

IChO 1994

Theorieaufgaben und Lösungen · Oslo, Norwegen · 8 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/1994/

Aufgabe 1: Milchsäure, Hydrogencarbonat und Calcium im Blut

Milchsäure wird bei intensiver körperlicher Aktivität in den Muskeln gebildet (anaerober Stoffwechsel). Im Blut wird Milchsäure durch Reaktion mit Hydrogencarbonat neutralisiert. Dies soll durch die folgenden Berechnungen veranschaulicht werden:

Milchsäure, als HL geschrieben, ist einprotonig, und ihre Säuredissoziationskonstante beträgt $K_{\text{HL}} = 1.4 \times 10^{-4}$.

Die Säuredissoziationskonstanten der Kohlensäure sind: $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$ und $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$. Das gesamte Kohlenstoffdioxid bleibt während der Reaktionen gelöst.

1.1 Berechnen Sie den pH -Wert einer 3.00×10^{-3} M Lösung von HL.

1.2 Berechnen Sie den Wert der Gleichgewichtskonstante für die Reaktion zwischen Milchsäure und Hydrogencarbonat.

1.3 3.00×10^{-3} mol Milchsäure (HL) werden zu 1.00 dm^3 einer 0.024 M Lösung von NaHCO_3 gegeben (keine Volumenänderung, HL vollständig neutralisiert).

i) Berechnen Sie den pH -Wert der Lösung von NaHCO_3 vor der Zugabe von HL.

ii) Berechnen Sie den pH -Wert der Lösung nach der Zugabe von HL.

1.4 Der pH -Wert im Blut einer Person änderte sich aufgrund der bei körperlicher Aktivität gebildeten Milchsäure von 7.40 auf 7.00 . Eine wässrige Lösung mit $pH = 7.40$ und $[\text{HCO}_3^-] = 0.022$ soll in der folgenden Berechnung das Blut darstellen. Wie viele Mol Milchsäure wurden zu 1.00 dm^3 dieser Lösung gegeben, wenn ihr pH -Wert auf 7.00 gesunken ist?

1.5 In einer gesättigten wässrigen Lösung von CaCO_3 (s) wird ein pH -Wert von 9.95 gemessen. Berechnen Sie die Löslichkeit von Calciumcarbonat in Wasser und zeigen Sie, dass der berechnete Wert für die Löslichkeitsproduktkonstante K_{sp} 5×10^{-9} beträgt.

1.6 Blut enthält Calcium. Bestimmen Sie die maximale Konzentration „freier“ Calciumionen in der in 1.4 angegebenen Lösung ($pH = 7.40$, $[\text{HCO}_3^-] = 0.022$).

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 1.1:** $pH = 3.24$.
- 1.2:** $\text{HL} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}_2\text{CO}_3$, mit $K = 3.1 \times 10^2$.

- 1.3(i): $\text{pH} = 8.34$.
- 1.3(ii): $\text{pH} = 7.19$.
- 1.4: $n(\text{HL}) = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol}$.
- 1.5: $s = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; $K_{sp} \approx 4.7 \times 10^{-9}$, was gerundet 5×10^{-9} ergibt.
- 1.6: $[\text{Ca}^{2+}]_{\max} \approx 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (1.93×10^{-4} vor dem Runden).

Lösung

Wir verwenden auf Konzentrationen beruhende Gleichgewichtsbeziehungen für verdünnte Lösungen und, wo erforderlich, $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$. Wir setzen $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$. Bei den Berechnungen zum Carbonatsystem bezeichnet $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ die undissoziierte Kohlensäurekomponente, auf die sich der angegebene Wert von K_{a1} bezieht und die vereinbarungsgemäß gelöstes Kohlenstoffdioxid einschließt.

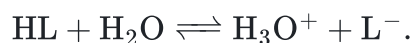
Die chemischen Spezies und ihre SMILES sind:

Name und Schreibweise	SMILES
Milchsäure, HL	<chem>CC(O)C(=O)O</chem>
Lactat-Ion, L^-	<chem>CC(O)C(=O)[O-]</chem>
Kohlensäure, H_2CO_3	<chem>O=C(O)O</chem>
Kohlenstoffdioxid, CO_2	<chem>O=C=O</chem>
Hydrogencarbonat-Ion, HCO_3^-	<chem>O=C(O)[O-]</chem>
Carbonat-Ion, CO_3^{2-}	<chem>O=C([O-])[O-]</chem>
Wasser, H_2O	<chem>O</chem>
Oxonium-Ion, H_3O^+	<chem>[OH3+]</chem>
Hydroxid-Ion, OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Calcium-Ion, Ca^{2+}	<chem>[Ca+2]</chem>
Natriumhydrogencarbonat, NaHCO_3	<chem>[Na+].O=C(O)[O-]</chem>
Calciumcarbonat, CaCO_3	<chem>[Ca+2].O=C([O-])[O-]</chem>

Die Stereochemie der Milchsäure beeinflusst diese Gleichgewichte nicht und wird nicht näher angegeben. Die SMILES der Salze mit nicht verbundenen Komponenten beschreiben die ionische Zusammensetzung; sie kodieren kein Kristallgitter.

1.1 — pH-Wert der Milchsäure

Die Dissoziation lautet



Bei einer Anfangskonzentration von $C = 3.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ sei x die dissoziierte Konzentration. Unter Vernachlässigung der Autoprotolyse des Wassers gilt

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{L}^-] = x, \quad [\text{HL}] = C - x.$$

Daher gilt

$$K_{\text{HL}} = \frac{x^2}{C - x},$$

und die positive Lösung der quadratischen Gleichung ist

$$x = \frac{-K_{\text{HL}} + \sqrt{K_{\text{HL}}^2 + 4K_{\text{HL}}C}}{2} = 5.8184 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

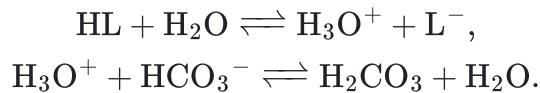
Somit ist

$$\boxed{\text{pH} = 3.24}.$$

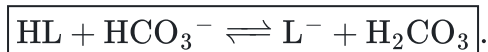
Etwa 19.4% der Säure dissoziieren, sodass die Näherung $C - x \approx C$ hier nicht hinreichend genau wäre.

1.2 — Gleichgewichtskonstante der Neutralisation

Wir addieren die Dissoziation der Milchsäure zur Umkehrung der ersten Dissoziationsstufe der Kohlensäure:



Die ausgeglichene Gesamtreaktion lautet



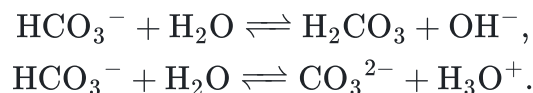
Ihre Gleichgewichtskonstante ist

$$K = \frac{[\text{L}^-][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HL}][\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{\text{HL}}}{K_{a1}} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{4.5 \times 10^{-7}} = \boxed{3.1 \times 10^2}.$$

Die Reaktion begünstigt somit stark die Protonenübertragung von Milchsäure auf Hydrogencarbonat.

1.3(i) — pH-Wert vor der Zugabe von Milchsäure

Hydrogencarbonat ist ein Ampholyt. Es kann ein Proton aufnehmen oder abgeben:



Für eine Lösung des Hydrogencarbonatsalzes ergeben die Stoffbilanz und die Elektroneutralität unter Vernachlässigung des geringen Beitrags der Autoprotolyse des Wassers

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] \approx [\text{CO}_3^{2-}].$$

Aus den beiden Ausdrücken für die Säuredissoziation ergibt sich

$$K_{a1}K_{a2} = \left(\frac{h[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \right) \left(\frac{h[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \right) \approx h^2.$$

Damit gilt

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = \frac{1}{2}(6.3468 + 10.3279) = \boxed{8.34}.$$

1.3(ii) — pH-Wert nach der Zugabe von Milchsäure

Gemäß der angegebenen Annahme einer vollständigen Neutralisation wandelt jedes Mol Milchsäure ein Mol Hydrogencarbonat in Kohlensäure um:



Die ursprüngliche Stoffmenge an Hydrogencarbonat beträgt

$$n_0 = (0.024 \text{ mol dm}^{-3})(1.00 \text{ dm}^3) = 0.024 \text{ mol}.$$

Nach Zugabe von 0.00300 mol Milchsäure betragen die Konzentrationen der vorherrschenden Spezies im Carbonatsystem

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^-] &\approx 0.024 - 0.00300 = 0.021 \text{ M}, \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] &\approx 0.00300 \text{ M}. \end{aligned}$$

Unter Verwendung des ersten Dissoziationsgleichgewichts der Kohlensäure gilt

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log_{10} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]},$$

also

$$\text{pH} = 6.3468 + \log_{10} \frac{0.021}{0.00300} = 7.1919.$$

Daher ist

$$\boxed{\text{pH} = 7.19}.$$

Der geringe Beitrag des Carbonats ändert dieses gerundete Ergebnis nicht.

1.4 — Zur Absenkung des pH-Werts von 7.40 auf 7.00 benötigte Milchsäure

Anfangs gilt

$$h_i = 10^{-7.40} = 3.9811 \times 10^{-8} \text{ M}.$$

Die anfängliche Kohlensäurekonzentration folgt aus K_{a1} :

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_i = \frac{h_i [\text{HCO}_3^-]_i}{K_{a1}} = \frac{(3.9811 \times 10^{-8})(0.022)}{4.5 \times 10^{-7}} = 1.9463 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Bei diesen pH-Werten ist Milchsäure praktisch vollständig dissoziiert. Beispielsweise gilt beim endgültigen pH-Wert

$$\frac{[\text{L}^-]}{[\text{HL}]} = \frac{K_{\text{HL}}}{10^{-7.00}} = 1.4 \times 10^3.$$

Auch der Carbonatanteil ist gering, denn

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{a2}}{h} \leq 1.2 \times 10^{-3}.$$

Unter Vernachlässigung dieses geringen Anteils sollen $x \text{ mol dm}^{-3}$ der zugesetzten Milchsäure reagieren. Da Kohlenstoffdioxid gelöst bleibt, gilt

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^-]_f &= 0.022 - x, \\ [\text{H}_2\text{CO}_3]_f &= 0.0019463 + x. \end{aligned}$$

Bei $\text{pH} = 7.00$ gilt

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]_f}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_f} = \frac{K_{a1}}{h_f} = \frac{4.5 \times 10^{-7}}{1.0 \times 10^{-7}} = 4.5.$$

Somit gilt

$$\frac{0.022 - x}{0.0019463 + x} = 4.5,$$

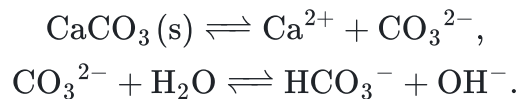
$$x = \frac{0.022 - 4.5(0.0019463)}{5.5} = 2.4076 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Für 1.00 dm^3 ergibt sich

$$\boxed{n(\text{HL}) = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol}}.$$

1.5 — Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat

Es finden der Lösungsvorgang und die Hydrolyse des Carbonats statt:



Das gelöste Carbonat verteilt sich folglich auf drei Säure-Base-Formen.

Beim gemessenen pH-Wert gilt

$$h = 10^{-9.95} = 1.1220 \times 10^{-10} \text{ M},$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h} = 8.9125 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

Es sei

$$a = [\text{H}_2\text{CO}_3], \quad b = [\text{HCO}_3^-], \quad c = [\text{CO}_3^{2-}],$$

und s sei die molare Löslichkeit. Beim Lösen in reinem Wasser sind die Calciumkonzentration und die Gesamtkonzentration des anorganischen Kohlenstoffs gleich:

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = a + b + c.$$

Die Elektroneutralität erfordert

$$2s + h = b + 2c + [\text{OH}^-].$$

Einsetzen der Kohlenstoffbilanz ergibt

$$2a + b = [\text{OH}^-] - h.$$

Die Säuregleichgewichte ergeben

$$a = \frac{h}{K_{a1}}b, \quad c = \frac{K_{a2}}{h}b.$$

Daher gilt

$$b = \frac{[\text{OH}^-] - h}{1 + 2h/K_{a1}} = 8.9081 \times 10^{-5} \text{ M},$$

$$a = \frac{h}{K_{a1}}b = 2.2211 \times 10^{-8} \text{ M},$$

$$c = \frac{K_{a2}}{h}b = 3.7315 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

Die Löslichkeit beträgt folglich

$$s = a + b + c = 1.2642 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3},$$

oder

$$s = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Schließlich gilt

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = (1.2642 \times 10^{-4})(3.7315 \times 10^{-5}) = 4.7172 \times 10^{-9}.$$

Somit ergibt sich mit der in der Aufgabe angegebenen Genauigkeit

$$K_{sp} \approx 5 \times 10^{-9}.$$

1.6 — Maximale Konzentration freier Calciumionen

Bei $\text{pH} = 7.40$ legt das zweite Dissoziationsgleichgewicht der Kohlensäure die Carbonatkonzentration fest:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{HCO}_3^-]}{h} = \frac{(4.7 \times 10^{-11})(0.022)}{10^{-7.40}} = 2.5973 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

Die maximale Gleichgewichtskonzentration freier Calciumionen wird bei Sättigung an Calciumcarbonat erreicht:

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{max}}[\text{CO}_3^{2-}] = K_{sp}.$$

Mit dem gerundeten Wert $K_{sp} = 5 \times 10^{-9}$ aus der Aufgabe ergibt sich

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{max}} = \frac{5 \times 10^{-9}}{2.5973 \times 10^{-5}} = 1.9251 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Daher gilt

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{max}} \approx 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl

Stickstoff in landwirtschaftlichen Materialien wird häufig nach der Kjeldahl-Methode bestimmt. Bei diesem Verfahren wird die Probe mit heißer konzentrierter Schwefelsäure behandelt, um organisch gebundenen Stickstoff in Ammoniumionen umzuwandeln. Anschließend wird konzentrierte Natronlauge zugegeben, und das gebildete Ammoniak wird in Salzsäure mit bekanntem Volumen und bekannter Konzentration destilliert. Die überschüssige Salzsäure wird dann mit einer Natriumhydroxid-Maßlösung zurücktitriert, um den Stickstoffgehalt der Probe zu bestimmen.

2.1 0.2515 g einer Getreideprobe wurden mit Schwefelsäure behandelt. Anschließend wurde Natronlauge zugegeben und das Ammoniak in 50.00 cm^3 0.1010 M Salzsäure destilliert. Die überschüssige Säure wurde mit 19.30 cm^3 0.1050 M Natronlauge zurücktitriert.

Berechnen Sie den Stickstoffgehalt der Probe in Massenprozent.

2.2 Berechnen Sie den pH-Wert der in 2.1 titrierten Lösung nach Zugabe von 0 cm^3 , 9.65 cm^3 , 19.30 cm^3 und 28.95 cm^3 Natronlauge. Vernachlässigen Sie jegliche Volumenänderung bei der Reaktion von gasförmigem Ammoniak mit Salzsäure. K_a für das Ammoniumion beträgt 5.7×10^{-10} .

2.3 Zeichnen Sie die Titrationskurve auf der Grundlage der Berechnungen in b).

2.4 Welchen pH-Umschlagsbereich sollte ein Indikator haben, der für die Rücktitration verwendet werden könnte?

2.5 Die Kjeldahl-Methode kann auch zur Bestimmung der Molekülmasse von Aminosäuren verwendet werden. In einem Versuch wurde die Molekülmasse einer natürlich vorkommenden Aminosäure bestimmt, indem 0.2345 g der reinen Säure aufgeschlossen und das freigesetzte Ammoniak in 50.00 cm³ 0.1010 M Salzsäure destilliert wurden. Bei der Rücktitration mit 0.1050 M Natronlauge wurde ein Titrationsvolumen von 17.50 cm³ erhalten.

Berechnen Sie die Molekülmasse der Aminosäure unter der Annahme von einer beziehungsweise zwei stickstoffhaltigen Gruppen im Molekül.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **2.1:** 16.84% Stickstoff als Massenanteil.
- **2.2:** Bei zugegebenen Natronlaugevolumina von 0, 9.65, 19.30, 28.95 cm³ ergeben sich jeweils:

$$\text{pH} = 1.39, \quad 1.77, \quad 5.30, \quad 8.95.$$

- **2.3:** Eine glatte, ansteigende pH-Volumen-Kurve durch diese vier Punkte, die um 19.30 cm³ steil ansteigt und anschließend im Ammonium-Ammoniak-Pufferbereich flacher verläuft.
- **2.4:** Geeignet ist ein Umschlagsbereich von ungefähr pH 4–6, der den Endpunkt bei pH 5.30 einschließt.
- **2.5:** Die molaren Massen betragen 73.00 g mol⁻¹ für ein Stickstoffatom pro Molekül und 146.0 g mol⁻¹ für zwei. Die entsprechenden relativen Molekülmassen sind 73.00 und 146.0.

Lösung

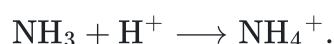
2.1 — Stickstoffgehalt

Die an den Ionenreaktionen beteiligten Spezies sind das Ammoniumion, NH₄⁺ ([NH₄⁺]); Ammoniak, NH₃ (N); das Hydroxidion, OH⁻ ([OH⁻]); Wasser, H₂O (O); und das Wasserstoffion in wässriger Lösung, H⁺ ([H⁺], als Darstellung eines hydratisierten Protons).

Durch den Aufschluss wird der Stickstoff in Ammoniumionen umgewandelt. Die Zugabe von Hydroxid setzt Ammoniak frei:



Das abdestillierte Ammoniak verbraucht Säure im Stoffmengenverhältnis 1 : 1:



Die verbleibende Säure wird durch Neutralisation bestimmt:



Die anfängliche Stoffmenge der Säure beträgt

$$n_{\text{Säure, anfänglich}} = (0.05000 \text{ dm}^3)(0.1010 \text{ mol dm}^{-3}) = 5.050 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Die nach der Absorption des Ammoniaks verbleibende Stoffmenge entspricht der Stoffmenge des bei der Rücktitration verbrauchten Titrationsmittels:

$$n_{\text{Säure, verbleibend}} = (0.01930 \text{ dm}^3)(0.1050 \text{ mol dm}^{-3}) = 2.0265 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Damit ergibt sich unter Beibehaltung zusätzlicher Stellen zur Vermeidung von Rundungsfehlern:

$$n_{\text{N}} = n_{\text{Ammoniak}} = (5.050 - 2.0265) \times 10^{-3} = 3.0235 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Mit der molaren Masse der Stickstoffatome von 14.01 g mol^{-1} folgt:

$$m_{\text{N}} = (3.0235 \times 10^{-3})(14.01) = 0.0423592 \text{ g}.$$

Somit gilt:

$$w_{\text{N}} = \frac{0.0423592}{0.2515} \times 100\% = 16.84\%.$$

2.2 — pH-Wert während der Rücktitration

Vor der Titration enthält die 50.00 cm^3 umfassende Lösung:

$$n_{\text{überschüssige starke Säure}} = 2.0265 \text{ mmol}, \quad n_{\text{Ammonium}} = 3.0235 \text{ mmol}.$$

Vor ihrer Neutralisation bestimmt die starke Säure den pH-Wert. Bei 19.30 cm^3 bestimmt Ammonium den pH-Wert. Weiter zugegebenes Hydroxid wandelt einen Teil des Ammoniums in Ammoniak um, wodurch ein Puffer entsteht.

Bei 0 cm^3

Die Dissoziation von Ammonium ist in Gegenwart überschüssiger starker Säure vernachlässigbar:

$$[\text{H}^+] = \frac{2.0265 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.05000 \text{ dm}^3} = 0.04053 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Daraus folgt:

$$\text{pH} = -\log_{10}(0.04053) = 1.39.$$

Bei 9.65 cm^3

Das zugegebene Hydroxid neutralisiert folgende Stoffmenge:

$$n_{\text{Hydroxid}} = (0.00965)(0.1050) = 1.01325 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Die verbleibende Stoffmenge der starken Säure beträgt daher ebenfalls $1.01325 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Unter Berücksichtigung der Verdünnung gilt:

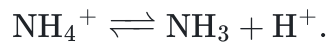
$$[\text{H}^+] = \frac{1.01325 \times 10^{-3}}{0.05000 + 0.00965} = 0.0169866 \text{ mol dm}^{-3},$$

also

$$\text{pH} = 1.77.$$

Bei 19.30 cm³

Die überschüssige starke Säure ist neutralisiert worden. Ammonium wirkt als schwache Säure:



Seine analytische Konzentration beträgt

$$C = \frac{3.0235 \times 10^{-3}}{0.05000 + 0.01930} = 0.0436291 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Mit $x = [\text{H}^+]$ ergibt sich aus dem Gleichgewicht der schwachen Säure

$$K_a = \frac{x^2}{C - x}.$$

Da die Dissoziation gering ist, gilt $C - x \approx C$ und damit

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a C} = \sqrt{(5.7 \times 10^{-10})(0.0436291)} = 4.99 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Somit gilt:

$$\boxed{\text{pH} = 5.30.}$$

Die Näherung ist gerechtfertigt, da $x/C \approx 1.1 \times 10^{-4}$.

Bei 28.95 cm³

Das über die Neutralisation der starken Säure hinaus zugegebene Hydroxid reagiert mit Ammonium:



Die in diesem Schritt reagierende Stoffmenge beträgt

$$n_{\text{Hydroxid, zusätzlich}} = (0.02895 - 0.01930)(0.1050) = 1.01325 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Folglich gilt:

$$\begin{aligned} n_{\text{Ammoniak}} &= 1.01325 \text{ mmol}, \\ n_{\text{Ammonium}} &= 3.02350 - 1.01325 = 2.01025 \text{ mmol}. \end{aligned}$$

Durch Umstellen des Ausdrucks für die Säuredissoziation von Ammonium erhält man:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}.$$

Beide Spezies befinden sich im selben Volumen, sodass ihr Konzentrationsverhältnis ihrem Stoffmengenverhältnis entspricht:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}(5.7 \times 10^{-10}) + \log_{10} \left(\frac{1.01325}{2.01025} \right) \\ &= 9.2441 - 0.2975. \end{aligned}$$

Somit gilt:

$$\boxed{\text{pH} = 8.95.}$$

2.3 — Beschreibung der Titrationskurve

Zeichnen Sie die waagerechte Achse als **Volumen der zugegebenen 0.1050 M Natronlauge**, von 0 bis ungefähr 30 cm³, und die senkrechte Achse als **pH-Wert**, von ungefähr 0 bis 10.

Markieren Sie diese Punkte:

Zugegebenes Volumen / cm ³	pH
0.00	1.39
9.65	1.77
19.30	5.30
28.95	8.95

Zeichnen Sie eine glatte Kurve, die:

1. Bei pH 1.39 beginnt und allmählich durch (9.65, 1.77) ansteigt.
2. Zunehmend steiler wird, während die überschüssige starke Säure nahezu vollständig verbraucht wird.
3. Den steilen Endpunktbereich bei (19.30, 5.30) durchläuft.
4. Hinter dem Endpunkt in einen flacheren Anstieg übergeht, während sich der Ammonium-Ammoniak-Puffer bildet, und (28.95, 8.95) erreicht.

Kennzeichnen Sie 19.30 cm³ als **Äquivalenzvolumen der überschüssigen starken Säure**.

2.4 — Umschlagsbereich des Indikators

Der Indikator sollte seine Farbe innerhalb des steilen Kurvenabschnitts um den Äquivalenz-pH-Wert von 5.30 ändern. Ein Umschlagsbereich von ungefähr

$$\text{pH } 4-6$$

ist geeignet. Damit wird die Neutralisation der überschüssigen starken Säure erfasst, bevor ein nennenswerter Anteil des Ammoniums in Ammoniak umgewandelt worden ist.

2.5 — Molekülmasse der Aminosäure

Die anfänglich vorhandene Stoffmenge der Säure beträgt wiederum

$$n_{\text{Säure, anfänglich}} = 5.050 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Die Rücktitration bestimmt die verbleibende Säure:

$$n_{\text{Säure, verbleibend}} = (0.01750)(0.1050) = 1.8375 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Die Aminosäureprobe liefert somit

$$n_{\text{Ammoniak}} = (5.050 - 1.8375) \times 10^{-3} = 3.2125 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Wenn jedes Aminosäuremolekül z Stickstoffatome enthält, gilt

$$n_{\text{Aminosäure}} = \frac{n_{\text{Ammoniak}}}{z},$$

sodass sich für seine molare Masse ergibt:

$$M = \frac{m}{n_{\text{Aminosäure}}} = \frac{zm}{n_{\text{Ammoniak}}}.$$

Für **ein Stickstoffatom pro Molekül** gilt:

$$M = \frac{0.2345 \text{ g}}{3.2125 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 73.00 \text{ g mol}^{-1}.$$

Für **zwei Stickstoffatome pro Molekül** gilt:

$$M = \frac{2(0.2345 \text{ g})}{3.2125 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 146.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die entsprechenden dimensionslosen relativen Molekülmassen betragen 73.00 beziehungsweise 146.0.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Schwefeloxohalogenide: Strukturen und Identifizierung

Schwefel bildet viele verschiedene Verbindungen mit Sauerstoff und Halogenen (mit Schwefel als Zentralatom). Diese Verbindungen sind überwiegend molekular aufgebaut, und viele werden in Wasser leicht hydrolysiert.

3.1 Geben Sie die Lewis-Strukturen der Moleküle SCl_2 , SO_3 , SO_2ClF , SF_4 und SBrF_5 an.

3.2 Zeichnen Sie sorgfältig die räumlichen Strukturen der 5 Moleküle. (Vernachlässigen Sie kleine Abweichungen von den „idealen“ Winkeln.)

3.3 Eine Verbindung aus Schwefel (ein Atom pro Molekül), Sauerstoff und einem oder mehreren Atomen der Elemente F, Cl, Br und I wurde untersucht. Eine kleine Menge der Substanz reagierte mit Wasser. Sie wurde ohne jegliche Oxidation oder Reduktion vollständig hydrolysiert, und alle Reaktionsprodukte lösten sich. Zu getrennten kleinen Portionen einer verdünnten Lösung der Substanz wurden 0.1 M Lösungen einer Reihe von Nachweisreagenzien gegeben.

Auf welche Ionen wird mit den folgenden Nachweisen geprüft?

- i) Zugabe von HNO_3 und AgNO_3 .
- ii) Zugabe von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.
- iii) Einstellung auf $\text{pH} = 7$ mit NH_3 und Zugabe von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Geben Sie die Gleichungen für die möglichen Reaktionen bei den folgenden Nachweisen an:

- iv) Zugabe von KMnO_4 , gefolgt von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, zu einer sauren Lösung der Substanz.
- v) Zugabe von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

3.4 Bei der Durchführung der Nachweise aus 3.3 wurden folgende Ergebnisse erhalten:

- i) Ein gelblicher Niederschlag.
- ii) Kein Niederschlag.
- iii) Keine sichtbare Reaktion.
- iv) Die wesentlichen Beobachtungen waren das Verschwinden der charakteristischen Farbe des Permanganats und die Bildung eines weißen Niederschlags bei Zugabe von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.
- v) Kein Niederschlag.

Geben Sie unter Berücksichtigung dieser Nachweisergebnisse die Formeln der möglichen Verbindungen an.

3.5 Abschließend wurde eine einfache quantitative Analyse durchgeführt:

7.190 g der Substanz wurden eingewogen und in Wasser zu 250.0 cm³ Lösung gelöst. Zu 25.00 cm³ dieser Lösung wurden Salpetersäure und genügend AgNO₃ gegeben, um eine vollständige Fällung sicherzustellen. Nach dem Waschen und Trocknen wog der Niederschlag 1.452 g. Bestimmen Sie die Formel der Verbindung.

3.6 Geben Sie die Gleichung für die Reaktion der Substanz mit Wasser an.

Falls Sie die Formel der Verbindung nicht ermittelt haben, verwenden Sie SOClF.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

• 3.1

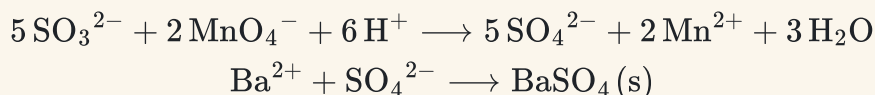
Molekül	SMILES	Bindungen am Schwefel	Freie Elektronenpaare am Schwefel
Schwefeldichlorid, SCl ₂	ClSCl	Zwei Einfachbindungen	2
Schwefeltrioxid, SO ₃	O=S(=O)=O	Drei Doppelbindungen	0
Sulfurylchloridfluorid, SO ₂ ClF	O=S(=O)(F)Cl	Zwei Doppelbindungen zu Sauerstoff und zwei Einfachbindungen zu Halogenen	0
Schwefeltetrafluorid, SF ₄	FS(F)(F)F	Vier Einfachbindungen	1
Brompentafluorschwefel, SBrF ₅	FS(F)(F)(F)(F)Br	Sechs Einfachbindungen	0

Jedes endständige Halogenatom besitzt **drei freie Elektronenpaare**; jedes Sauerstoffatom in diesen Strukturen besitzt **zwei freie Elektronenpaare**. Alle Formalladungen sind null.

- **3.2** SCl₂: gewinkelt; SO₃: trigonal-planar; SO₂ClF: tetraedisch; SF₄: wippenförmig, mit einem äquatorialen freien Elektronenpaar; SBrF₅: oktaedrisch.

• 3.3

- **i)** Chlorid [Cl⁻], Bromid [Br⁻] und Iodid [I⁻].
- **ii)** Sulfat [O⁻]S(=O)(=O)[O⁻].
- **iii)** Fluorid [F⁻].
- **iv)** Sulfit [O⁻]S(=O)[O⁻] wird zu Sulfat oxidiert, das anschließend ausfällt:

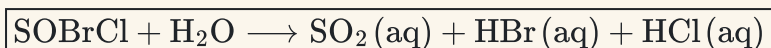


- **v)** Iodid ergibt Kupfer(I)-iodid und Iod:



- **3.4** Die möglichen Verbindungen sind **Thionylbromid**, SOBr₂, O=S(Br)Br, und **Thionylbromidchlorid**, SOBrCl, O=S(Cl)Br.

- **3.5** Die gesuchte Verbindung ist **Thionylbromidchlorid**, SOBrCl . Die abgedruckten Massen weisen eine kleine zahlenmäßige Unstimmigkeit auf, die weiter unten erläutert wird.
- **3.6**



Lösung

3.1 — Lewis-Strukturen

Die Gesamtzahlen der Valenzelektronen sind:

Molekül	Valenzelektronen
SCl_2	$6 + 2(7) = 20$
SO_3	$6 + 3(6) = 24$
SO_2ClF	$6 + 2(6) + 2(7) = 32$
SF_4	$6 + 4(7) = 34$
SBrF_5	$6 + 6(7) = 48$

Mit den unter „Antworten“ aufgeführten Bindungen und freien Elektronenpaaren ist jedes Elektron berücksichtigt. Beispielsweise entfallen in SF_4 acht Elektronen auf die vier Bindungen und vierundzwanzig auf die freien Elektronenpaare der Fluoratome; die verbleibenden zwei bilden ein freies Elektronenpaar am Schwefel.

Dies sind konventionelle Lewis-Strukturen, bei denen Schwefel erforderlichenfalls ein erweitertes Oktett besitzt. SMILES gibt die Verknüpfung der Atome und die formalen Bindungsordnungen wieder; die freien Elektronenpaare oder die unten beschriebenen räumlichen Strukturen werden nicht ausdrücklich dargestellt. Ebenso beschreiben die später verwendeten SMILES für Ionen nicht das Kristallgitter eines Feststoffs.

3.2 — Molekülgeometrien

Bei der Zählung nach dem VSEPR-Modell gilt jede Einfach- oder Mehrfachbindung als eine Elektronendomäne.

Molekül	VSEPR-Typ	Genaue Beschreibung der geforderten Zeichnung
SCl_2	AX_2E_2	Vier Elektronendomänen sind tetraedisch angeordnet. Zwei Positionen sind mit Chloratomen und zwei mit freien Elektronenpaaren besetzt, sodass ein gewinkeltes Molekül entsteht. Der ideale tetraedrische Referenzwinkel beträgt 109.5° .
SO_3	AX_3	Platzieren Sie Schwefel im Mittelpunkt eines gleichseitigen Dreiecks und die drei Sauerstoffatome an dessen Ecken. Alle vier Atome liegen in einer Ebene; die Winkel betragen 120° .
SO_2ClF	AX_4	Platzieren Sie Schwefel im Mittelpunkt eines Tetraeders und die beiden Sauerstoffatome sowie das Chlor- und das Fluoratom an dessen vier Ecken. Die idealen Winkel betragen 109.5° .
SF_4	AX_4E	Gehen Sie von einer trigonalen Bipyramide aus. Platzieren Sie das freie Elektronenpaar in einer äquatorialen Position, zwei Fluoratome in den anderen äquatorialen Positionen

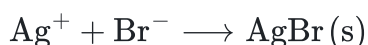
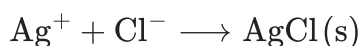
Molekül	VSEPR-Typ	Genaue Beschreibung der geforderten Zeichnung
		und zwei Fluoratome in den axialen Positionen. Daraus ergibt sich eine Wippenform: axial-axial 180° , äquatorial-äquatorial 120° und axial-äquatorial 90° .
SBrF ₅	AX ₆	Platzieren Sie Schwefel im Mittelpunkt eines Oktaeders. Ordnen Sie Brom oberhalb des Schwefels, ein Fluoratom unmittelbar darunter und die anderen vier Fluoratome an den Ecken eines Quadrats in der dazu senkrechten Ebene an. Benachbarte Bindungen bilden Winkel von 90° , gegenüberliegende Bindungen Winkel von 180° .

Das freie Elektronenpaar in SF₄ besetzt eine äquatoriale Position, weil es dort nur zwei 90° -Wechselwirkungen mit benachbarten Domänen gibt, während es in einer axialen Position drei wären.

3.3 — Analytische Nachweise

i) Salpetersäure und Silbernitrat

Silber(I)-Ionen [Ag⁺] weisen Chlorid, Bromid und Iodid durch Fällung nach:



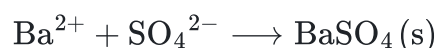
Die Produkte sind:

- Silberchlorid [Ag⁺] · [Cl⁻]: weiß.
- Silberbromid [Ag⁺] · [Br⁻]: cremefarben oder blassgelb.
- Silberiodid [Ag⁺] · [I⁻]: gelb.

Silberfluorid [Ag⁺] · [F⁻] ist löslich, daher ist dies kein Fluoridnachweis. Salpetersäure O[N⁺](=O)[O⁻] unterdrückt Störungen durch Sulfitfällung, ohne ein Halogenid einzubringen.

ii) Bariumnitrat

Bariumionen [Ba²⁺] weisen Sulfat durch Bildung von weißem, säureunlöslichem Bariumsulfat [Ba²⁺] · [O⁻]S(=O)(=O)[O⁻] nach:



Der Säuregrad der hydrolysierten Probe ist dabei entscheidend: Sulfit ergibt keinen entsprechend beständigen, säureunlöslichen Niederschlag.

iii) Neutralisation und Calciumnitrat

Calciumionen [Ca²⁺] weisen Fluorid durch Fällung von Calciumfluorid [Ca²⁺] · [F⁻] · [F⁻] nach:



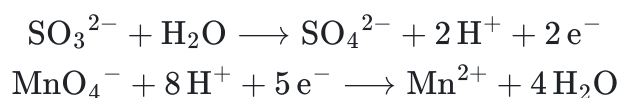
Die Neutralisation verhindert, dass Fluorid überwiegend als Fluorwasserstoff, F₂, vorliegt. Ammoniak N nimmt ein Proton auf und bildet dabei Ammonium [NH₄⁺]:



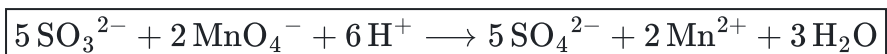
iv) Permanganat in saurer Lösung, gefolgt von Bariumnitrat

Permanganat [O⁻][Mn](=O)(=O)=O oxidiert Schwefel(IV) zu Schwefel(VI) und wird zu Mangan(II), [Mn²⁺], reduziert.

Bei einer Darstellung mit Sulfit lauten die Teilreaktionen:

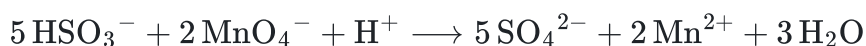


Multiplikation der ersten Gleichung mit fünf und der zweiten mit zwei ergibt:

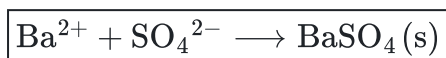


Hier steht O für Wasser, und Wasserstoffionen werden durch $[\text{H}^+]$ dargestellt.

In saurer Lösung liegt Schwefel(IV) hauptsächlich als gelöstes Schwefeldioxid $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ und Hydrogensulfit $\text{O}=\text{S}(\text{O})[\text{O}^-]$ und nicht als freies Sulfit vor. Eine gleichwertige Gleichung mit Hydrogensulfit lautet:



Die anschließende Fällung lautet:



Permanganat kann auch Bromid und Iodid oxidieren:

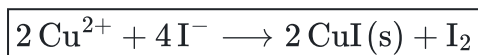


Für $\text{X} = \text{Br}$ oder I entstehen Brom BrBr beziehungsweise Iod II . Unter hinreichend stark sauren Bedingungen kann nach dieser Gleichung auch Chlorid zu Chlor ClCl oxidiert werden.

Das Verschwinden der Permanganatfarbe allein ist somit nicht spezifisch für Schwefel(IV). Die Bildung von Sulfat, nachgewiesen durch die anschließende Fällung mit Barium, liefert den entscheidenden zusätzlichen Beleg.

v) Kupfer(II)-nitrat

Kupfer(II)-Ionen $[\text{Cu}^{2+}]$ oxidieren Iodid zu Iod. Das reduzierte Kupfer fällt als weißes Kupfer(I)-iodid $[\text{Cu}^+] \cdot [\text{I}^-]$ aus:



Dies ist die hier maßgebliche charakteristische Nachweisreaktion für Iodid.

3.4 — Mögliche Verbindungen

Unter den Annahmen der Aufgabe zu den qualitativen Nachweisen gilt:

1. Der gelbliche Silberniederschlag weist auf Bromid und/oder Iodid hin. In einem gemischten Niederschlag kann auch Chlorid vorhanden sein.
2. Der negative Kupfer(II)-Nachweis schließt Iodid aus. Daher ist Bromid vorhanden.
3. Der negative Calciumnachweis schließt Fluorid aus.
4. Dass zunächst kein Bariumniederschlag entsteht, bedeutet, dass kein Sulfat vorhanden ist. Die Bildung von Bariumsulfat nach der Oxidation zeigt, dass das ursprüngliche Hydrolysat Schwefel(IV) enthält.

Da bei der Hydrolyse weder Oxidation noch Reduktion stattfand, hatte der Schwefel auch in der ursprünglichen Verbindung die Oxidationszahl +4.

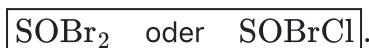
Die Zusammensetzung sei SO_aX_b , wobei X für einwertige Halogene steht. Mit der Oxidationszahl -2 für Sauerstoff und -1 für die Halogene gilt:

$$2a + b = 4.$$

Sowohl Sauerstoff als auch Halogen müssen vorhanden sein, also gilt $a \geq 1$ und $b \geq 1$. Die einzige ganzzahlige Lösung ist

$$a = 1, \quad b = 2.$$

Die Verbindung ist folglich ein Thionyldihalogenid. Da Brom vorkommen muss, Chlor vorkommen kann und Fluor sowie Iod ausgeschlossen sind, kommen folgende Verbindungen infrage:



Ihre Namen und SMILES sind Thionylbromid $\text{O}=\text{S}(\text{Br})\text{Br}$ und Thionylbromidchlorid $\text{O}=\text{S}(\text{Cl})\text{Br}$. Die Analyse bestimmt keine absolute Konfiguration am Schwefel im gemischten Halogenid.

3.5 — Quantitative Identifizierung

Die im Aliquot enthaltene Masse der ursprünglichen Substanz beträgt

$$m_{\text{Aliquot}} = 7.190 \text{ g} \left(\frac{25.00 \text{ cm}^3}{250.0 \text{ cm}^3} \right) = 0.7190 \text{ g}.$$

In der Aufgabe sind keine Atommassen angegeben. Mit üblichen gerundeten Atommassen in g mol^{-1} ,

$$\begin{aligned} M(\text{S}) &= 32.06, & M(\text{O}) &= 16.00, \\ M(\text{Cl}) &= 35.45, & M(\text{Br}) &= 79.90, & M(\text{Ag}) &= 107.87, \end{aligned}$$

ergibt sich

$$\begin{aligned} M(\text{AgCl}) &= 143.32 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{AgBr}) &= 187.77 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Bei **Thionylbromid** ergibt jedes Mol zwei Mol Silberbromid:

$$m_{\text{Niederschlag}} = \frac{0.7190 \text{ g}}{207.86 \text{ g mol}^{-1}} (2 \times 187.77 \text{ g mol}^{-1}) = 1.299 \text{ g}.$$

Bei **Thionylbromidchlorid** ergibt jedes Mol jeweils ein Mol Silberbromid und Silberchlorid:

$$m_{\text{Niederschlag}} = \frac{0.7190 \text{ g}}{163.41 \text{ g mol}^{-1}} (187.77 + 143.32) \text{ g mol}^{-1} = 1.457 \text{ g}.$$

Mögliche Verbindung	Berechnete Niederschlagsmasse
SOBr_2	1.299 g
SOBrCl	1.457 g
Experimenteller Wert	1.452 g

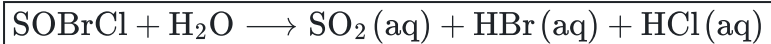
Der angegebene Wert weist eindeutig auf das gemischte Halogenid als gesuchte Antwort hin:



Dennoch weicht die dafür berechnete Masse um etwa 0.0048 g beziehungsweise 0.33% vom abgedruckten Wert ab. Die übliche Rundung der Atommassen erklärt diese Abweichung nicht.

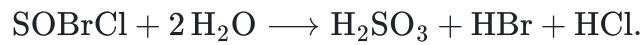
3.6 — Hydrolyse

Thionylbromidchlorid hydrolysiert zu Schwefeldioxid, Bromwasserstoff HBr und Chlorwasserstoff HCl :



Die Kennzeichnung als wässrige Spezies berücksichtigt die Angabe, dass sich alle Produkte lösen.

In der konventionellen Darstellung mit schwefliger Säure, $\text{O}=\text{S}(\text{O})\text{O}$, wird dieselbe Hydrolyse häufig wie folgt geschrieben:



Hier bezeichnet H_2SO_3 das wässrige Schwefel(IV)-System. Schwefel behält die Oxidationszahl +4, sodass bei der Hydrolyse keine Redoxänderung stattfindet.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Platinchemie und die katalytische Oxidation von Kohlenstoffmonoxid

Platin(IV)-oxid kommt in der Natur nicht vor, kann aber im Labor hergestellt werden. Festes Platin(IV)-oxid steht bei 1 atm ($= 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$) und 650 °C mit metallischem Platin und gasförmigem Sauerstoff im Gleichgewicht.

4.1 Dies legt nahe, dass auf der Erde bei der Entstehung der uns bekannten Mineralien folgende Bedingungen herrschten:

- [1] $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$, $t = 650 \text{ °C}$;
- [2] $p(\text{O}_2) < 1 \text{ atm}$, $t < 650 \text{ °C}$;
- [3] $p(\text{O}_2) > 1 \text{ atm}$, $t < 650 \text{ °C}$;
- [4] $p(\text{O}_2) < 1 \text{ atm}$, $t > 650 \text{ °C}$;
- [5] $p(\text{O}_2) > 1 \text{ atm}$, $t > 650 \text{ °C}$

Markieren Sie die wahrscheinlichste Alternative [1] – [5] auf dem Antwortblatt. Beachten Sie bitte, dass nur die Markierung einer einzigen Alternative gewertet wird.

4.2 Welche Werte haben ΔG und K_p für die Bildung von Platin(IV)-oxid bei einem Sauerstoffdruck von 1 atm und einer Temperatur von 650 °C?

Zur Herstellung von Platin(IV)-oxid wird eine Lösung, die Hexachloridoplatinat(IV)-Ionen enthält, mit Natriumcarbonat zum Sieden erhitzt. Dabei entsteht $\text{PtO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, das anschließend durch Filtrieren und Wärmebehandlung in Platin(IV)-oxid überführt wird. Im Folgenden nehmen wir $n = 4$ an.

$\text{PtO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Pt}(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ lässt sich in Säuren und starken Basen lösen.

4.3 Stellen Sie die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen für die Herstellung von Platin(IV)-oxid nach dem oben beschriebenen Verfahren auf.

4.4 Stellen Sie die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen für das Auflösen von $\text{PtO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ sowohl in Salzsäure als auch in Natronlauge auf.

Platin kommt in der Natur hauptsächlich als Metall vor (im Gemisch oder in Legierungen mit anderen Edelmetallen). Platin löst sich in Königswasser unter Bildung von Hexachloridoplatinat(IV)-Ionen. Königswasser ist ein Gemisch aus konzentrierter Salzsäure und

Salpetersäure im Verhältnis 3 : 1 sowie aus dem Nitrosylchlorid (NOCl) und dem atomaren Chlor, die beim Mischen entstehen. Letzteres gilt als die für das Auflösen wirksame Komponente.

Die Hexachloridoplatinat(IV)-Ionen können als Diammoniumhexachloridoplatinat(IV) gefällt werden; bei der thermischen Zersetzung dieser Verbindung entstehen fein pulverisiertes Platin und gasförmige Produkte.

4.5 Stellen Sie die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen für die Bildung von Königswasser und dessen Reaktion mit Platin auf.

4.6 Stellen Sie die ausgeglichene Reaktionsgleichung für die thermische Zersetzung von Diammoniumhexachloridoplatinat(IV) bei erhöhter Temperatur auf.

Aus Diammoniumhexachloridoplatinat(IV) lässt sich $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ herstellen, das in der cis-Form ($\Delta_f H^0 = -467.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^0 = -228.7 \text{ kJ mol}^{-1}$) und in der trans-Form ($\Delta_f H^0 = -480.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^0 = -222.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) vorkommt.

4.7 Das Auftreten der Isomere zeigt, dass $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ folgende Geometrie besitzt:

- [1] linear,
- [2] planar,
- [3] tetraedisch,
- [4] oktaedrisch.

Markieren Sie die richtige Alternative [1] – [4] auf dem Antwortblatt.

4.8 Ist die cis-Form oder die trans-Form thermodynamisch stabiler?

Platin wird in modernen Kraftfahrzeugen als Katalysator eingesetzt. Im Katalysator reagiert Kohlenstoffmonoxid ($\Delta_f H^0 = -110.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^0 = -137.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) mit Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid ($\Delta_f H^0 = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^0 = -394.4 \text{ kJ mol}^{-1}$).

4.9 Läuft die Reaktion bei 25 °C spontan ab?

- [1] ja oder
- [2] nein.

Ist die Reaktion:

- [3] endotherm oder
- [4] exotherm?

Berechnen Sie ΔS° für die Reaktion.

Stellen Sie fest, ob die Entropie des Reaktionssystems

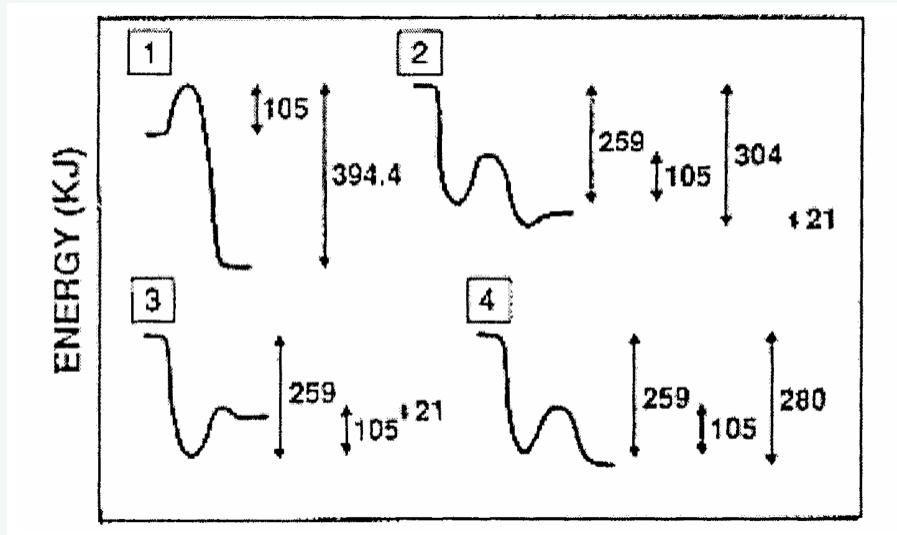
- [5] zunimmt oder
- [6] abnimmt.

4.10 Leiten Sie für diesen Fall einen Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante her.

Die katalytische Gesamtreaktion ist einfach, während der Reaktionsmechanismus in der homogenen Phase mit einer großen Zahl von Reaktionsschritten sehr kompliziert ist und sich der Verlauf wegen seines ausgeprägten Kettencharakters nur schwer kontrollieren lässt. Mit Platin als Katalysator sind die wesentlichen Reaktionsschritte: (i) Adsorption von CO und

Adsorption/Dissoziation von O_2 ($\Delta H = -259$ kJ pro mol $CO + O$), (ii) deren Aktivierung (105 kJ pro mol $CO + O$) und (iii) die Reaktion und die Desorption von CO_2 ($\Delta H = 21$ kJ pro mol CO_2).

Ein eindimensionales Energiediagramm für die platinkatalysierte Oxidation von Kohlenstoffmonoxid zu Kohlenstoffdioxid lässt sich wie folgt darstellen:



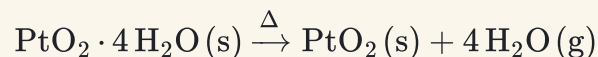
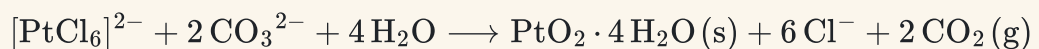
4.11 Markieren Sie die richtige Alternative [1] – [4] auf dem Antwortblatt.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

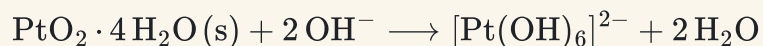
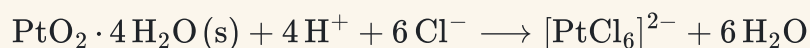
Antworten

Die Namen der chemischen Spezies und ihre SMILES sind in der Lösung zusammengestellt.

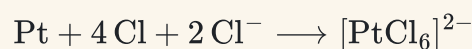
- **4.1:** [4], $p(O_2) < 1$ atm, $t > 650$ °C, gemäß der beabsichtigten qualitativen Argumentation zur Oxidstabilität.
- **4.2:** $\Delta_r G = 0$, $K_p = 1$, mit $p^\circ = 1$ atm.
- **4.3:**



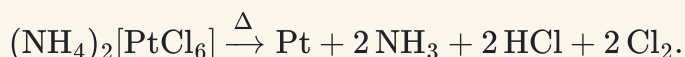
- **4.4:**



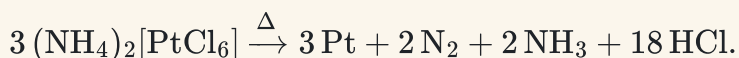
- **4.5:** In der in der Aufgabe vorgegebenen Beschreibung mit atomarem Chlor gilt:



- **4.6:** Eine formale primäre Zersetzung lautet



Berücksichtigt man die anschließende Reaktion zwischen Ammoniak und Chlor, erhält man die Nettogleichung unter Bildung von Stickstoff:



Da die gasförmigen Produkte nicht näher angegeben sind, ist die unten erläuterte Einschränkung erforderlich.

- **4.7:** **[2]**, genauer **quadratisch-planar**.
- **4.8:** **Cis**, da ihre Standardbildungs-Gibbs-Energie niedriger ist.
- **4.9:** **[1] ja; [4] exotherm; [6] die Entropie nimmt ab**. Für $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ gilt:

$$\Delta_r H^\circ = -283.0 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta_r G^\circ = -257.1 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta_r S^\circ = -86.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Für $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$ verdoppeln sich diese Werte.

- **4.10:** Für die Reaktion, bei der ein Mol Kohlenstoffdioxid entsteht, unter der Annahme temperaturunabhängiger Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie:

$$K_p(T) \simeq \exp\left(\frac{3.404 \times 10^4 \text{ K}}{T} - 10.45\right).$$

Somit nimmt K_p mit steigender Temperatur ab.

- **4.11:** **[2]**. Die relativen Energieniveaus betragen in der Reihenfolge des Reaktionsverlaufs 0, -259, -154, -304, -283 kJ mol⁻¹.

Lösung

Chemische Namen und SMILES

Die folgenden Bezeichnungen und SMILES erfassen die in den Antworten verwendeten Spezies. Koordinative Bindungen werden mit $\rightarrow$ geschrieben. Die Platin(IV)-Komplexe sind oktaedrisch; die quadratisch-planare Stereochemie der beiden Platin(II)-Isomere ist ausdrücklich angegeben.

Metallisches Platin und die Oxide sind ausgedehnte Festkörper; ihre Einträge stellen daher ein Atom oder die formale Zusammensetzung einer Formeleinheit dar, keine diskrete Molekülstruktur. SMILES geben auch weder die Spinzustände der Gasteilchen noch die Adsorptionsplätze auf dem Katalysator an.

Spezies und Name	SMILES
Pt, Platin	[Pt]
PtO ₂ , Platin(IV)-oxid, formale Zusammensetzung	[Pt+4].[O-2].[O-2]
PtO ₂ · 4 H ₂ O, hydratisiertes Platin(IV)-oxid, formale Zusammensetzung	[Pt+4].[O-2].[O-2].O.O.O.O
[PtCl ₆] ²⁻ , Hexachloridoplatinat(IV)-Ion	[Cl-]->[Pt+4](<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]
[Pt(OH) ₆] ²⁻ , Hexahydroxidoplatinat(IV)-Ion	[OH-]->[Pt+4](<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])<-[OH-]

Spezies und Name	SMILES
$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, Diammoniumhexachloridoplatinat(IV)	<chem>[NH4+] . [NH4+] . [Cl-] -> [Pt+4] (<-[Cl-]) (<-[Cl-]) (<-[Cl-]) (<-[Cl-])</chem>
cis- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, cis-Diammindichloridoplatin(II), Cisplatin	<chem>[NH3] -> [Pt@SP1+2] (<-[NH3]) (<-[Cl-]) <-[Cl-]</chem>
trans- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, trans-Diammindichloridoplatin(II), Transplatin	<chem>[NH3] -> [Pt@SP2+2] (<-[NH3]) (<-[Cl-]) <-[Cl-]</chem>
Na_2CO_3 , Natriumcarbonat	<chem>[Na+] . [Na+] . [O-] C(=O) [O-]</chem>
NaOH , Natriumhydroxid	<chem>[Na+] . [OH-]</chem>
CO_3^{2-} , Carbonat-Ion	<chem>[O-] C(=O) [O-]</chem>
H^+ , Wasserstoff-Ion	<chem>[H+]</chem>
Cl^- , Chlorid-Ion	<chem>[Cl-]</chem>
OH^- , Hydroxid-Ion	<chem>[OH-]</chem>
NH_4^+ , Ammonium-Ion	<chem>[NH4+]</chem>
NH_4Cl , Ammoniumchlorid	<chem>[NH4+] . [Cl-]</chem>
H_2O , Wasser	<chem>O</chem>
HCl , Chlorwasserstoff; in Wasser gelöst Salzsäure	<chem>Cl</chem>
HNO_3 , Salpetersäure	<chem>O[N+] (=O) [O-]</chem>
NOCl , Nitrosylchlorid	<chem>O=NC1</chem>
Cl , atomares Chlor	<chem>[Cl]</chem>
Cl_2 , molekulares Chlor	<chem>ClCl</chem>
NH_3 , Ammoniak	<chem>N</chem>
N_2 , Stickstoff	<chem>N#N</chem>
O_2 , Sauerstoff	<chem>O=O</chem>
O , atomarer Sauerstoff	<chem>[O]</chem>
CO , Kohlenstoffmonoxid	<chem>[C-]#[O+]</chem>
CO_2 , Kohlenstoffdioxid	<chem>O=C=O</chem>

4.1

Betrachten wir das Gleichgewicht



Eine Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks begünstigt die Zersetzung, bei der Sauerstoff entsteht. Unter der beabsichtigten Annahme, dass die Oxidbildung exotherm ist, begünstigt auch eine Temperaturerhöhung die Zersetzung.

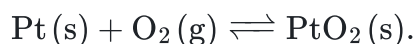
Die Kombination, die gediegenes Platin gegenüber seinem Oxid am eindeutigsten begünstigt, ist somit

$$p(\text{O}_2) < 1 \text{ atm}, \quad t > 650 \text{ }^\circ\text{C},$$

also [4].

4.2

Für die Bildung gilt:



Die Gibbs-Reaktionsenergie ist im Gleichgewicht null:

$$\boxed{\Delta_r G = 0}.$$

Die Aktivitäten reiner Feststoffe sind gleich eins. Definiert man eine dimensionslose Gleichgewichtskonstante mit $p^\circ = 1 \text{ atm}$, so gilt:

$$K_p = \frac{a(\text{PtO}_2)}{a(\text{Pt})[p(\text{O}_2)/p^\circ]} = \frac{p^\circ}{p(\text{O}_2)}.$$

Da der Sauerstoffdruck im Gleichgewicht 1 atm beträgt, gilt:

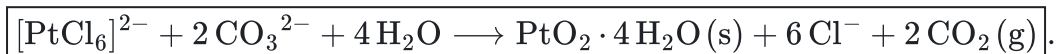
$$\boxed{K_p = 1}.$$

Mit dieser Konvention für den Standarddruck gilt außerdem $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p = 0$.

Verwendet man stattdessen einen nicht normierten, dimensionsbehafteten Druckquotienten, beträgt dessen Wert 1 atm^{-1} .

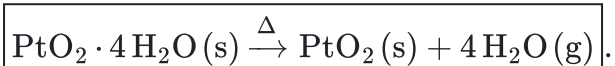
4.3

Carbonat wirkt als Base und ermöglicht die Fällung des wasserhaltigen Oxids unter Freisetzung von Kohlenstoffdioxid. Die Netto-Ionengleichung lautet



Beide Seiten haben die Ladung -6 , und die Bilanz stimmt für alle Atome. Natrium-Ionen sind Zuschauerionen. Platin verbleibt in der Oxidationsstufe $+IV$; es handelt sich daher nicht um eine Redoxreaktion.

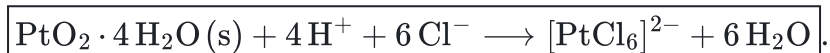
Nach der Filtration wird das Wasser durch Erhitzen entfernt:



4.4

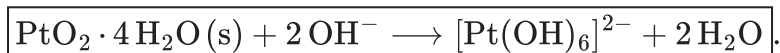
Das hydratisierte Oxid ist amphoter.

In Salzsäure wandeln Protonen die Oxid-/Hydroxidgruppen in Wasser um, und Chlorid koordiniert an das Platin:



Die Gesamtladung beträgt auf beiden Seiten -2 .

In Natronlauge ist das lösliche Produkt das Hexahydroxidoplatinat(IV)-Ion:



Auch hier haben beide Seiten die Ladung -2 . Platin verbleibt in beiden Reaktionen in der Oxidationsstufe $+IV$.

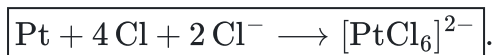
4.5

Gemäß der ausdrücklichen Beschreibung der Aufgabe mit atomarem Chlor ergibt das Mischen der Säuren



Stickstoff wird von $+V$ in Salpetersäure zu $+III$ in Nitrosylchlorid reduziert. Entsprechend werden zwei Chlorid-Ionen zu zwei neutralen Chloratomen oxidiert.

Platin reagiert anschließend gemäß

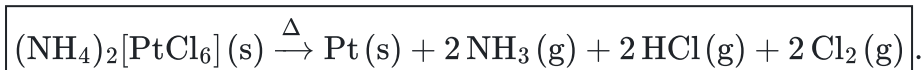


Platin gibt vier Elektronen ab und wird zu Platin(IV); vier Chloratome nehmen jeweils ein Elektron auf. Zwei weitere Chlorid-Ionen vervollständigen den sechsfach koordinierten, oktaedrischen Komplex.

Diese Gleichungen verwenden das in der Aufgabe angegebene Modell mit atomarem Chlor; sie belegen keinen detaillierten Auflösungsmechanismus.

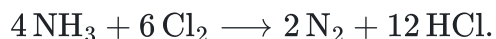
4.6

Eine ausgeglichene formale Zersetzung zu Platin, Ammoniak, Chlorwasserstoff und Chlor lautet

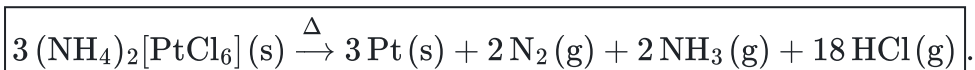


Hier wird Platin von $+IV$ auf null reduziert, und vier Chloridliganden werden zu zwei Chlormolekülen oxidiert. Die übrigen Atome ergeben Ammoniak und Chlorwasserstoff.

Ammoniak und Chlor können jedoch weiterreagieren. Eine Bilanz unter Bildung von Stickstoff lautet

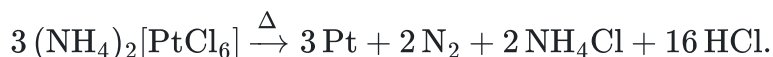


Addiert man diese Gleichung zum Dreifachen der obigen formalen Zersetzung, erhält man



Bei dieser Nettoreaktion werden vier Stickstoffatome von $-III$ auf null oxidiert und liefern damit die zwölf Elektronen, die zur Reduktion von drei Platin(IV)-Zentren benötigt werden.

Fasst man zwei Ammoniak- und zwei Chlorwasserstoffmoleküle als Ammoniumchlorid zusammen, erhält man die entsprechende Bilanz mit Formeleinheiten:



Bei erhöhter Temperatur kann das flüchtige Ammoniumchlorid durch seine Dissoziation in Ammoniak und Chlorwasserstoff dargestellt werden. Diese Gleichungen unterscheiden die primäre Zersetzung von der sekundären Gasphasenchemie; die Aufgabenstellung gibt die endgültige Gaszusammensetzung nicht an.

4.7

Um das Platin sind vier Liganden angeordnet. In einer tetraedrischen Anordnung sind alle Paare von Ligandenpositionen gleichwertig, sodass ein Komplex mit jeweils zwei Liganden jeder Art keine unterschiedlichen cis- und trans-Formen aufweisen kann.

Eine quadratisch-planare Anordnung ermöglicht:

- **Cisplatin:** Die beiden Chloridliganden sind benachbart, mit einem Cl–Pt–Cl-Winkel von ungefähr 90°; auch die Ammoniakliganden sind benachbart.
- **Transplatin:** Die Chloridliganden liegen einander gegenüber, mit einem Cl–Pt–Cl-Winkel von 180°; auch die Ammoniakliganden liegen einander gegenüber.

Alle vier Donoratome und das Platinatom liegen in einer Ebene. Die Antwort lautet daher **[2], planar**, genauer **quadratisch-planar**. Die stereochemischen SMILES sind in der Tabelle mit den Bezeichnungen angegeben.

4.8

Die thermodynamische Stabilität bei festgelegter Temperatur und festgelegtem Druck wird durch die Gibbs-Energie bestimmt. Für die Umwandlung von cis zu trans gilt:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_f G^\circ(\text{trans}) - \Delta_f G^\circ(\text{cis}) \\ &= -222.8 - (-228.7) \\ &= +5.9 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

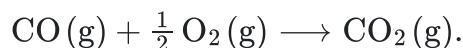
Die Umwandlung in die trans-Form ist unter den Standardbedingungen der angegebenen Daten somit ungünstig:

Die cis-Form ist thermodynamisch stabiler.

Obwohl die trans-Form die niedrigere Bildungsenthalpie besitzt, führt ihr Entropiebeitrag zu einer höheren Gibbs-Energie.

4.9

Wir verwenden die auf ein Mol Kohlenstoffmonoxid normierte Reaktion:



Die Standardbildungsenthalpie und die Standardbildungs-Gibbs-Energie von elementarem Sauerstoff in seinem Standardzustand sind null.

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= -393.5 - (-110.5) \\ &= \boxed{-283.0 \text{ kJ mol}^{-1}}, \\ \Delta_r G^\circ &= -394.4 - (-137.3) \\ &= \boxed{-257.1 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Da $\Delta_r G^\circ < 0$, läuft die Hinreaktion unter Standardbedingungen bei 25 °C spontan ab: **[1]**. Da $\Delta_r H^\circ < 0$, ist sie exotherm: **[4]**.

Mit

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

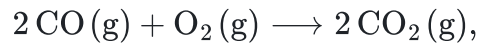
ergibt sich bei $T = 298.15 \text{ K}$:

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= \frac{-283.0 - (-257.1)}{298.15} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= \boxed{-86.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}.\end{aligned}$$

Die Entropie des Systems nimmt ab: **[6]**, im Einklang mit der Abnahme der Gasstoffmenge von 1.5 Mol auf 1 Mol.

Dies steht nicht im Widerspruch zum spontanen Ablauf: Die freigesetzte Wärme erhöht die Entropie der Umgebung stärker, als die Entropie des Systems abnimmt.

Für die Gleichung mit ganzzahligen Koeffizienten



lauten die entsprechenden Werte

$$\Delta_r H^\circ = -566.0 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta_r G^\circ = -514.2 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta_r S^\circ = -173.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

wobei sich „pro Mol“ nun auf ein Mol Reaktionsumsatz gemäß der angegebenen Gleichung bezieht.

4.10

Für die Reaktion mit einem Mol Kohlenstoffmonoxid gilt:

$$K_p = \frac{p(\text{CO}_2)/p^\circ}{[p(\text{CO})/p^\circ][p(\text{O}_2)/p^\circ]^{1/2}}.$$

Die exakte van-'t-Hoff-Beziehung lautet

$$\boxed{\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}}.$$

Wird $\Delta_r H^\circ$ als konstant behandelt, ergibt die Integration

$$\boxed{\ln \frac{K_p(T)}{K_p(T_0)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}.$$

Nimmt man sowohl die Reaktionsenthalpie als auch die Reaktionsentropie als temperaturunabhängig an, gilt gleichwertig:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}.$$

Mit $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ergibt sich

$$\ln K_p(T) = \frac{283000}{8.314 T} - \frac{86.869}{8.314},$$

also

$$\boxed{K_p(T) \simeq \exp \left(\frac{3.404 \times 10^4 \text{ K}}{T} - 10.45 \right)}.$$

Bei 298.15 K ergibt dies näherungsweise

$$K_p = 1.1 \times 10^{45}.$$

Da die Reaktion exotherm ist, gilt $d \ln K_p / dT < 0$: Eine Erhöhung der Temperatur verringert die Gleichgewichtskonstante.

Wird die Reaktion stattdessen als $2 \text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{CO}_2$ geschrieben, ist ihre Gleichgewichtskonstante das Quadrat der obigen:

$$K_{p,2}(T) \simeq \exp \left(\frac{6.808 \times 10^4 \text{ K}}{T} - 20.90 \right).$$

4.11

Wir wählen die gasförmigen Edukte und die freie Platinoberfläche als Energienullpunkt, bezogen auf ein Mol oxidiertes Kohlenstoffmonoxid.

1. Adsorption und Sauerstoffdissoziation senken die Energie um 259 kJ mol^{-1} :

$$E_{\text{adsorbierte Edukte}} = -259 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

2. Die Aktivierungsbarriere liegt 105 kJ mol^{-1} über diesen adsorbierten Edukten:

$$E_{\text{Übergangszustand}} = -259 + 105 = -154 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

3. Das gasförmige Endprodukt muss auf dem Energieniveau der in 4.9 berechneten Gesamtreaktionsenthalpie liegen:

$$E_{\text{gasförmiges Produkt}} = -283 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

4. Die Desorption erfordert 21 kJ mol^{-1} , sodass das adsorbierte Kohlenstoffdioxid energetisch unter dem gasförmigen Produkt liegt:

$$E_{\text{adsorbiertes Produkt}} = -283 - 21 = -304 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Das gesuchte Profil beginnt daher bei null, fällt auf -259 , steigt auf -154 , fällt auf -304 und steigt schließlich auf -283 kJ mol^{-1} .

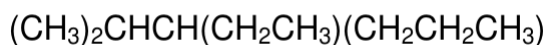
Dies ist **Diagramm [2]**. Der Katalysator eröffnet einen Reaktionsweg mit Oberflächenintermediaten, verändert jedoch weder die Gesamtreaktionsenthalpie noch die Gleichgewichtskonstante.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Multiple-Choice-Fragen zur organischen Chemie

Zu jeder Frage gibt es nur eine richtige Antwort

5.1 Wie lautet der korrekte systematische Name (IUPAC-Name) der unten dargestellten Verbindung?



1. 3-Isopropylhexan
2. 2-Methyl-3-propylpentan
3. Ethylisopropylpropylmethan
4. 3-Hexylpropan
5. 3-Ethyl-2-methylhexan

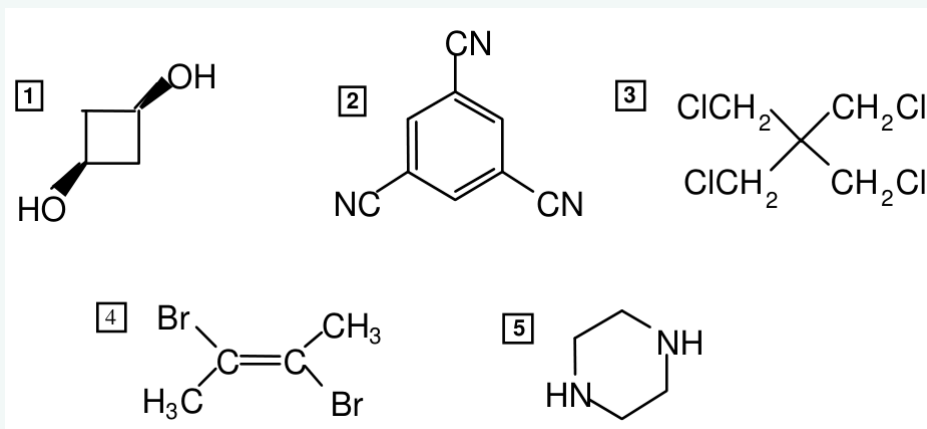
5.2 Wie viele Isomere, einschließlich Stereoisomeren, gibt es für C_5H_{10} , die ausschließlich gesättigte Kohlenstoffatome enthalten?

1. 4 Isomere
2. 5 Isomere
3. 6 Isomere

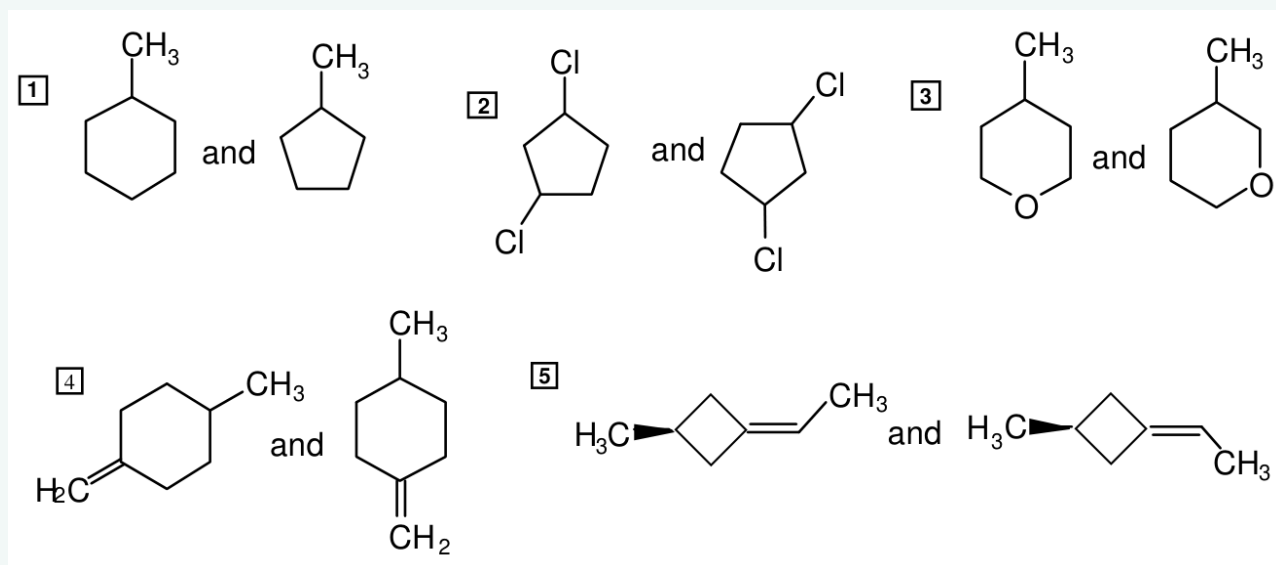
4. 7 Isomere

5. 8 Isomere

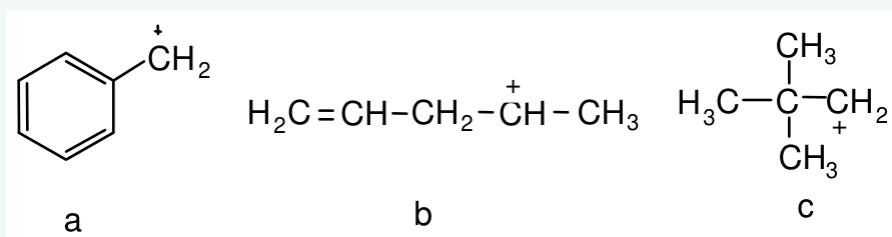
5.3 Welche der folgenden Verbindungen besitzt ein Dipolmoment, das sich deutlich von null unterscheidet?



5.4 Bei welcher der folgenden Möglichkeiten handelt es sich um ein Paar von Strukturisomeren?



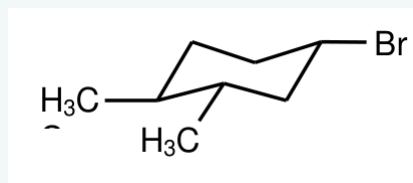
5.5 Welche der folgenden fünf Möglichkeiten gibt die richtige Reihenfolge der relativen Stabilitäten der unten dargestellten Kationen a, b und c in ihrer angegebenen Form an (das stabilste zuerst)?



1. $a > b > c$
2. $b > c > a$
3. $c > a > b$
4. $a > c > b$

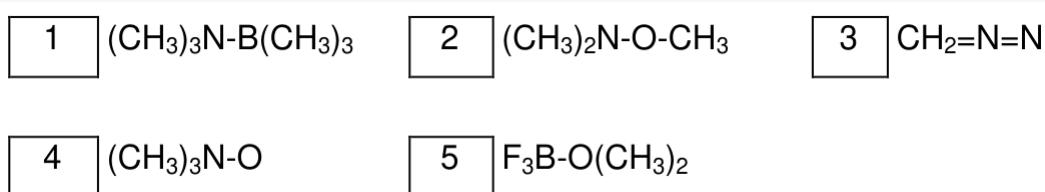
5. $b > a > c$

5.6 Wie lautet der korrekte stereochemische Deskriptor der unten gezeichneten optisch aktiven Verbindung?



1. $1R, 3R, 4R$
2. $1R, 3R, 4S$
3. $1R, 3S, 4R$
4. $1S, 3S, 4R$
5. $1S, 3S, 4S$

5.7 Alle unten gezeichneten Moleküle sind neutrale Verbindungen. Welches enthält **keine** positive und negative Formalladung?



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

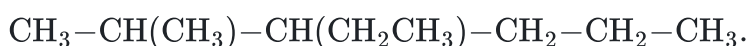
Antworten

- 5.1 — Option 5: 3-Ethyl-2-methylhexan, CC(C)C(CC)CCC.
- 5.2 — Option 4: 7 Isomere.
- 5.3 — Option 1: cis-Cyclobutan-1,3-diol, O[C@H]1C[C@@H](O)C1.
- 5.4 — Option 3: 4-Methyloxan, CC1CCOCC1, und 3-Methyloxan, CC1COCCC1.
- 5.5 — Option 1: $a > b > c$.
- 5.6 — Option 5: $(1S, 3S, 4S)$, unter Verwendung der in den Antwortmöglichkeiten vorausgesetzten Nummerierung.
- 5.7 — Option 2: N,N,O-Trimethylhydroxylamin, CN(C)OC.

Lösung

5.1 — Auswahl und Nummerierung der Stammkette

Die längste durchgehende Kohlenstoffkette enthält sechs Kohlenstoffatome. Unter den möglichen Ketten mit sechs Kohlenstoffatomen wird diejenige ausgewählt, die die größte Anzahl an Substituenten aufweist:



Diese Kette besitzt eine Methylgruppe und eine Ethylgruppe. Die Nummerierung vom näher gelegenen Ende aus ergibt die Lokanten 2, 3 anstelle von 4, 5.

Die Namen der Substituenten werden alphabetisch angeordnet, sodass Ethyl vor Methyl steht. Der Name lautet daher **3-Ethyl-2-methylhexan**, Option 5.

Die alternative Kette mit sechs Kohlenstoffatomen, die dem Namen „3-Isopropylhexan“ zugrunde liegt, besitzt nur einen Substituenten und ist nicht die korrekt gewählte Stammkette.

5.2 — Zählen der gesättigten Isomere

Der Ungesättigtheitsgrad beträgt

$$\text{DBE} = \frac{2(5) + 2 - 10}{2} = 1.$$

Da alle Kohlenstoffatome gesättigt sein müssen, muss dieser Ungesättigtheitsgrad einem Ring und nicht einer Doppelbindung entsprechen. Die Verbindungen sind somit monocyclische Cycloalkane.

Die Möglichkeiten sind:

Isomer	SMILES
Cyclopentan	<chem>C1CCCC1</chem>
Methylcyclobutan	<chem>CC1CCC1</chem>
Ethylcyclopropan	<chem>CCC1CC1</chem>
1,1-Dimethylcyclopropan	<chem>CC1(C)CC1</chem>
cis-(1R,2S)-1,2-Dimethylcyclopropan	<chem>C[C@H]1[C@@H](C)C1</chem>
trans-(1R,2R)-1,2-Dimethylcyclopropan	<chem>C[C@H]1[C@H](C)C1</chem>
trans-(1S,2S)-1,2-Dimethylcyclopropan	<chem>C[C@@H]1[C@@H](C)C1</chem>

Die cis-1,2-Dimethylverbindung ist eine meso-Verbindung: Ihr Spiegelbild lässt sich mit ihr zur Deckung bringen. Die trans-Verbindung liegt in Form zweier verschiedener Enantiomere vor.

Folglich gilt

$$N = 4 + 1 + 2 = \boxed{7}.$$

Konformationen, die durch gewöhnliche Ringbewegungen ineinander übergehen, werden nicht gesondert gezählt. Die Antwort ist Option 4.

5.3 — Molekulare Dipolmomente

In Option 1 sind beide Hydroxygruppen mit ausgefüllten Keilen dargestellt, liegen also auf derselben Seite des Rings. Das Molekül ist **cis-Cyclobutan-1,3-diol**.

Die senkrecht zum Ring gerichteten Komponenten der beiden Hydroxygruppen-Dipole verstärken sich gegenseitig. Sie erzeugen daher ein beträchtliches resultierendes Dipolmoment.

Die anderen Antwortmöglichkeiten veranschaulichen die Aufhebung von Dipolmomenten in symmetrischen molekularen Anordnungen:

Option	Verbindung und SMILES	Symmetrieargument
2	Benzol-1,3,5-tricarbonitril, <chem>N#Cc1cc(C#N)cc(C#N)c1</chem>	Die drei gleichwertigen Nitrilgruppen-Dipole sind in Winkeln von 120° zueinander angeordnet und heben sich

Option	Verbindung und SMILES	Symmetrieargument
		auf.
3	Tetrakis(chlormethyl)methan, <chem>C1CC(CCl)(CCl)CC1</chem>	Eine symmetrische Anordnung der vier gleichwertigen Arme ermöglicht die Aufhebung ihrer Dipolmomente.
4	(E)-2,3-Dibrombut-2-en, <chem>C/C(Br)=C(Br)/C</chem>	Die trans-Anordnung führt zu entgegengesetzten Bindungsdipolen und einem zentrosymmetrischen Molekülgerüst.
5	Piperazin, <chem>N1CCNCC1</chem>	Seine symmetrische Sesselkonformation weist einander entgegengerichtete Amingruppen und ein Inversionszentrum auf.

Die beabsichtigte Antwort ist somit **Option 1**. Die für die Verbindungen 3 und 5 verwendeten Konformationen werden durch ihre SMILES nicht festgelegt.

5.4 — Konstitutionsisomerie

Struktur- oder Konstitutionsisomere haben dieselbe Summenformel, unterscheiden sich jedoch in der Verknüpfung ihrer Atome.

In Option **3** besitzen beide Verbindungen die Summenformel $C_6H_{12}O$. Bei der Nummerierung des sechsgliedrigen Heterocyclus, beginnend mit Sauerstoff als Position 1, gilt:

- Die linke Struktur trägt ihre Methylgruppe an Position 4: **4-Methyloxan**, CC1CCOCC1.
- Die rechte Struktur trägt ihre Methylgruppe an Position 3: **3-Methyloxan**, CC1COCC1.

Die Verlagerung der Methylgruppe von Position 4 an Position 3 verändert die Verknüpfung der Atome. Es handelt sich daher um Konstitutionsisomere.

Die beiden Verbindungen in Option 1 haben unterschiedliche Summenformeln. In den Optionen 2, 4 und 5 bleibt die Verknüpfung der Atome innerhalb jedes Paares gleich. Die Antwort ist **Option 3**.

5.5 — Stabilität von Carbokationen

Die drei Kationen sind:

Kation	Bezeichnung und SMILES	Wichtigster Stabilisierungsbeitrag
<i>a</i>	Benzylkation, <chem>[CH2+]c1ccccc1</chem>	Mesomere Delokalisierung in den aromatischen Ring
<i>b</i>	Pent-4-en-2-yl-Kation, <chem>C=CC[CH+]C</chem>	Ein sekundäres Carbokation, das durch benachbarte Alkylgruppen stabilisiert wird
<i>c</i>	Neopentylkation, <chem>CC(C)(C)[CH2+]</chem>	Ein primäres Carbokation ohne benachbarte Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen für die gewöhnliche C–H-Hyperkonjugation

Das Benzylkation ist am stabilsten, weil sein unbesetztes *p*-Orbital mit dem aromatischen Ring konjugiert ist, wodurch die positive Ladung über mehrere Atome verteilt wird.

Kation *b* ist **homoallylisch**, nicht allylisch: Eine gesättigte Methylengruppe trennt die Doppelbindung vom positiv geladenen Kohlenstoffatom. Ihm fehlt daher die gewöhnliche allylische Mesomeriestabilisierung, doch aufgrund seines sekundären Substitutionsgrades ist es dennoch stabiler als *c*.

Die Formulierung „in ihrer angegebenen Form“ schließt eine Stabilisierung durch Umlagerung eines Kations in eine andere Struktur aus. Daher gilt

$$a > b > c,$$

was Option **1** entspricht.

5.6 — Absolute Konfiguration

Es wird die in den Antwortmöglichkeiten vorausgesetzte Nummerierung verwendet: Das bromtragende Kohlenstoffatom ist C1; entlang der unteren Kante des Sessels folgen C2, das methyltragende C3 und das methyltragende C4.

Alle drei eingezeichneten Substituenten stehen **äquatorial**. Brom an C1 und Methyl an C3 liegen auf derselben Seite; Methyl an C4 liegt auf der gegenüberliegenden Seite.

Die Cahn–Ingold–Prelog-Prioritäten lauten:

Zentrum	Prioritäten, von der höchsten zur niedrigsten	Konfiguration
C1	Br > Ringweg über C2 > Ringweg über C6 > H	<i>S</i>
C3	Ringweg über C4 > Ringweg über C2 > Methyl > H	<i>S</i>
C4	Ringweg über C3 > Ringweg über C5 > Methyl > H	<i>S</i>

An C1 sind die beiden Ringwege zunächst gleichrangig. Der Weg über C2 erreicht das methylsubstituierte C3 zuerst und hat daher Vorrang vor dem Weg über C6.

An C3 ist das benachbarte C4 an zwei weitere Kohlenstoffatome und ein Wasserstoffatom gebunden, während C2 an ein weiteres Kohlenstoffatom und zwei Wasserstoffatome gebunden ist. Somit hat der Weg über C4 die höhere Priorität. Der entsprechende Vergleich an C4 ergibt einen Vorrang des Weges über C3.

Um die räumliche Zuordnung ausdrücklich zu verdeutlichen, weist ein äquivalentes ebenes Sechseck, das mit C1 rechts im Uhrzeigersinn nummeriert ist, Folgendes auf:

- eine gestrichelte Bindung zu Brom an C1;
- eine gestrichelte Bindung zu Methyl an C3;
- eine Bindung zu Methyl als ausgefüllten Keil an C4.

An C1 und C3 verläuft die projizierte Prioritätsfolge im Uhrzeigersinn, doch das Wasserstoffatom zeigt zum Betrachter, sodass die Zuordnung zu *S* umgekehrt wird. An C4 zeigt das Wasserstoffatom vom Betrachter weg, und die Folge verläuft gegen den Uhrzeigersinn, was ebenfalls *S* ergibt.

Daher ergibt sich

$$(1S, 3S, 4S),$$

Option **5**.

Mit der für den systematischen Namen verwendeten Nummerierung mit den niedrigsten Lokanten ist das Molekül **(1S,2S,4S)-4-Brom-1,2-dimethylcyclohexan**, Br[C@@H]1C[C@H](C)[C@@H](C)CC1. Diese SMILES-Zeichenfolge legt die Konfiguration fest; die Zeichnung legt zusätzlich die Sesselkonformation fest, in der alle drei Substituenten äquatorial stehen.

5.7 — Formalladungen

Für ein Atom gilt

$$FC = V - N_{\text{nonbonding}} - \frac{N_{\text{bonding}}}{2},$$

wobei V die Anzahl der Valenzelektronen des neutralen Atoms ist.

In **N,N,O-Trimethylhydroxylamin**, CN(C)OC , besitzt Stickstoff drei Einfachbindungen und ein freies Elektronenpaar, während Sauerstoff zwei Einfachbindungen und zwei freie Elektronenpaare besitzt:

$$FC(\text{N}) = 5 - 2 - 3 = 0, \quad FC(\text{O}) = 6 - 4 - 2 = 0.$$

Keines der beiden Atome trägt eine Formalladung.

Zum Vergleich ergibt die Zuordnung der Formalladungen für alle fünf Strukturen:

Option	Verbindung und SMILES mit expliziten Ladungen	Formalladungen
1	Trimethylamin-Trimethylboran-Addukt, $\text{C}[\text{N}^+](\text{C})(\text{C})[\text{B}^-](\text{C})(\text{C})\text{C}$	Stickstoff +1, Bor -1
2	N,N,O-Trimethylhydroxylamin, CN(C)OC	Alle Atome ungeladen
3	Diazomethan, $\text{C}=[\text{N}^+]=[\text{N}^-]$	Zentraler Stickstoff +1, endständiger Stickstoff -1
4	Trimethylamin-N-oxid, $\text{C}[\text{N}^+](\text{C})(\text{C})[\text{O}^-]$	Stickstoff +1, Sauerstoff -1
5	Bortrifluorid-Dimethylether-Addukt, $\text{F}[\text{B}^-](\text{F})(\text{F})[\text{O}^+](\text{C})\text{C}$	Bor -1, Sauerstoff +1

In den Addukten 1 und 5 wird das freie Elektronenpaar des Stickstoffs beziehungsweise Sauerstoffs dem Bor zur Bindung zur Verfügung gestellt. Wird diese Donor-Akzeptor-Bindung als die eingezeichnete Einfachbindung dargestellt, hat das vierfach koordinierte Bor die Formalladung -1; das Donoratom hat die Formalladung +1.

Somit ist **Option 2** die einzige Struktur ohne getrennte Formalladungen.

Die Ergebnisse wurden mit den von den Veranstaltern veröffentlichten offiziellen Ergebnissen abgeglichen.

Aufgabe 6: Struktur einer optisch aktiven Verbindung C₁₂H₁₆O

Eine optisch aktive Verbindung **A** (C₁₂H₁₆O) zeigt unter anderem eine starke IR-Absorption bei 3000 – 3500 cm⁻¹ und zwei mittelstarke Signale bei 1580 und 1500 cm⁻¹. Die Verbindung reagiert nicht mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (2,4-D). Bei der Behandlung mit I₂/NaOH wird **A** oxidiert und zeigt eine positive Iodoformreaktion.

Die Ozonolyse von **A** (1. O₃; 2. Zn, H⁺) ergibt **B** (C₉H₁₀O) und **C** (C₃H₆O₂). Sowohl **B** als auch **C** bilden bei der Behandlung mit 2,4-D einen Niederschlag, und nur **C** reagiert positiv mit Tollens-Reagenz. Die Nitrierung von **B** (HNO₃/H₂SO₄) kann zwei Mononitroverbindungen **D** und **E** ergeben, in der Praxis entsteht jedoch nur **D**.

Das Ansäuern und anschließende Erhitzen des bei der Tollens-Reaktion von **C** gebildeten Produkts ergibt die Verbindung **F** (C₆H₈O₄). Die Verbindung zeigt im IR-Spektrum keine Absorption oberhalb von 3100 cm⁻¹.

6.1 Zeichnen Sie anhand der obigen Angaben die Strukturformel(n) der Verbindungen **A – F** und geben Sie das gesamte Reaktionsschema einschließlich des (2,4-D) und der Produkte der Tollens- und Iodoformreaktionen an.

6.2 Zeichnen Sie **C** in R-Konfiguration. Überführen Sie diese Darstellung in eine Fischer-Projektionsformel und geben Sie an, ob es sich um eine D- oder L-Konfiguration handelt.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 6.1.** Die Konstitutionsstrukturen sind:

Verbindung	Name und Strukturbeschreibung	SMILES
A	4-(4-Methylphenyl)pent-3-en-2-ol; $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, mit den Ringsubstituenten in para-Stellung	<chem>CC(O)C=C(C)c1ccc(C)cc1</chem>
B	4-Methylacetophenon oder 1-(4-Methylphenyl)ethan-1-on	<chem>CC(=O)c1ccc(C)cc1</chem>
C	2-Hydroxypropanal, üblicherweise Lactaldehyd genannt	<chem>CC(O)C=O</chem>
D	1-(4-Methyl-3-nitrophenyl)ethan-1-on; das beobachtete Nitrierungsprodukt	<chem>CC(=O)c1cc([N+](=O)[O-])c(C)cc1</chem>
E	1-(4-Methyl-2-nitrophenyl)ethan-1-on; das alternative Nitrierungsprodukt	<chem>CC(=O)c1c([N+](=O)[O-])cc(C)cc1</chem>
F	Lactid oder 3,6-Dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion; ein cyclischer Diester	<chem>CC1OC(=O)C(C)OC1=O</chem>

Die absolute Konfiguration und die Alkengeometrie von **A** sind nicht angegeben. In der Tabelle bleibt die Stereochemie daher unzugeordnet; konkrete stereochemische Möglichkeiten werden weiter unten besprochen.

Die gefragten Reaktionsprodukte sind:

Reaktion	Produktname	SMILES
B mit 2,4-D	4-Methylacetophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon	<chem>CC(=NNc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-])c1ccc(C)cc1</chem>
C mit 2,4-D	Lactaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon	<chem>CC(O)C=NNc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]</chem>
Tollens-Oxidation von C	Lactat oder 2-Hydroxypropanoat	<chem>CC(O)C(=O)[O-]</chem>
Ansäuern von Lactat	Milchsäure oder 2-Hydroxypropansäure	<chem>CC(O)C(=O)O</chem>
Iodoformreaktion von A	Natrium-3-(4-methylphenyl)but-2-enoat	<chem>[Na+].[O-]C(=O)C=C(C)c1ccc(C)cc1</chem>
Iodoform-Niederschlag	Triiodmethan oder Iodoform	<chem>IC(I)I</chem>

- **6.2.** Das gefragte Enantiomer ist **(2R)-2-Hydroxypropanal**, $C[C@H](O)C=O$. In seiner Fischer-Projektion steht CHO oben, CH₃ unten, OH rechts und H links. Es handelt sich um **D-Lactaldehyd**.

Lösung

6.1

Identifizierung der funktionellen Gruppen und der Ozonolysefragmente.

Der Ungesättigtheitsgrad von **A** beträgt

$$DBE = \frac{2(12) + 2 - 16}{2} = 5.$$

Die Absorptionen bei 1580 und 1500 cm⁻¹ weisen auf einen aromatischen Ring hin, auf den vier Ungesättigtheitsgrade entfallen. Der verbleibende Ungesättigtheitsgrad entspricht der durch Ozonolyse gespaltenen Alken-Doppelbindung.

Die starke Absorption bei 3000–3500 cm⁻¹ weist auf eine Alkoholgruppe hin. Die negative 2,4-D-Probe steht im Einklang mit dem Fehlen einer Aldehyd- oder Ketongruppe. Die Oxidation mit anschließender positiver Iodoformreaktion weist eine sekundäre Alkoholeinheit mit einer Methylgruppe am hydroxylgruppentragenden Kohlenstoffatom nach:



Beide Ozonolyseprodukte enthalten eine Carbonylgruppe, wie ihre positiven 2,4-D-Proben zeigen. **B**, das Tollens-Reagenz nicht reduziert, ist ein Keton. Sein einziges Sauerstoffatom ist daher sein Carbonylsauerstoff, sodass die ursprüngliche Alkoholgruppe in **C** enthalten sein muss.

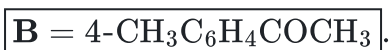
Mit nur drei Kohlenstoffatomen muss **C** sowohl die erhalten gebliebene $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ -Einheit als auch ein Carbonylkohlenstoffatom enthalten. Folglich gilt



wobei es sich um Lactaldehyd handelt, der die beobachtete Tollens-Reaktion zeigt.

Identifizierung von **B** und seinen Nitrierungsprodukten.

Das aromatische Keton **B** hat die Formel C₉H₁₀O. Das Auftreten von nur zwei verschiedenen aromatischen Mononitrierungsprodukten weist auf einen para-disubstituierten Ring mit unterschiedlichen Substituenten hin. Daher ist **B** 4-Methylacetophenon:

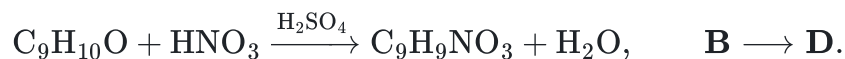


Das Ringkohlenstoffatom, das die Acetylgruppe trägt, erhält die Positionsnummer 1; die Methylgruppe befindet sich an Position 4. Die verbleibenden Positionen bilden zwei äquivalente Paare:

- Die Positionen 3 und 5 liegen **meta zur Acetylgruppe und ortho zur Methylgruppe**.
- Die Positionen 2 und 6 liegen **ortho zur Acetylgruppe und meta zur Methylgruppe**.

Die Acetylgruppe dirigiert die elektrophile Substitution in die meta-Stellung, während die Methylgruppe in die ortho-/para-Stellung dirigiert. Beide begünstigen daher die Positionen 3 und 5, wodurch **D**, 1-(4-Methyl-3-nitrophenyl)ethan-1-on, entsteht. Eine Substitution an Position 2 oder 6 würde **E** ergeben.

Die ausgeglichene Nitrierungsgleichung lautet



Rekonstruktion von A.

Man kehrt die Ozonolyse um, indem man die Carbonylkohlenstoffatome von **B** und **C** durch eine Doppelbindung miteinander verbindet und ihre Carbonylsauerstoffatome entfernt. Dies ergibt

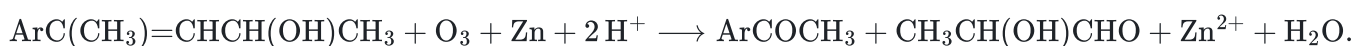


Das die Alkoholgruppe tragende Kohlenstoffatom ist stereogen. Seine beiden möglichen Konfigurationen werden folgendermaßen dargestellt:

- **(2R)-4-(4-Methylphenyl)pent-3-en-2-ol:** C[C@H](O)C=C(C)C1CCC(C)CC1
- **(2S)-4-(4-Methylphenyl)pent-3-en-2-ol:** C[C@@H](O)C=C(C)C1CCC(C)CC1

Die Angaben legen weder eine der beiden absoluten Konfigurationen noch eine der beiden Alkengeometrien fest.

In den folgenden Reaktionsgleichungen bezeichnet Ar die **4-Methylphenylgruppe**, $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$. Eine ausgeglichene Nettogleichung für die Ozonolyse mit reduktiver Aufarbeitung lautet

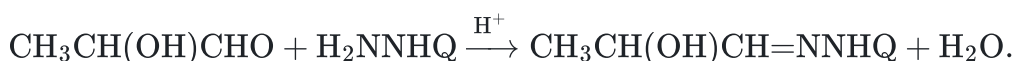
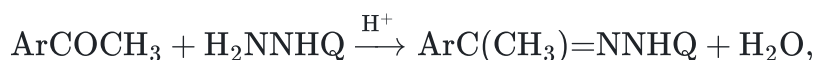


Die beiden organischen Produkte sind somit **B** beziehungsweise **C**.

Die 2,4-D-Reaktionen.

Das Reagenz ist **2,4-Dinitrophenylhydrazin**, NNc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-].

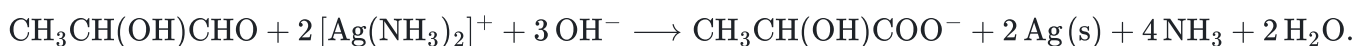
Mit *Q* wird seine **2,4-Dinitrophenylgruppe**, $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$, bezeichnet, sodass das Reagenz als H_2NNHQ geschrieben wird. Die Carbonylverbindungen gehen eine säurekatalysierte Kondensation ein:



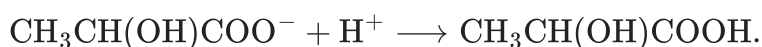
Dabei entstehen die beiden als Niederschlag ausfallenden Hydrazone, die unter Antworten aufgeführt sind. Ihre Iminegeometrien werden durch die Aufgabenstellung nicht festgelegt. **A** besitzt keine Carbonylgruppe und geht daher diese Kondensation nicht ein.

Tollens-Oxidation und Bildung von F.

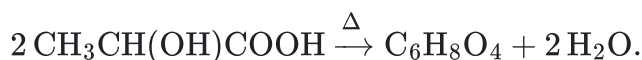
Tollens-Reagenz oxidiert die Aldehydgruppe von **C** zur Carboxylatgruppe, wobei Silber abgeschieden wird:



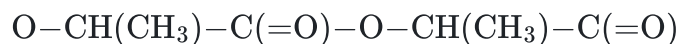
Das organische Produkt ist **Lactat**. Ansäuern ergibt **Milchsäure**:



Zwei Milchsäuremoleküle gehen anschließend beim Erhitzen eine zweifache Veresterung ein:



Das Produkt ist **F**, Lactid. Um es zu zeichnen, bildet man einen sechsgliedrigen Ring mit der Abfolge

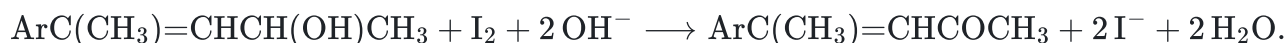


und verbindet das letzte Carbonylkohlenstoffatom wieder mit dem ersten Sauerstoffatom.

Dieser cyclische Diester besitzt zwei Carbonylgruppen und einen Ring, was mit seinen drei Ungesättigtheitsgraden übereinstimmt. Beide Alkoholgruppen und beide Carbonsäuregruppen wurden umgesetzt, was das Fehlen einer O–H-Absorption oberhalb von 3100 cm^{-1} erklärt. Die Aufgabenstellung legt seine absolute Stereochemie nicht fest.

Die Iodoformreaktion von A.

Zunächst wird der sekundäre Alkohol zu **4-(4-Methylphenyl)pent-3-en-2-on**,
CC(=O)C=C(C)c1ccc(C)cc1, oxidiert:



Das entstehende Methylketon geht die Haloformreaktion ein:



Die Gesamtgleichung in Natronlauge lautet daher



Der gelbe Niederschlag ist **Iodoform**; das andere organische Produkt ist **Natrium-3-(4-methylphenyl)but-2-enoat**.

Die in diesen Gleichungen auftretenden kleinen Nebenprodukte sind Wasser O , das Zink(II)-Ion $[\text{Zn}^{+2}]$, Silber $[\text{Ag}]$, Ammoniak N , Iodid $[\text{I}^-]$ und Natriumiodid $[\text{Na}^+] \cdot [\text{I}^-]$.

6.2

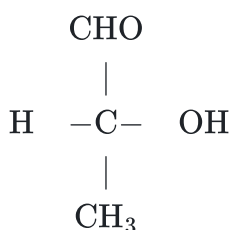
Für Lactaldehyd lauten die CIP-Prioritäten am stereogenen Kohlenstoffatom



Sauerstoff hat die höchste Priorität. Beim Vergleich der beiden Kohlenstoffsubstituenten wird das Aldehydkohlenstoffatom so behandelt, als sei es an O , O , H gebunden, während das Methylkohlenstoffatom an H , H , H gebunden ist. Daher hat die Aldehydgruppe Vorrang vor der Methylgruppe.

Um **R-Lactaldehyd** darzustellen, richtet man die Bindung zum Wasserstoff vom Betrachter weg. Entlang dieser Richtung betrachtet, ordnet man OH auf der 12-Uhr-Position, CHO auf der 4-Uhr-Position und CH_3 auf der 8-Uhr-Position an. Die Reihenfolge $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ verläuft im Uhrzeigersinn.

Seine Fischer-Projektion lautet



Die horizontalen Bindungen zeigen zum Betrachter hin; die vertikalen Bindungen zeigen von ihm weg. Die projizierte Reihenfolge $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ verläuft gegen den Uhrzeigersinn, aber der Wasserstoff zeigt zum Betrachter hin, sodass die Umkehrung **R** ergibt.

Mit der Aldehydgruppe oben und der Hydroxygruppe rechts handelt es sich um die **D-Konfiguration**:

(R)-Lactaldehyd ist D-Lactaldehyd

mit dem stereochemischen SMILES C[C@@H](O)C=O.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 7: Expansion eines idealen Gases und ein Kältekreisprozess

7.1 Wenn sich ein ideales, einatomiges Gas reversibel von einem Volumen V_1 auf ein Volumen V_2 ausdehnt, wird von der Umgebung am System die Arbeit

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

verrichtet. In dieser Gleichung ist w die Arbeit und p der Druck des Gases.

Bestimmen Sie die verrichtete Arbeit, wenn sich ein Mol eines idealen Gases bei der Temperatur $T = 300.0 \text{ K}$ isotherm von $V_1 = 1.00 \text{ dm}^3$ auf $V_2 = 20.0 \text{ dm}^3$ ausdehnt.

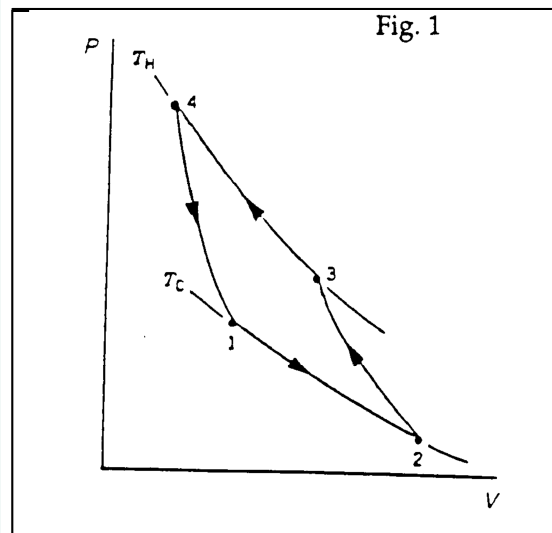
Gegeben: Die Gaskonstante $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

7.2 Bestimmen Sie, wie viel Wärme dem Gas während des unter 7.1 beschriebenen Vorgangs zugeführt werden muss.

7.3 Bei einer adiabatischen Expansion verrichtet das Gas weniger Arbeit als bei einer isothermen Expansion. Liegt dies daran, dass die adiabatische Expansion durch eine der folgenden Eigenschaften gekennzeichnet ist (kreuzen Sie das Kästchen an, das Sie für am wichtigsten halten)?

1	Das Volumen des Gases ist konstant
2	Die Expansion ist immer irreversibel
3	Dem Gas wird keine Wärme zugeführt

7.4 Der in Abbildung 1 schematisch dargestellte Kreisprozess zeigt die vier Schritte in einer Kälteanlage mit einem idealen Gas als Arbeitsmedium. Identifizieren Sie die isothermen und adiabatischen Schritte des Prozesses. Dabei stehen T_H und T_C für die hohe bzw. niedrige Temperatur. Geben Sie für jeden Schritt an, ob er adiabatisch oder isotherm ist.



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **7.1:** $w = -7.47 \text{ kJ}$, gemäß der angegebenen Vorzeichenkonvention für die am Gas verrichtete Arbeit.
- **7.2:** $q = +7.47 \text{ kJ}$; diese Wärme muss dem Gas zugeführt werden.
- **7.3:** Kreuzen Sie **Kästchen 3** an: „**Dem Gas wird keine Wärme zugeführt.**“
- **7.4:** $1 \rightarrow 2$: isotherme Expansion bei T_C ; $2 \rightarrow 3$: adiabatische Kompression; $3 \rightarrow 4$: isotherme Kompression bei T_H ; $4 \rightarrow 1$: adiabatische Expansion.

Lösung

7.1

Für ein ideales Gas gilt

$$pV = nRT.$$

Da die Expansion isotherm verläuft, ist T konstant, sodass

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right).$$

Einsetzen der gegebenen Größen ergibt

$$\begin{aligned} w &= -(1 \text{ mol})(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(300.0 \text{ K}) \ln \left(\frac{20.0 \text{ dm}^3}{1.00 \text{ dm}^3} \right) \\ &= -7471.96 \text{ J} \\ &= \boxed{-7.47 \text{ kJ}}. \end{aligned}$$

Das Volumenverhältnis ist dimensionslos. Das negative Vorzeichen bedeutet, dass das Gas Arbeit an seiner Umgebung verrichtet: Die vom Gas abgegebene Arbeit beträgt 7.47 kJ.

7.2

Wird die Arbeit als die **am** Gas verrichtete Arbeit definiert, lautet der erste Hauptsatz

$$\Delta U = q + w.$$

Für ein einatomiges ideales Gas gilt

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T.$$

Die Temperatur bleibt konstant, also ist $\Delta U = 0$. Daher gilt

$$q = -w = \boxed{+7.47 \text{ kJ}}.$$

Dem Gas müssen somit 7.47 kJ Wärme zugeführt werden, um die als Arbeit an die Umgebung übertragene Energie zu ersetzen.

7.3

Die richtige Wahl ist **3: Dem Gas wird keine Wärme zugeführt.**

Bei einem adiabatischen Prozess gilt $q = 0$. Während der Expansion verrichtet das Gas Arbeit, sodass seine innere Energie abnimmt:

$$\Delta U = w < 0.$$

Folglich sinkt seine Temperatur. Vergleicht man reversible Expansionen vom gleichen Anfangszustand bis zum gleichen Endvolumen, so hat das adiabatisch expandierende Gas bei jedem dazwischenliegenden Volumen daher einen niedrigeren Druck als das isotherm expandierende Gas.

Für ein einatomiges ideales Gas gilt $\gamma = C_p/C_V = 5/3$. Somit gilt für $V > V_1$:

$$p_{\text{ad}} = p_1 \left(\frac{V_1}{V} \right)^{5/3} < p_1 \left(\frac{V_1}{V} \right) = p_{\text{iso}}.$$

Die Fläche unter der Druck-Volumen-Kurve, $\int p dV$, ist folglich bei der adiabatischen Expansion kleiner, sodass das Gas weniger Arbeit abgibt.

Option 1 ist falsch, weil das Volumen während der Expansion zunimmt. Option 2 ist falsch, weil eine adiabatische Expansion reversibel verlaufen kann.

7.4

Die untere Kurve durch die Zustände 1 und 2 ist die Isotherme bei T_C ; die obere Kurve durch die Zustände 3 und 4 ist die Isotherme bei T_H . Die verbindenden Kurvenabschnitte sind Adiabaten.

Schritt	Zuordnung	Begründung
1 → 2	Isotherme Expansion bei T_C	Das Volumen nimmt entlang der kalten Isotherme zu. Das Gas nimmt Wärme auf, während es Arbeit verrichtet, wodurch die Temperatur konstant bleibt.
2 → 3	Adiabatische Kompression	Das Volumen nimmt ohne Wärmeaustausch ab. Die am Gas verrichtete Arbeit erhöht seine Temperatur von T_C auf T_H .
3 → 4	Isotherme Kompression bei T_H	Das Volumen nimmt entlang der heißen Isotherme ab. Das Gas gibt Wärme ab, um die Temperatur konstant zu halten.
4 → 1	Adiabatische Expansion	Das Volumen nimmt ohne Wärmeaustausch zu. Das Gas verrichtet Arbeit und kühlt sich von T_H auf T_C ab.

Diese Zuordnungen stimmen auch mit den Steigungen überein: Für Isothermen gilt $pV = \text{konstant}$, während für reversible Adiabaten $pV^{5/3} = \text{konstant}$ gilt; Letztere verlaufen in einem gegebenen Zustand steiler.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 8: Radioaktiver Zerfall von Uran und Ruthenium-97

Avogadro-Zahl: $6.022 \cdot 10^{23}$

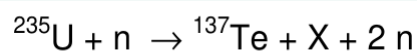
8.1 Ein Atom von ^{238}U zerfällt durch eine Reihe von α - und β^- -Zerfällen, bis es zu ^{206}Pb wird, das stabil ist.

- Wie viele α -Zerfälle und wie viele β^- -Zerfälle durchläuft ein Atom, das ursprünglich ^{238}U ist, bevor es stabil wird?
- Eines der folgenden zehn Nuklide entsteht durch eine Reihe von Zerfällen, die bei ^{238}U beginnt. Welches?

^{235}U , ^{234}U , ^{228}Ac , ^{224}Ra , ^{224}Rn , ^{220}Rn , ^{215}Po , ^{212}Po , ^{212}Pb , ^{211}Pb .

8.2 Bei einer durch ein thermisches Neutron induzierten Kernspaltung reagiert ^{235}U mit einem Neutron und zerfällt in energiereiche Fragmente und (normalerweise) 2-3 neue Neutronen.

Wir betrachten ein einzelnes Spaltereignis:

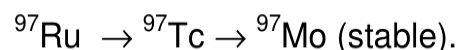


Bestimmen Sie das Fragment X.

8.3 Die Halbwertszeit von ^{238}U beträgt 4.5×10^9 Jahre, die Halbwertszeit von ^{235}U beträgt 7.0×10^8 Jahre. Natürliches Uran besteht aus 99.28 % ^{238}U und 0.72 % ^{235}U .

- Berechnen Sie das Verhältnis der Zerfallsraten dieser beiden Uranisotope in natürlichem U.
- Ein Mineral enthält 50 Massenprozent Uran. Berechnen Sie die Zerfallsrate von ^{238}U in 1.0 kg dieses Minerals.

8.4 Gegeben ist die folgende radioaktive Zerfallsfolge:



Halbwertszeiten: ^{97}Ru : 2.7 Tage; ^{97}Tc : 2.6×10^6 Jahre

Zum Zeitpunkt $t = 0$ hat eine radioaktive Quelle, die ausschließlich ^{97}Ru enthält, eine Zerfallsrate von 1.0×10^9 Bq.

- Wie groß ist die gesamte Zerfallsrate der Quelle zum Zeitpunkt $t = 6.0$ Tage?
- Wie groß ist die gesamte Zerfallsrate der Quelle zum Zeitpunkt $t = 6000$ Jahre?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **8.1(i):** 8 α -Zerfälle und 6 β^- -Zerfälle.
- **8.1(ii):** Uran-234, ^{234}U .
- **8.2:** Zirkonium-97, $^{97}_{40}\text{Zr}$.
- **8.3(i):** $R_{238}/R_{235} \approx 21$, oder ungefähr 21 : 1.
- **8.3(ii):** $R_{238} = 6.1 \times 10^6 \text{ Bq}$.
- **8.4(i):** $R_{\text{total}}(6.0 \text{ days}) = 2.1 \times 10^8 \text{ Bq}$.
- **8.4(ii):** $R_{\text{total}}(6000 \text{ years}) = 2.8 \text{ Bq}$.

Lösung

8.1(i)

Ein α -Zerfall verringert die Massenzahl um 4 und die Ordnungszahl um 2. Ein β^- -Zerfall lässt die Massenzahl unverändert und erhöht die Ordnungszahl um 1.

Die Anzahl der α -Zerfälle ist somit

$$n_{\alpha} = \frac{238 - 206}{4} = \boxed{8}.$$

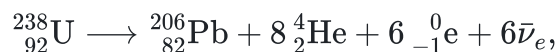
Uran hat die Ordnungszahl 92, Blei die Ordnungszahl 82. Daher gilt

$$92 - 2n_{\alpha} + n_{\beta^-} = 82,$$

woraus sich ergibt:

$$n_{\beta^-} = 82 - 92 + 16 = \boxed{6}.$$

Die Gesamtgleichung der Kernumwandlung lautet



wobei $\bar{\nu}_e$ das Elektron-Antineutrino bezeichnet, das bei jedem β^- -Zerfall emittiert wird.

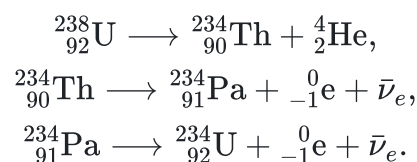
8.1(ii)

Nach einer beliebigen Anzahl k von α -Zerfällen muss für die Massenzahl gelten:

$$A = 238 - 4k.$$

Da der β^- -Zerfall A nicht verändert, gilt für jedes Glied dieser Zerfallsreihe $A \equiv 2 \pmod{4}$. Von den zehn aufgeführten Nukliden erfüllt nur ^{234}U diese Bedingung.

Es entsteht durch die folgende Zerfallsfolge:



Die Antwort lautet somit **Uran-234**, ^{234}U .

8.2

Aus der Erhaltung der Massenzahl folgt

$$235 + 1 = 137 + A_X + 2,$$

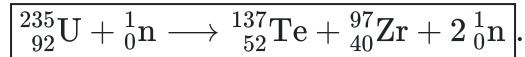
also

$$A_X = 97.$$

Tellur hat die Ordnungszahl 52. Aus der Erhaltung der Kernladung folgt

$$92 = 52 + Z_X, \quad Z_X = 40.$$

Das Element 40 ist Zirkonium. Somit ist X **Zirkonium-97**, und die ausgeglichene Spaltgleichung lautet



8.3(i)

Die Zerfallsrate oder Aktivität eines radioaktiven Isotops ist

$$R = \lambda N = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} N.$$

Wenn die angegebenen Isotopenhäufigkeiten als Atomzahlanteile aufgefasst werden, gilt

$$\frac{R_{238}}{R_{235}} = \frac{N_{238}}{N_{235}} \frac{T_{1/2,235}}{T_{1/2,238}} = \frac{0.9928}{0.0072} \frac{7.0 \times 10^8}{4.5 \times 10^9} = 21.45.$$

Daher gilt

$$\boxed{R_{238} : R_{235} \approx 21 : 1}.$$

8.3(ii)

Die Masse des Urans im Mineral beträgt

$$m_U = (1.0 \text{ kg})(0.50) = 0.50 \text{ kg} = 500 \text{ g}.$$

Wenn die molaren Massen der Isotope anhand ihrer Massenzahlen angenähert werden, beträgt die mittlere molare Masse dieses Urans

$$\overline{M}_U = [0.9928(238) + 0.0072(235)] \text{ g mol}^{-1} = 237.9784 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die Anzahl der ${}^{238}\text{U}$ -Atome ist folglich

$$N_{238} = 0.9928 \frac{500 \text{ g}}{237.9784 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 1.2561 \times 10^{24}.$$

Mit $1 \text{ year} = 365 \times 24 \times 3600 \text{ s}$ ergibt sich

$$R_{238} = \frac{(\ln 2)(1.2561 \times 10^{24})}{(4.5 \times 10^9)(365)(24)(3600) \text{ s}} = 6.1354 \times 10^6 \text{ s}^{-1}.$$

Da $1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1}$ gilt, folgt

$$\boxed{R_{238} = 6.1 \times 10^6 \text{ Bq}}.$$

Dies ist die Aktivität von ${}^{238}\text{U}$ selbst.

8.4 — in beiden Teilen verwendete Zerfallsgleichungen

Es seien λ_R und λ_T die Zerfallskonstanten von ${}^{97}\text{Ru}$ beziehungsweise ${}^{97}\text{Tc}$:

$$\lambda_R = \frac{\ln 2}{2.7(86400) \text{ s}} = 2.9713 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1},$$

$$\lambda_T = \frac{\ln 2}{(2.6 \times 10^6)(365)(86400) \text{ s}} = 8.4537 \times 10^{-15} \text{ s}^{-1}.$$

Die Anfangsaktivität $R_0 = 1.0 \times 10^9$ Bq entspricht

$$N_0 = \frac{R_0}{\lambda_R} = 3.3655 \times 10^{14}$$

Rutheniumatomen.

Die Anzahlen der Mutter- und Tochterkerne gehorchen den Gleichungen

$$\frac{dN_R}{dt} = -\lambda_R N_R, \quad \frac{dN_T}{dt} = \lambda_R N_R - \lambda_T N_T.$$

Mit $N_R(0) = N_0$ und $N_T(0) = 0$ lauten ihre Aktivitäten

$$R_R(t) = R_0 e^{-\lambda_R t},$$
$$R_T(t) = R_0 \frac{\lambda_T}{\lambda_R - \lambda_T} (e^{-\lambda_T t} - e^{-\lambda_R t}).$$

Da ^{97}Mo stabil ist, gilt

$$R_{\text{total}}(t) = R_R(t) + R_T(t).$$

8.4(i)

Nach 6.0 Tagen beträgt die Aktivität des Rutheniums

$$R_R = (1.0 \times 10^9) 2^{-6.0/2.7} = 2.1431 \times 10^8 \text{ Bq}.$$

Die Aktivität des Tochternuklids beträgt nach dem obigen Ausdruck nur

$$R_T = 2.2354 \text{ Bq}.$$

Sie ist bei der Genauigkeit der angegebenen Daten vernachlässigbar. Somit gilt

$$R_{\text{total}}(6.0 \text{ days}) = 2.1 \times 10^8 \text{ Bq}.$$

8.4(ii)

Nach 6000 Jahren ist praktisch das gesamte ursprünglich vorhandene Ruthenium zerfallen. Da sein Zerfall nur wenige Tage dauerte, beträgt die Anzahl der Technetiumkerne in sehr guter Näherung

$$N_T(t) \simeq N_0 2^{-t/T_{1/2,T}}.$$

Der noch nicht zerfallene Anteil beträgt

$$2^{-6000/(2.6 \times 10^6)} = 0.99840.$$

Daher gilt

$$R_{\text{total}} \simeq \lambda_T N_0 2^{-6000/(2.6 \times 10^6)}$$
$$= (8.4537 \times 10^{-15} \text{ s}^{-1})(3.3655 \times 10^{14})(0.99840)$$
$$= 2.8406 \text{ Bq}.$$

Somit gilt

$$R_{\text{total}}(6000 \text{ years}) = 2.8 \text{ Bq}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.