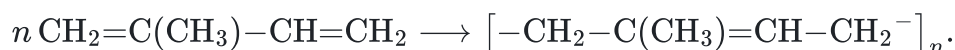


2.7 – Zwei stereoreguläre Strukturen von X

Das Ozonolyseprodukt

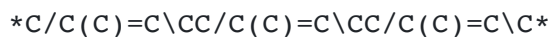


zeigt, dass aufeinanderfolgende Doppelbindungen in **X** durch zwei Methylengruppen getrennt sind. Ein Alkenkohlenstoffatom trägt Wasserstoff, das andere eine Methylgruppe. Die erneute Verknüpfung aufeinanderfolgender Carbonylenden ergibt daher **1,4-Polyisopren**:



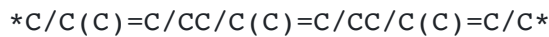
Seine beiden stereoregulären Formen sind:

- **cis-1,4-Polyisopren**, das Hauptpolymer des Naturkautschuks:



Zeichnen Sie an jeder Doppelbindung die beiden Methylensubstituenten der Hauptkette auf **derselben Seite**. Diese Doppelbindungen haben in der fortlaufenden Polymerkette die *Z*-Konfiguration.

- **trans-1,4-Polyisopren**, das Hauptpolymer der Guttapercha:



Zeichnen Sie an jeder Doppelbindung die beiden Methylensubstituenten der Hauptkette auf **gegenüberliegenden Seiten**. Diese Doppelbindungen haben die *E*-Konfiguration.

Jeder SMILES enthält drei vollständige Wiederholungseinheiten mit jeweils fünf Kohlenstoffatomen. Die Sternchen bezeichnen die Fortsetzung der Kette; die SMILES legen die Konfiguration der Doppelbindungen fest, ohne eine bestimmte dreidimensionale Kettenkonformation vorzugeben.

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 3: Silber/Silberchlorid- und Kalomelektroden

Elektroden zweiter Art bestehen aus einem Metall, das mit einem schwer löslichen Salz dieses Metalls bedeckt ist, und werden in die Lösung eines löslichen Salzes eingetaucht, die ein Anion des schwer löslichen Salzes enthält. Die Silber/Silberchlorid-Elektrode (Ag , AgCl/Cl^-) und die Kalomelektrode (Hg , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$) sind Beispiele für solche Elektroden. Die Standard-EMK einer aus diesen Elektroden aufgebauten Zelle $(-) \text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^- \parallel \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg} (+)$ beträgt $E^0 = 0.0455 \text{ V}$ bei $T = 298 \text{ K}$. Der Temperaturkoeffizient dieser Zelle beträgt $dE^0/dT = 3.38 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$.

3.1 Geben Sie die Gleichungen der Reaktionen an, die an den beiden Elektroden der Zelle ablaufen, sowie die Gesamtreaktion der Zelle.

3.2 Berechnen Sie die Änderung der Gibbs-Energie (ΔG^0) für den in der Zelle bei 298 K ablaufenden Vorgang. Was lässt sich aus ihrem Vorzeichen schließen?

3.3 Berechnen Sie die Enthalpieänderung für den bei 298 K ablaufenden Vorgang.

$$\Delta S = n F \Delta E / \Delta T.$$

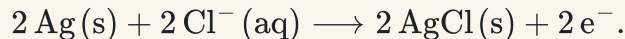
3.4 Berechnen Sie das Standardelektrodenpotential der Silber/Silberchlorid-Elektrode, wenn das Standardpotential der Ag/Ag^+ -Elektrode $E^0 = 0.799 \text{ V}$ und das Löslichkeitsprodukt von AgCl $K_{sp} = 1.73 \times 10^{-10}$ betragen. Leiten Sie einen Ausdruck her, der den Zusammenhang zwischen $E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$ und $E^0(\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-)$ zeigt.

3.5 Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von Hg_2Cl_2 , wenn das Standardpotential der Kalomelektrode $E^0 = 0.798 \text{ V}$ beträgt.

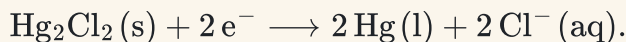
$$F = 96487 \text{ C mol}^{-1}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad T = 298 \text{ K}$$

Antworten

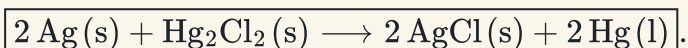
- **3.1** Negative Elektrode, Oxidation:



Positive Elektrode, Reduktion:



Gesamtreaktion:



- **3.2** $\Delta G^{\circ} = -8.78 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Hinreaktion läuft unter Standardbedingungen bei 298 K thermodynamisch spontan ab.

- **3.3** $\Delta H^{\circ} = +10.7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Reaktion ist endotherm.

- **3.4**

$$E_{\text{AgCl}}^{\circ} = E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln K_{sp}(\text{AgCl}) = 0.222 \text{ V}.$$

- **3.5** Das abgedruckte Potential steht im Widerspruch zu den vorhergehenden Angaben. Falls 0.798 V für $E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^{\circ}$ steht, ergibt sich

$$K_{sp}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1.12 \times 10^{-18}.$$

Lösung

Alle nachstehend angegebenen Elektrodenpotentiale sind gemäß der Reduktionskonvention definiert. Die thermodynamischen Änderungen beziehen sich auf ein Mol der in **3.1** angegebenen Gesamtreaktion. Löslichkeitsprodukte werden mithilfe dimensionsloser Aktivitäten ausgedrückt.

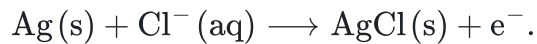
Die Spezies und ihre SMILES-Darstellungen sind:

Spezies	SMILES
Silber, Ag	[Ag]
Quecksilber, Hg	[Hg]
Chlorid-Ion, Cl ⁻	[Cl-]
Silber(I)-Ion, Ag ⁺	[Ag+]
Dimeres Quecksilber(I)-Ion, Hg ₂ ²⁺	[Hg+][Hg+]
Silber(I)-chlorid, AgCl	[Ag+] · [Cl-]
Quecksilber(I)-chlorid (Kalomel), Hg ₂ Cl ₂	Cl[Hg][Hg]Cl

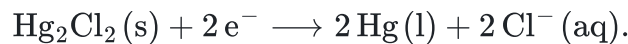
Diese SMILES stellen Atome, Ionen oder die Verknüpfung innerhalb von Formeleinheiten dar, keine ausgedehnten Metall- oder Kristallstrukturen. Die Kalomel-Darstellung kodiert nicht die lineare Geometrie seiner $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Cl}$ -Einheit.

3.1 Elektrodenreaktionen und Gesamtreaktion

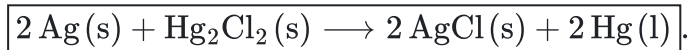
Die negative Elektrode dieser galvanischen Zelle ist die Anode, an der die Oxidation stattfindet. Silber geht von der Oxidationsstufe 0 in die Oxidationsstufe +1 über, wobei unlösliches Silber(I)-chlorid entsteht:



An der positiven Elektrode, der Kathode, wird Quecksilber(II) im Kalomel zu elementarem Quecksilber reduziert. Jede Formeleinheit enthält zwei Quecksilberatome, die jeweils ein Elektron benötigen:



Durch Multiplikation der Silber-Halbreaktion mit zwei und Addition der beiden Halbreaktionen kürzen sich sowohl die Elektronen als auch die Chlorid-Ionen heraus:



Damit beträgt die Elektronenübertragungszahl dieser Reaktion $n = 2$.

3.2 Änderung der Gibbs-Energie

Für eine reversible elektrochemische Zelle gilt

$$\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{cell}}^{\circ}.$$

Daher gilt

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= -2(96487 \text{ C mol}^{-1})(0.0455 \text{ V}) \\ &= -8780.317 \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{-8.78 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Das negative Vorzeichen bedeutet, dass die Reaktion in der angegebenen Richtung unter Standardbedingungen bei 298 K im thermodynamischen Sinne spontan abläuft und elektrische Arbeit leisten kann.

3.3 Enthalpieänderung

Mit dem angegebenen Temperaturkoeffizienten gilt

$$\Delta S^{\circ} = nF \frac{dE_{\text{cell}}^{\circ}}{dT}.$$

Somit ergibt sich

$$\begin{aligned}\Delta S^{\circ} &= 2(96487)(3.38 \times 10^{-4}) \\ &= 65.2252 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

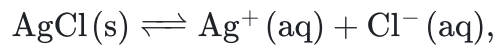
Da $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$ gilt, folgt

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ} &= \Delta G^{\circ} + T\Delta S^{\circ} \\ &= -8780.317 + (298)(65.2252) \\ &= 10656.8 \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{+10.7 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Die Reaktion ist endotherm. Aufgrund ihrer positiven Entropieänderung ist $T\Delta S^\circ$ hinreichend groß, sodass sich ein negatives ΔG° ergibt.

3.4 Standardpotential der Silber/Silberchlorid-Elektrode

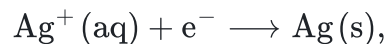
Das Lösungsgleichgewicht lautet



mit

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}.$$

Für die Reduktion



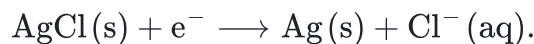
lautet die Nernst-Gleichung

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}.$$

Einsetzen von $a_{\text{Ag}^+} = K_{sp}/a_{\text{Cl}^-}$ ergibt

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln K_{sp} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Die Reduktion an der Silber/Silberchlorid-Elektrode lautet



Ihr Standardpotential erhält man bei $a_{\text{Cl}^-} = 1$. Somit gilt in der Notation der Aufgabenstellung

$$E^0(\text{Ag, AgCl/Cl}^-) = E^0(\text{Ag/Ag}^+) + \frac{RT}{F} \ln K_{sp}(\text{AgCl}).$$

Numerisch ergibt sich

$$\begin{aligned} E_{\text{AgCl}}^\circ &= 0.799 + \frac{(8.314)(298)}{96487} \ln(1.73 \times 10^{-10}) \\ &= 0.2218218 \text{ V} \\ &= \boxed{0.222 \text{ V}}. \end{aligned}$$

3.5 Löslichkeitsprodukt von Kalomel

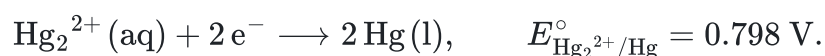
Zunächst legt die angegebene EMK der Zelle das Potential der Kalomelelektrode fest:

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{calomel}}^\circ - E_{\text{AgCl}}^\circ.$$

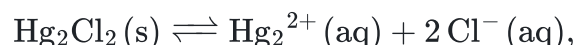
Daher gilt

$$E_{\text{calomel}}^\circ = 0.0455 + 0.2218218 = 0.2673218 \text{ V}.$$

Dies steht im Widerspruch zu dem Wert von 0.798 V, der in Teil 3.5 ausdrücklich als Kalomelpotential bezeichnet wird. Eine widerspruchsfreie Berechnung ist möglich, wenn dieser Wert stattdessen für folgende Reduktion gilt:



Bei dieser Interpretation löst sich Kalomel gemäß



sodass gilt

$$K_{sp}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = a_{\text{Hg}_2^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2.$$

Die Addition dieser Auflösungsreaktion zur Reduktion von Quecksilber(I) ergibt die Reaktion der Kalomelelektrode. Für die entsprechenden Standard-Gibbs-Energien gilt daher

$$-2FE_{\text{calomel}}^\circ = -RT \ln K_{sp} - 2FE_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^\circ.$$

Umstellen ergibt

$$K_{sp} = \exp \left[\frac{2F}{RT} (E_{\text{calomel}}^\circ - E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^\circ) \right].$$

Mit dem ungerundeten Zwischenwert des Potentials ergibt sich

$$\begin{aligned} K_{sp} &= \exp \left[\frac{2(96487)}{(8.314)(298)} (0.2673218 - 0.798) \right] \\ &= \boxed{1.12 \times 10^{-18}}. \end{aligned}$$

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 4: Energieniveaus des Wasserstoffatoms, Lyman-Serie und photoelektrischer Effekt

Die Energie der stabilen Zustände des Wasserstoffatoms ist gegeben durch:

$$E_n = -2.18 \times 10^{-18} / n^2 \text{ [J]}$$

wobei n die Hauptquantenzahl bezeichnet.

4.1 Berechnen Sie die Energiedifferenzen zwischen $n = 2$ (erster angeregter Zustand) und $n = 1$ (Grundzustand) sowie zwischen $n = 7$ und $n = 1$.

4.2 In welchem Spektralbereich liegt die Lyman-Serie?

4.3 Kann ein einzelnes Photon, das in der ersten und/oder sechsten Linie der Lyman-Serie emittiert wird, Folgendes ionisieren:

a) ein anderes Wasserstoffatom im Grundzustand?

b) ein Kupferatom im Cu-Kristall?

Die Austrittsarbeit der Elektronen aus Cu beträgt $\Phi_{\text{Cu}} = 7.44 \times 10^{-19} \text{ J}$.

4.4 Berechnen Sie die De-Broglie-Wellenlänge der Elektronen, die bei Bestrahlung eines Kupferkristalls mit Photonen der ersten Linie und der sechsten Linie der Lyman-Serie emittiert werden.

$$h = 6.6256 \times 10^{-34} \text{ J s}; \quad m_e = 9.1091 \times 10^{-31} \text{ kg}; \quad c = 2.99792 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **4.1** $E_2 - E_1 = \boxed{1.64 \times 10^{-18} \text{ J}}$; $E_7 - E_1 = \boxed{2.14 \times 10^{-18} \text{ J}}$.
- **4.2** Im **Ultraviolett**, genauer im Vakuumultraviolett: etwa 91.1–121 nm, wobei 91.1 nm die Seriegrenze ist.
- **4.3(a)** **Keines** der beiden Photonen kann ein Wasserstoffatom im Grundzustand ionisieren.
- **4.3(b)** **Beide** Photonen können ein Elektron aus dem Kupferkristall herauslösen.
- **4.4** Erste Linie: $\lambda_e = 5.20 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.520 \text{ nm}$. Sechste Linie: $\lambda_e = 4.16 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.416 \text{ nm}$. Diese Werte entsprechen den Photoelektronen mit maximaler Energie.

Lösung

4.1 – Energiedifferenzen

Für ein angeregtes Niveau n beträgt die Energie relativ zum Grundzustand

$$\Delta E_{n,1} = E_n - E_1 = 2.18 \times 10^{-18} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \text{ J}.$$

Damit gilt

$$\Delta E_{2,1} = 2.18 \times 10^{-18} \left(1 - \frac{1}{4} \right) = 1.635 \times 10^{-18} \text{ J} \approx \boxed{1.64 \times 10^{-18} \text{ J}},$$

und

$$\Delta E_{7,1} = 2.18 \times 10^{-18} \left(1 - \frac{1}{49} \right) = 2.135510 \dots \times 10^{-18} \text{ J} \approx \boxed{2.14 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

Diese positiven Energiedifferenzen sind gleich den Energien der Photonen, die bei den Übergängen auf das niedrigere Niveau emittiert werden. Die Energieänderungen des Atoms bei der Emission haben das entgegengesetzte Vorzeichen.

4.2 – Spektralbereich der Lyman-Serie

Die Lyman-Serie besteht aus Übergängen von $n = 2, 3, \dots$ nach $n = 1$. Ihre erste Linie entspricht daher $2 \rightarrow 1$ und ihre sechste Linie $7 \rightarrow 1$.

Mit $E_\gamma = hc/\lambda_\gamma$ ergibt sich die längste Wellenlänge für die erste Linie:

$$\lambda_{\gamma,1} = \frac{(6.6256 \times 10^{-34})(2.99792 \times 10^8)}{1.635 \times 10^{-18}} = 1.21486 \dots \times 10^{-7} \text{ m} \approx 121 \text{ nm}.$$

Für $n \rightarrow \infty$ nähert sich die Photonenenergie dem Wert $2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$, woraus sich die kurzwellige Grenze ergibt:

$$\lambda_{\text{limit}} = \frac{hc}{2.18 \times 10^{-18}} = 9.11148 \dots \times 10^{-8} \text{ m} \approx 91.1 \text{ nm}.$$

Die gesamte Serie liegt somit im **Ultraviolett**, genauer im Vakuumultraviolettbereich.

4.3 — Können die Photonen eine Ionisation bewirken?

(a) Wasserstoff im Grundzustand

Für die Ionisation muss das Elektron von $E_1 = -2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$ in das Kontinuum bei der Energie null angehoben werden. Die erforderliche Energie beträgt daher

$$E_{\text{ion}} = 0 - E_1 = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Beide Photonenenergien sind kleiner:

$$\begin{aligned} E_{\gamma,1} &= 1.635 \times 10^{-18} \text{ J} < E_{\text{ion}}, \\ E_{\gamma,6} &= 2.135510 \dots \times 10^{-18} \text{ J} < E_{\text{ion}}. \end{aligned}$$

Folglich **kann keines der beiden Photonen ein Wasserstoffatom im Grundzustand ionisieren**. Sie können es auf das entsprechende gebundene Niveau anregen.

(b) Kupferkristall

Für die Elektronenemission aus dem Kupferkristall ist die Austrittsarbeit die maßgebliche Energieschwelle:

$$\Phi_{\text{Cu}} = 7.44 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Da

$$E_{\gamma,1} > \Phi_{\text{Cu}} \quad \text{und} \quad E_{\gamma,6} > \Phi_{\text{Cu}},$$

können beide Photonen durch den photoelektrischen Effekt ein Elektron herauslösen. Die angegebene Austrittsarbeit beschreibt das Herauslösen eines Elektrons aus dem Festkörper.

4.4 — De-Broglie-Wellenlängen der emittierten Elektronen

Die Gleichung für den photoelektrischen Effekt liefert die maximale kinetische Energie:

$$K_{\text{max}} = E_{\gamma} - \Phi_{\text{Cu}}.$$

Für ein nichtrelativistisches Elektron gilt

$$K = \frac{p^2}{2m_e}, \quad \lambda_e = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e K}}.$$

Bei Bestrahlung mit der **ersten Lyman-Linie** gilt

$$K_{\text{max},1} = 1.635 \times 10^{-18} - 7.44 \times 10^{-19} = 8.91 \times 10^{-19} \text{ J},$$

also

$$\lambda_{e,1} = \frac{6.6256 \times 10^{-34}}{\sqrt{2(9.1091 \times 10^{-31})(8.91 \times 10^{-19})}} = \boxed{5.20 \times 10^{-10} \text{ m}}.$$

Bei Bestrahlung mit der **sechsten Lyman-Linie** ergibt sich unter Beibehaltung ungerundeter Zwischenwerte

$$K_{\text{max},6} = 2.135510 \dots \times 10^{-18} - 7.44 \times 10^{-19} = 1.391510 \dots \times 10^{-18} \text{ J},$$

und

$$\lambda_{e,6} = \frac{6.6256 \times 10^{-34}}{\sqrt{2(9.1091 \times 10^{-31})(1.391510 \dots \times 10^{-18})}} = \boxed{4.16 \times 10^{-10} \text{ m}}.$$

Dies sind die minimalen De-Broglie-Wellenlängen, die den maximalen kinetischen Energien entsprechen. Photoelektronen, die mit geringerer kinetischer Energie emittiert werden, haben längere Wellenlängen.

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 5: Halogenderivate von Kohlenwasserstoffen

Nachdem 0.25 mol des Kohlenwasserstoffs **A** in einem Eisenrohr über erhitzten Bimsstein (950 K) geleitet worden waren, wurden die Verbindung **B** mit einer Ausbeute von 80 % (d. h. 15.4 g) und 2.4 dm³ Wasserstoff (295 K, 102 kPa) erhalten.

B und Wasserstoff sind die einzigen Produkte. Durch Reaktion von **B** mit einem Halogen in Gegenwart einer Lewis-Säure entsteht ein Gemisch der Halogenderivate **C**, **D**, **E**, **F** und **G**. Die Verbindungen **C** bis **G** enthalten jeweils ein Halogenatom mehr als die vorhergehende Verbindung. Bei den Verbindungen **C** bis **F** wird jeweils nur eines der möglichen Isomere gebildet. Bei Verbindung **G** gibt es keine solche Bevorzugung, und ihre drei Isomere **G**₁, **G**₂ und **G**₃ liegen im Gemisch vor. Die Verbindungen **C** bis **F** racemisieren leicht, sodass keine optische Isomerie auftritt. Bei **G**₁, **G**₂ und insbesondere bei **G**₃ ist die Racemisierung jedoch erschwert. Im Massenspektrum von **E** wurden nur drei Isotopenpeaks beobachtet. Ihre relativen Intensitäten betragen 1: 1: 0.3.

Angaben:

- $k_{\text{ortho}} > k_{\text{para}}$ in Verbindung **B**.
- Der Einfluss des ersten Halogens im Ring: $k_{\text{para}} > k_{\text{ortho}}$.
- Die Verbindungen **D** und **F** besitzen in einer ihrer Konformationen ein Symmetriezentrum.
- Die Beiträge der Kohlenstoff- und Wasserstoffisotope zum Massenspektrum von **E** sind vernachlässigbar.
- Natürliche Häufigkeiten der Halogenisotope:

$$^{19}\text{F} = 100\%;$$

$$^{35}\text{Cl} = 75.53\%; \quad ^{37}\text{Cl} = 24.47\%;$$

$$^{79}\text{Br} = 50.54\%; \quad ^{81}\text{Br} = 49.46\%;$$

$$^{127}\text{I} = 100\%.$$

5.1 Geben Sie die Strukturen von **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**₁, **G**₂ und **G**₃ an.

5.2 Begründen Sie Ihre Wahl des Halogens.

5.3 Zeichnen und beschriften Sie die Stereoformeln der Rotationsisomere von **D** für $\Phi = 0, \pi/2, \pi$, und $3\pi/2$, wobei Φ den Dieder- oder Torsionswinkel im Bogenmaß bezeichnet und $\vartheta = 0$ die Konfiguration mit maximaler Energie beschreibt.

5.4 Zeichnen Sie für die Verbindungen **C** und **D** die Energieprofile als Funktion des Drehwinkels um die C—C-Bindung.

5.5 Ordnen Sie **G₁**, **G₂**, **G₃** nach zunehmender Schwierigkeit der Racemisierung. Begründen Sie Ihre Antwort.

5.6 Zeichnen Sie die Stereoformeln der Enantiomere von **G₃**.

5.7 Schlagen Sie eine chemische Reaktion oder eine biologische Methode vor, mit der sich derartige Verbindungen zerstören lassen.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 5.1** Die Strukturen sind unten angegeben. Nummerieren Sie die beiden Ringe des Biphenyls ausgehend von den Atomen, die die Verbindungsbindung bilden, 1 und 1'. Definieren Sie **G₁**, **G₂**, **G₃**, indem Sie das fünfte Chloratom an **F** an den Positionen 3, 4, 6 hinzufügen.

Verbindung	Name	SMILES
A	Benzol	<chem>c1ccccc1</chem>
B	Biphenyl	<chem>c1(-c2ccccc2)ccccc1</chem>
C	2-Chlorbiphenyl	<chem>c1(-c2ccccc2)c(Cl)cccc1</chem>
D	2,2'-Dichlorbiphenyl	<chem>c1(-c2c(Cl)cccc2)c(Cl)cccc1</chem>
E	2,2',5-Trichlorbiphenyl	<chem>c1(-c2c(Cl)cccc2)c(Cl)ccc(Cl)c1</chem>
F	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	<chem>c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)ccc(Cl)c1</chem>
G₁	2,2',3,5,5'-Pentachlorbiphenyl	<chem>c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)c(Cl)cc(Cl)c1</chem>
G₂	2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	<chem>c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)cc(Cl)c(Cl)c1</chem>
G₃	2,2',5,5',6-Pentachlorbiphenyl, gleichbedeutend mit 2,2',3,5',6-Pentachlorbiphenyl	<chem>c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)ccc(Cl)c1Cl</chem>

- 5.2** Das Halogen ist **Chlor**. Drei Chloratome ergeben das Isotopenpeakverhältnis
1 : 0.972 : 0.315 : 0.0340.

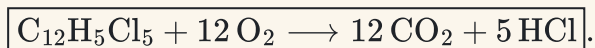
Die ersten drei Peaks stimmen mit dem angegebenen Verhältnis 1 : 1 : 0.3 überein; ein schwacher vierter Peak wird vorhergesagt.

- 5.3** Für **D**: 0, koplanar mit den beiden ortho-Chloratomen auf derselben Seite, höchste Energie; $\pi/2$, ein verdrehtes Enantiomer; π , koplanar mit den Chloratomen auf gegenüberliegenden Seiten, mit einem Inversionszentrum; $3\pi/2$, das spiegelbildliche verdrehte Enantiomer.
- 5.4** **C** besitzt gleichwertige koplanare Barrieren bei 0, π , 2π . **D** besitzt höhere Barrieren bei 0, 2π und eine niedrigere koplanare Barriere bei π . Bei beiden liegen dazwischen Bereiche niedrigerer Energie mit nicht koplanaren Ringen.

- **5.5** Mit den oben definierten Bezeichnungen ergibt sich für die zunehmende Schwierigkeit der Racemisierung

$$\mathbf{G}_2 < \mathbf{G}_1 < \mathbf{G}_3.$$

- **5.6** $\mathbf{G}_3$ besitzt zwei axiale Enantiomere. Hält man den vorderen Ring fest, so ergeben senkrechte Orientierungen des hinteren Rings bei $+\pi/2$ und $-\pi/2$ ein konkretes spiegelbildliches Paar, das unten beschrieben wird. Ihr gewöhnlicher SMILES-Code für die Konnektivität ist derselbe wie der für $\mathbf{G}_3$ angegebene.
- **5.7** Durch kontrollierte vollständige Verbrennung werden diese Verbindungen zerstört. Für ein Pentachlorbiphenyl gilt:



Lösung

5.1 — Identifizierung der Kohlenwasserstoffe und Substitutionsmuster

Die Stoffmenge des Wasserstoffs, Wasserstoffgas $[\text{H}][\text{H}]$, beträgt

$$n(\text{H}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{(102 \text{ kPa})(2.4 \text{ dm}^3)}{(8.314 \text{ kPa dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(295 \text{ K})} = 0.0998 \text{ mol} \approx 0.10 \text{ mol}.$$

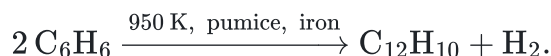
Bei einer Ausbeute von 80 % beträgt die Stoffmenge von **A**, die in die angegebenen Produkte umgesetzt wird,

$$n_{\text{converted}}(\mathbf{A}) = 0.80(0.25 \text{ mol}) = 0.20 \text{ mol}.$$

Der Wasserstoff hat eine Masse von ungefähr 0.20 g. Da **B** und Wasserstoff die einzigen Produkte sind, ergibt die Massenbilanz

$$M(\mathbf{A}) = \frac{15.4 \text{ g} + 0.20 \text{ g}}{0.20 \text{ mol}} \approx 78 \text{ g mol}^{-1}.$$

Dies stimmt mit Benzol, C_6H_6 , überein. Die aromatische Substitution und die Rotation um eine Bindung zwischen zwei Ringen identifizieren **B** als Biphenyl, das durch dehydrierende Kupplung entsteht:



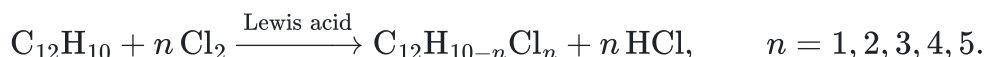
Die vorhergesagte Stoffmenge und Masse des Biphenyls betragen

$$n(\mathbf{B}) = \frac{0.80(0.25)}{2} = 0.10 \text{ mol},$$

$$m(\mathbf{B}) = (0.10 \text{ mol})(154 \text{ g mol}^{-1}) = 15.4 \text{ g}.$$

Somit stimmen sowohl die Masse von **B** als auch das Wasserstoffvolumen mit der vorgeschlagenen Reaktion überein.

Wie in **5.2** festgestellt wird, ist der Substituent Chlor. Chlor, c1c1 , geht in Gegenwart einer Lewis-Säure aufeinanderfolgende elektrophile aromatische Substitutionen ein, wobei Chlorwasserstoff, c1 , entsteht. Die ausgeglichene Gesamtgleichung für jeden Substitutionsgrad lautet



Die Substitutionsfolge ergibt sich aus den Angaben zur dirigierenden Wirkung und zur Symmetrie:

1. **C:** Im Biphenyl führt die angegebene Beziehung $k_{\text{ortho}} > k_{\text{para}}$ zur Bevorzugung der Position 2. Daher ist **C 2-Chlorbiphenyl**.
2. **D:** Ein Inversionszentrum in der Mitte der Bindung zwischen den Ringen muss identisch substituierte Ringe ineinander überführen. Das zweite Chloratom besetzt daher die entsprechende ortho-Position am anderen Ring, wodurch **2,2'-Dichlorbiphenyl** entsteht. Seine koplanare Konformation mit Chloratomen auf gegenüberliegenden Seiten besitzt das erforderliche Inversionszentrum.
3. **E:** Jeder Ring trägt nun ein Chloratom. Das nächste Chloratom tritt in para-Stellung zu einem vorhandenen Chloratom ein: an Position 5, die para zu Position 2 liegt. Vor dieser Substitution sind die beiden Ringe gleichwertig, sodass **E 2,2',5-Trichlorbiphenyl** ist.
4. **F:** Die Bedingung eines Inversionszentrums erfordert übereinstimmende Substitutionsmuster an den beiden Ringen. Das vierte Chloratom tritt daher an Position 5' ein, wodurch **2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl** entsteht.
5. **G:** In **F** sind an jedem Ring die Positionen 3, 4, 6 noch frei. Ein Vertauschen der Ringe erzeugt keine zusätzlichen Konstitutionsisomere. Somit gibt es genau drei Möglichkeiten:

$$\mathbf{G}_1 : 2, 2', 3, 5, 5',$$

$$\mathbf{G}_2 : 2, 2', 4, 5, 5',$$

$$\mathbf{G}_3 : 2, 2', 5, 5', 6.$$

Dies sind die unter **Antworten** aufgeführten Strukturen und SMILES-Codes.

5.2 — Identifizierung des Halogens anhand des Isotopenmusters

E enthält drei Halogenatome. Fluor und Iod besitzen in den angegebenen Häufigkeitsdaten jeweils nur ein Isotop, sodass keines von beiden das beobachtete, vom Halogen herrührende Isotopenmuster erzeugen kann.

Für Chlor setzen wir

$$p = 0.7553, \quad q = 0.2447.$$

Die Wahrscheinlichkeiten für den Einbau von null, einem, zwei oder drei ^{37}Cl -Atomen sind die Terme von

$$(p + q)^3 = p^3 + 3p^2q + 3pq^2 + q^3.$$

Folglich gilt

$$I_M : I_{M+2} : I_{M+4} : I_{M+6} = p^3 : 3p^2q : 3pq^2 : q^3.$$

Die Normierung auf den ersten Peak ergibt

$$1 : 3\frac{q}{p} : 3\left(\frac{q}{p}\right)^2 : \left(\frac{q}{p}\right)^3 = \boxed{1 : 0.9719 : 0.3149 : 0.03401}.$$

Für **E**, $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3$, entsprechen diese den nominalen Molekülionenmassen 256, 258, 260, 262.

Die ersten drei Intensitäten ergeben gerundet das angegebene Verhältnis 1 : 1 : 0.3. Die vierte ist deutlich kleiner, obwohl sie mathematisch nicht null ist.

Im Gegensatz dazu würden drei Bromatome unter Verwendung der angegebenen Häufigkeiten ungefähr

$$1 : 2.936 : 2.873 : 0.937,$$

ergeben, was nicht übereinstimmt. Somit ist **Chlor das gesuchte Halogen**.

5.3 — Rotationsisomere von D

Verwenden Sie die folgende präzise Konvention für die Ansicht entlang der Bindungsachse:

- Blicken Sie entlang der Bindung zwischen den Ringen vom ungestrichenen $C1$ zum gestrichenen $C1'$.
- Halten Sie den vorderen Ring fest, mit seinem Chloratom an $C2$ in **12-Uhr-Position** und seinem Wasserstoffatom an $C6$ in **6-Uhr-Position**.
- Definieren Sie $\Phi = 0$ als die Stellung, in der sich das hintere Chloratom an $C2'$ ebenfalls in 12-Uhr-Position befindet.
- Vergrößern Sie Φ , indem Sie den hinteren Ring in dieser Ansicht im Uhrzeigersinn drehen.

Die geforderten Zeichnungen weisen dann folgende Merkmale auf:

Φ	Hinteres Chloratom an $C2'$	Hinteres Wasserstoffatom an $C6'$	Konformation und stereochemische Bezeichnung
0	12-Uhr-Position	6-Uhr-Position	Koplanar; Chloratome auf derselben Seite der Achse; achiral; stärkste sterische Bedrängung und maximale Energie
$\pi/2$	3-Uhr-Position	9-Uhr-Position	Senkrecht zueinander stehende Ringebenen; chirales Konformer I
π	6-Uhr-Position	12-Uhr-Position	Koplanar; Chloratome auf gegenüberliegenden Seiten; achiral; Inversionszentrum in der Mitte der Bindung zwischen den Ringen
$3\pi/2$	9-Uhr-Position	3-Uhr-Position	Senkrecht zueinander stehende Ringebenen; chirales Konformer II, das Spiegelbild von I

Bei $\Phi = 0$ nähern sich die ortho-Chloratome unmittelbar einander an. Bei $\Phi = \pi$ trifft jedes ortho-Chloratom stattdessen auf ein ortho-Wasserstoffatom. Der letztgenannte Durchgang durch eine koplanare Anordnung weist daher die niedrigere sterische Barriere auf.

Der SMILES-Code für **D** legt die Konnektivität fest; diese Winkelbeschreibungen legen seine Konformationen fest.

5.4 — Torsionsenergieprofile von C und D

Tragen Sie die Energie vertikal und Φ von 0 bis 2π horizontal auf und verwenden Sie dabei die Konvention aus **5.3**.

Bei **C** besitzt der unsubstituierte Ring gleichwertige ortho-Positionen. Seine Drehung um π erzeugt eine gleichwertige Anordnung, sodass

$$E_C(\Phi + \pi) = E_C(\Phi).$$

Die koplanaren Anordnungen bei 0, π , 2π weisen identische sterische Wechselwirkungen und daher gleiche Barrierenhöhen auf. Zeichnen Sie zwischen aufeinanderfolgenden koplanaren Barrieren gleichwertige nicht koplanare Bereiche niedrigerer Energie.

Bei **D** unterscheiden sich die beiden koplanaren Anordnungen:

- Bei 0 und 2π steht einem ortho-Chloratom ein ortho-Chloratom gegenüber: die höhere Barriere.
- Bei π sind die beiden engen Kontakte Chlor–Wasserstoff-Kontakte: die niedrigere Barriere.
- Zwischen diesen koplanaren Anordnungen liegen zwei spiegelbildlich zueinander angeordnete, nicht koplanare Energiemulden.

Eine qualitative Skizze auf Grundlage der sterischen Verhältnisse folgt daher diesem Muster:

Winkel	0	Nahe $\pi/2$	π	Nahe $3\pi/2$	2π
C	Hoch	Niedrig	Ebenso hoch	Ebenso niedrig	Hoch
D	Am höchsten	Niedrig	Niedrigeres lokales Maximum	Ebenso niedrig	Am höchsten

Für **D** erfordert die Spiegelung

$$E_D(\Phi) = E_D(2\pi - \Phi).$$

Dies sind qualitative Profile. Die Konjugation begünstigt Koplanarität, während die sterische Abstoßung eine Verdrillung begünstigt. Daher müssen die genauen Winkel der Minima nicht exakt $\pi/2$ und $3\pi/2$ betragen; die gegebenen Informationen legen weder numerische Energiewerte noch Feinheiten der Kurven fest.

5.5 – Zunehmende Schwierigkeit der Racemisierung

Bei diesen axial chiralen Biphenylen erfordert die Umwandlung der Enantiomere ineinander eine Rotation durch eine koplanare Anordnung. Entscheidend für den Vergleich ist daher der sterische Energieaufwand für den einfachsten Durchgang durch eine koplanare Anordnung.

- **G₂**, mit dem zusätzlichen Chloratom an Position 4, besitzt weiterhin nur zwei Chloratome in ortho-Stellung zur Bindung zwischen den Ringen. Das zusätzliche Chloratom ist relativ weit von dieser Bindung entfernt.
- **G₁**, mit dem zusätzlichen Chloratom an Position 3, besitzt ebenfalls zwei ortho-Chloratome, doch das Chloratom an Position 3 bedrängt das benachbarte Chloratom an Position 2. Dieser **Buttressing-Effekt** erhöht die sterische Rotationshemmung.
- **G₃**, mit dem zusätzlichen Chloratom an Position 6, besitzt drei ortho-Chloratome. Ein Ring trägt nun auf beiden Seiten der Bindung zwischen den Ringen Chloratome. Bei jedem der beiden Durchgänge durch eine koplanare Anordnung kommt daher ein ortho-Chloratom des einen Rings einem ortho-Chloratom des anderen Rings nahe.

Die aufgrund der sterischen Verhältnisse erwartete Reihenfolge lautet somit



5.6 – Enantiomere von G₃

Behalten Sie die oben verwendete gemeinsame Nummerierung bei: Der ungestrichene Ring trägt Chloratome an 2, 5, 6, der gestrichene Ring an 2', 5'.

Die beiden axialen Enantiomere von **2,2',5,5',6-Pentachlorbiphenyl** — gleichbedeutend mit **2,2',3,5',6-Pentachlorbiphenyl** — besitzen den folgenden SMILES-Code für ihre Konnektivität:

c1(-c2c(Cl)ccc(Cl)c2)c(Cl)ccc(Cl)c1Cl.

Gewöhnliche SMILES-Codes unterscheiden hier nicht zwischen den fixierten axialen Konfigurationen. Die folgenden Beschreibungen der Ansicht entlang der Bindungsachse legen ein konkretes Enantiomerenpaar fest.

Blicken Sie vom ungestrichenen $C1$ zum gestrichenen $C1'$. Fixieren Sie den vorderen Ring vertikal, mit $C2$ in 12-Uhr-Position und $C6$ in 6-Uhr-Position. Sein Chloratom an $C5$ liegt auf der $C6$ -Seite.

Merkmal	Enantiomer I	Enantiomer II
Vorderer Ring	Wie beschrieben fixiert	Identische fixierte Orientierung
Hinteres $C2'$, das Chlor trägt	3-Uhr-Position	9-Uhr-Position
Hinteres $C6'$, das Wasserstoff trägt	9-Uhr-Position	3-Uhr-Position
Hinteres $C5'$, das Chlor trägt	Auf der $C6'$ -Seite, links	Auf der $C6'$ -Seite, rechts
Torsion der Ringebenen	$+\pi/2$	$-\pi/2$

Die Spiegelung an der Ebene des vorderen Rings überführt I in II. Sie sind nicht zur Deckung bringbare Spiegelbilder: das axiale R_a/S_a -Paar.

Obwohl beide ortho-Positionen des vorderen Rings Chlor tragen, sind seine beiden Wege um den Ring unterschiedlich: Der Weg über $C6$ trifft an $C5$ auf Chlor, während der Weg über $C2$ an $C3$ auf Wasserstoff trifft. Ebenso besitzt der gestrichene Ring nicht gleichwertige Wege über $C2'$ und $C6'$. Das Substitutionsmuster ermöglicht somit axiale Chiralität.

5.7 — Zerstörung

Eine geeignete chemische Methode ist die **kontrollierte Hochtemperaturverbrennung im Sauerstoffüberschuss**, mit ausreichender Verweilzeit für eine vollständige Oxidation und Abscheidung des gebildeten Chlorwasserstoffs.

Für jedes der Pentachlorbiphenyl-Isomere gilt:



Der Ausgangsstoff ist eines der oben aufgeführten Pentachlorbiphenyle; die anderen molekularen Spezies sind Sauerstoff $\text{O}=\text{O}$, Kohlenstoffdioxid $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ und Chlorwasserstoff ClH .

Die Gleichung ist für alle Atome ausgeglichen: Zwölf Kohlenstoffatome bilden zwölf Kohlenstoffdioxidmoleküle, während die fünf Wasserstoffatome und fünf Chloratome fünf Chlorwasserstoffmoleküle bilden.

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 6: Herstellung von Schwefelsäure und Oleum

Schwefelsäure wird durch katalytische Oxidation von SO_2 zu SO_3 , Absorption von SO_3 in konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Oleum (mit einem Massenanteil von 20 % SO_3) und anschließende geeignete Verdünnung hergestellt. Das Gas, das die Katalysatorkammer

verlässt, enthält Stickstoff, Sauerstoff, Spuren von SO_2 und 10 Volumenprozent SO_3 . Schwefeltrioxid, SO_3 , wird in Schwefelsäure (mit einem Massenanteil von 98 %) und/oder Oleum überführt.

6.1 Berechnen Sie unter der Annahme, dass Oleum das einzige entstehende Produkt ist, die Masse an Wasser, die für 1000 m^3 Gas benötigt wird, das die Katalysatorkammer verlässt (273 K, 101.3 kPa).

6.2 Berechnen Sie unter der Annahme, dass ausschließlich 98%ige Schwefelsäure hergestellt wird, die erforderliche Masse an Wasser und die Masse des dabei hergestellten Produkts.

6.3 In der Industrie werden sowohl Oleum als auch 98%ige Schwefelsäure in einem Massenverhältnis von $x = m_1/m_2$ hergestellt, wobei m_1 die Masse des Oleums und m_2 die Masse der 98%igen Schwefelsäure bezeichnet. Finden Sie einen Ausdruck $y = f(x)$, der den Zusammenhang zwischen der für 1000 m^3 Gas verbrauchten Wassermasse (mit y bezeichnet) und dem Wert von x beschreibt. Zeigen Sie, dass die Ergebnisse von 6.1) und 6.2) gut mit Ihrem mathematischen Ausdruck übereinstimmen.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **6.1:** Benötigte Wassermasse: 61.5 kg .
- **6.2:** Benötigte Wassermasse: 89.3 kg ; Masse der hergestellten 98%igen Schwefelsäure: 446 kg .
- **6.3:** Für $x = m_1/m_2 \geq 0$ gilt

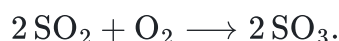
$$y \approx (357 \text{ kg}) \frac{36x + 49}{209x + 196}.$$

Die ausschließliche Herstellung von 98%iger Säure entspricht $x = 0$ und ergibt $y = 89.3 \text{ kg}$. Die ausschließliche Herstellung von Oleum entspricht $x \rightarrow \infty$ und ergibt $y \rightarrow 61.5 \text{ kg}$.

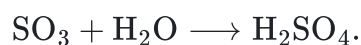
Lösung

Die an den Reaktionen beteiligten Stoffe sind Schwefeldioxid ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$), Sauerstoff ($\text{O}=\text{O}$), Schwefeltrioxid ($\text{O}=\text{S}(\text{=O})_2$), Schwefelsäure ($\text{OS}(\text{=O})(\text{=O})\text{O}$) und Wasser (O).

Durch katalytische Oxidation entsteht Schwefeltrioxid:



Die Nettoreaktion, bei der während der Säureherstellung Wasser verbraucht wird, lautet



Wir verwenden die molaren Massen

$$M(\text{SO}_3) = 80.0, \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0, \quad M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.0 \quad \text{kg kmol}^{-1}.$$

Wir bilanzieren den Gesamtprozess, sodass sich die im Kreislauf geführte Schwefelsäure in den ein- und austretenden Stoffströmen herauskürzt. Die angegebene Zusammensetzung des Oleums bedeutet auf analytischer Massenbasis 20 % überschüssiges SO_3 und 80 % H_2SO_4 . Oleum und wässrige Schwefelsäure sind Gemische und besitzen daher keine einzelne molekulare SMILES-Darstellung.

6.1

Bei Behandlung des Gases als ideales Gas ist der Volumenanteil von SO_3 gleich seinem Stoffmengenanteil. Mit

$$R = 8.314 \text{ kPa m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

beträgt die verfügbare Stoffmenge an Schwefeltrioxid

$$n(\text{SO}_3) = \frac{0.10 pV}{RT} = \frac{0.10(101.3)(1000)}{8.314(273)} = 4.4631 \text{ kmol}.$$

Somit beträgt seine mit S bezeichnete Masse

$$S = 4.4631(80.0) = 357.048 \text{ kg}.$$

Es sei y_1 die benötigte Wassermasse und m_1 die Masse des hergestellten Oleums. Das gesamte zugegebene Wasser reagiert, wobei $(98/18)y_1$ Kilogramm Schwefelsäure entstehen. Da das Oleum 80 % Schwefelsäure enthält, gilt

$$\frac{98}{18}y_1 = 0.80m_1.$$

Die Gesamtmassenbilanz lautet

$$m_1 = S + y_1.$$

Durch Kombination dieser Gleichungen erhält man

$$98y_1 = 14.4(S + y_1),$$

also

$$y_1 = \frac{14.4}{83.6}S = \frac{36}{209}(357.048) = 61.501 \text{ kg}.$$

Daher gilt

$$\boxed{m_{\text{Wasser}} = 61.5 \text{ kg}}.$$

6.2

Nun reagiert das gesamte Schwefeltrioxid zu Schwefelsäure. Die Masse der gebildeten reinen Säure beträgt

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4.4631(98.0) = 437.384 \text{ kg}.$$

Da diese 98 % des Produkts ausmacht, gilt

$$m_2 = \frac{437.384}{0.98} = 446.310 \text{ kg}.$$

Die benötigte Wassermasse setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: dem in die Schwefelsäure eingebauten Wasser und dem in der 98%igen Lösung verbleibenden Wasser:

$$\begin{aligned}
 y_2 &= n(\text{SO}_3)M(\text{H}_2\text{O}) + 0.02m_2 \\
 &= 4.4631(18.0) + 0.02(446.310) \\
 &= 80.336 + 8.926 \\
 &= 89.262 \text{ kg}.
 \end{aligned}$$

Damit ergibt sich

$$\boxed{m_{\text{Wasser}} = 89.3 \text{ kg}}, \quad \boxed{m_{98\% \text{ Säure}} = 446 \text{ kg}}.$$

6.3

Für eine Oleummasse m_1 liefert das zugeführte Schwefeltrioxid sowohl das überschüssige SO_3 mit der Masse $0.20m_1$ als auch das in $0.80m_1$ Schwefelsäure eingebaute SO_3 . Sein gesamter Massenbeitrag beträgt somit

$$\left(0.20 + 0.80 \frac{80}{98}\right)m_1 = \frac{209}{245}m_1.$$

Für eine Masse m_2 an 98%iger Schwefelsäure beträgt die benötigte Schwefeltrioxidmasse

$$0.98 \frac{80}{98}m_2 = \frac{4}{5}m_2.$$

Die Schwefeltrioxidbilanz lautet daher

$$S = \frac{209}{245}m_1 + \frac{4}{5}m_2.$$

Die Gesamtmassenbilanz liefert die zugeführte Wassermasse:

$$y = m_1 + m_2 - S = \frac{36}{245}m_1 + \frac{1}{5}m_2.$$

Einsetzen von $m_1 = xm_2$ ergibt

$$S = \left(\frac{209}{245}x + \frac{4}{5}\right)m_2, \quad y = \left(\frac{36}{245}x + \frac{1}{5}\right)m_2.$$

Durch Eliminieren von m_2 erhält man

$$\boxed{y = S \frac{36x + 49}{209x + 196} \approx (357 \text{ kg}) \frac{36x + 49}{209x + 196}}.$$

Die Grenzfälle ergeben die zuvor erhaltenen Antworten:

- **Nur 98%ige Schwefelsäure:** $m_1 = 0$, also $x = 0$:

$$y(0) = S \frac{49}{196} = \frac{S}{4} = 89.3 \text{ kg}.$$

Die Produktmasse beträgt $m_2 = S + y = 446 \text{ kg}$, in Übereinstimmung mit **6.2**.

- **Nur Oleum:** $m_2 \rightarrow 0$, also $x \rightarrow \infty$:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} y = S \frac{36}{209} = 61.5 \text{ kg},$$

in Übereinstimmung mit **6.1**.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.