

IChO 2002

Theorieaufgaben und Lösungen · Groningen, Niederlande · 10 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2002/

Aufgabe 1: Sauerstoff in Ihrem Leben

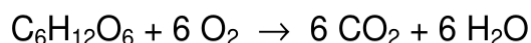
Thema 1 - Chemie des Lebens

Das Leben beruht auf Chemie. Dem Verständnis und der Überwachung von Lebensprozessen wird in der Chemie große Aufmerksamkeit gewidmet.

AUFGABE 1

SAUERSTOFF IN DEINEM LEBEN

Sauerstoff ist für uns alle lebenswichtig. Sauerstoff gelangt über die Lunge in den Körper und wird vom Blut zu den Geweben unseres Körpers transportiert. Dort kann er durch die Oxidation von Zuckern Energie liefern:

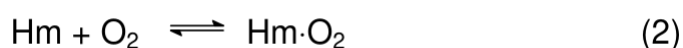


Diese Reaktion setzt 400 kJ Energie pro mol Sauerstoff frei. Die Aufnahme von O_2 durch das Blut erfolgt an vier Hämgruppen (Hm) im Protein Hämoglobin (Hb).

Freies Hm besteht aus einem Fe^{2+} -Ion, das an vier N-Atome eines porphyrin²⁻-Liganden gebunden ist. Sauerstoff kann an der Koordinationsstelle von Fe^{2+} binden, wobei ein $\text{Hm} \cdot \text{O}_2$ -Komplex entsteht. Kohlenstoffmonoxid kann auf ähnliche Weise komplexiert werden, wobei ein $\text{Hm} \cdot \text{CO}$ -Komplex entsteht. CO ist ein Gift, da es stärker an Hm bindet als O_2 . Die Gleichgewichtskonstante K_1 für die Reaktion:



ist 10 000-mal größer als die Gleichgewichtskonstante K_2 für die Reaktion:



Jedes Hb-Molekül kann vier Moleküle O_2 aufnehmen. Blut, das mit O_2 in Kontakt steht, nimmt abhängig vom Sauerstoffdruck einen Bruchteil dieser Menge auf, wie in Abbildung 1 (Kurve 1) dargestellt. Ebenfalls dargestellt sind die Kurven (2) und (3) für Blut mit zwei Arten von funktionsgestörtem Hb. Diese kommen bei Patienten mit bestimmten Erbkrankheiten vor.

Relevante Daten: Der O_2 -Druck in der Lunge beträgt 15 kPa; in den Muskeln beträgt er 2 kPa. Der maximale Blutvolumenstrom durch Herz und Lunge beträgt $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Die roten Blutkörperchen nehmen 40 % des Blutvolumens ein; innerhalb der Zellen beträgt die

Konzentration von Hb 340 kg m^{-3} ; Hb hat eine molare Masse von 64 kg mol^{-1} .
 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. $T = 298 \text{ K}$.

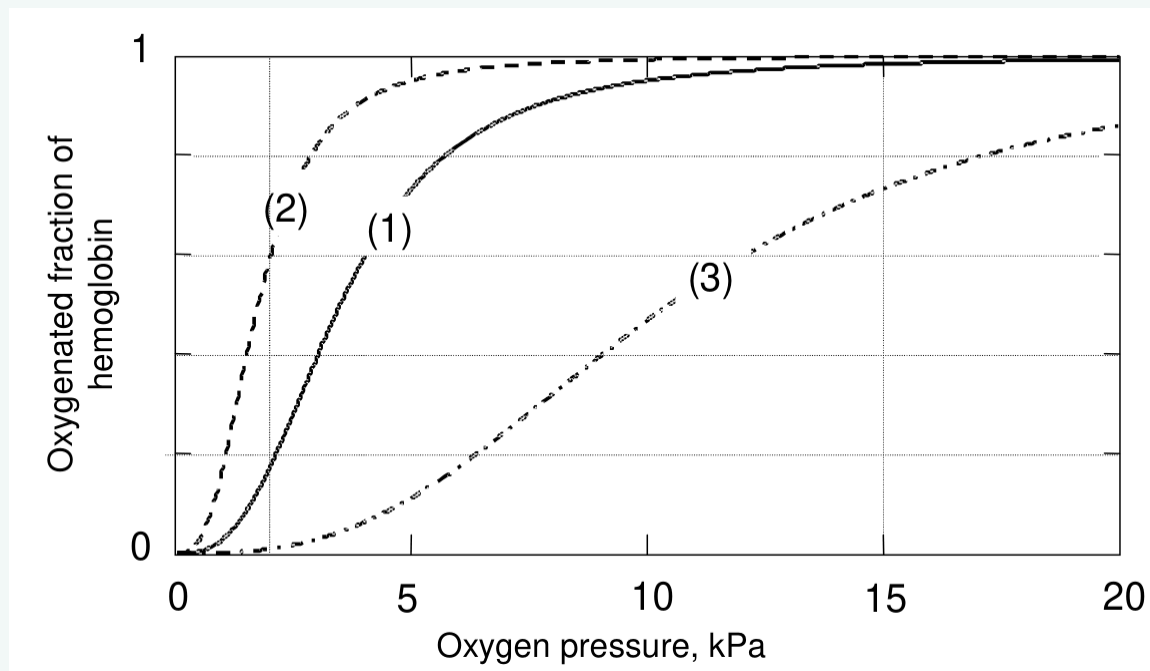


Abbildung 1

1.1 Berechnen Sie mithilfe der Beziehung zwischen K und der Standard-Gibbs-Energie ΔG^0 einer Reaktion die Differenz zwischen den ΔG^0 -Werten für die Hämreaktionen (1) und (2).

1.2 Schätzen Sie anhand von Abbildung 1 (auf 2 signifikante Stellen), wie viele Mol O_2 bei den drei verschiedenen Hb-Typen an das Muskelgewebe abgegeben werden, wenn ein Mol Hb von der Lunge zu den Muskeln und wieder zurück gelangt.

1.3 Die besondere S-förmige Aufnahmekurve 1 ist das Ergebnis subtiler Strukturmerkmale von Hb. Das in Kurve 2 dargestellte funktionsgestörte Hb ist nicht optimal, weil:

- ☐ Die Bindung an O_2 zu schwach ist.
- ☐ Die Bindung an O_2 zu stark ist.
- ☐ Die maximale Sauerstoffkapazität zu gering ist.
- ☐ Die Funktionsstörung durch eine Kohlenstoffmonoxidvergiftung verursacht wird.

1.4 Berechnen Sie, wie viel Sauerstoff (in mol s^{-1}) durch Blut mit normalem Hb (1) an das Gewebe abgegeben werden kann.

1.5 Berechnen Sie die maximale Leistung, die der Körper erbringen kann (unter der Annahme, dass sie durch den Sauerstofftransport begrenzt ist).

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **1.1:** $\Delta G_1^0 - \Delta G_2^0 = -22.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Standard-Gibbs-Energie der Bindung von Kohlenstoffmonoxid ist um 22.8 kJ mol^{-1} niedriger.

- **1.2:** Ungefähr $3.2, 1.6, 2.9 \text{ mol}$ O_2 pro Mol Hb für die Kurven **(1), (2) bzw. (3)**.
- **1.3:** Kreuzen Sie das **zweite** Kästchen an: „**Die Bindung an O_2 ist zu stark.**“
- **1.4:** $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ O_2 .
- **1.5:** $1.1 \times 10^3 \text{ W} = 1.1 \text{ kW}$.

Lösung

Die kleinen Moleküle, deren Bindung verglichen wird, sind molekularer Sauerstoff (Disauerstoff), O_2 , SMILES O=O, und Kohlenstoffmonoxid, CO , SMILES [C-]\#[O+]. Hm bezeichnet die in der Aufgabe definierte Häm-Bindungsstelle; ihre genaue Struktur ist für diese Berechnungen nicht erforderlich.

1.1

Für die Bindungsgleichgewichte



und



ist die Standard-Gibbs-Energie mit der Gleichgewichtskonstanten durch folgende Beziehung verknüpft:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

Durch Subtraktion der Werte für die Reaktionen (1) und (2) erhält man:

$$\begin{aligned} \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ &= -RT \ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right) \\ &= -(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K}) \ln(10\,000) \\ &= -2.2819 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{-22.8 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Das negative Vorzeichen bedeutet, dass die Bindung von Kohlenstoffmonoxid die günstigere Standard-Gibbs-Energie aufweist.

1.2

Es sei $f(p)$ der in Abbildung 1 dargestellte mit Sauerstoff beladene Anteil. Da jedes Hb-Molekül vier Sauerstoffmoleküle binden kann, transportiert ein Mol Hb $4f(p)$ Mol O_2 .

Somit beträgt die während eines vollständigen Kreislaufdurchgangs in den Muskeln freigesetzte Stoffmenge

$$n_{\text{released}} = 4[f(15 \text{ kPa}) - f(2 \text{ kPa})] \quad \text{mol O}_2 \text{ pro mol Hb.}$$

Näherungsweise Ablesen aus dem Diagramm ergibt:

Hb-Kurve	Anteil in der Lunge, $f(15)$	Anteil in den Muskeln, $f(2)$	Abgegebener Sauerstoff pro Mol Hb
(1), normal	0.98	0.18	$4(0.98 - 0.18) = \boxed{3.2 \text{ mol}}$
(2), funktionsgestört	1.00	0.60	$4(1.00 - 0.60) = \boxed{1.6 \text{ mol}}$

Hb-Kurve	Anteil in der Lunge, $f(15)$	Anteil in den Muskeln, $f(2)$	Abgegebener Sauerstoff pro Mol Hb
(3), funktionsgestört	0.74	0.01	$4(0.74 - 0.01) = 2.92 \approx \boxed{2.9 \text{ mol}}$

Bei der Rückkehr in die Lunge wird die Sauerstoffbeladung für den nächsten Kreislaufdurchgang wiederhergestellt.

1.3

Kurve (2) erreicht bereits bei einem niedrigeren Sauerstoffdruck als normales Hb eine hohe Sauerstoffsättigung, was auf eine stärkere Sauerstoffbindung hinweist. Beim Sauerstoffdruck in den Muskeln von 2 kPa bleibt es zu etwa 60% mit Sauerstoff beladen, sodass ein großer Teil seines Sauerstoffs gebunden bleibt, statt an das Gewebe abgegeben zu werden.

Daher ist anzukreuzen:

☒ **Die Bindung an O_2 ist zu stark.**

Seine Sauerstoffsättigung in der Lunge ist praktisch vollständig; die Funktionsstörung betrifft die Sauerstoffabgabe.

1.4

Die in der Aufgabe angegebene Hb-Konzentration gilt für die roten Blutkörperchen, die 40% des Blutvolumens einnehmen. Die Hb-Konzentration im Vollblut beträgt daher

$$c_{\text{Hb}} = \frac{0.40(340 \text{ kg m}^{-3})}{64 \text{ kg mol}^{-1}} = 2.125 \text{ mol m}^{-3}.$$

Beim maximalen Blutvolumenstrom beträgt der Stoffmengenstrom von Hb

$$\begin{aligned}\dot{n}_{\text{Hb}} &= (4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1})(2.125 \text{ mol m}^{-3}) \\ &= 8.50 \times 10^{-4} \text{ mol s}^{-1}.\end{aligned}$$

Normales Hb gibt ungefähr 3.2 Mol Sauerstoff pro Mol Hb ab, sodass

$$\begin{aligned}\dot{n}_{\text{O}_2} &= (8.50 \times 10^{-4} \text{ mol Hb s}^{-1}) \left(3.2 \frac{\text{mol O}_2}{\text{mol Hb}} \right) \\ &= 2.72 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1} \\ &\approx \boxed{2.7 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}}.\end{aligned}$$

1.5

Die freigesetzte Energie beträgt 400 kJ pro Mol verbrauchten Sauerstoffs. Mit dem ungerundeten Zwischenwert für die Sauerstoffabgaberate ergibt sich

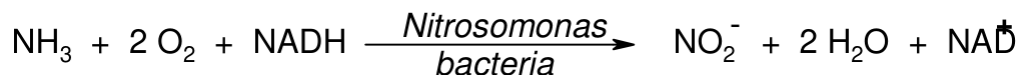
$$\begin{aligned}P_{\text{max}} &= \dot{n}_{\text{O}_2} (400 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= (2.72 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1})(400 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= 1.088 \text{ kJ s}^{-1} \\ &\approx \boxed{1.1 \text{ kW}}.\end{aligned}$$

Dies ist die maximale Freisetzungsrates chemischer Energie unter der angegebenen Begrenzung durch den Sauerstofftransport.

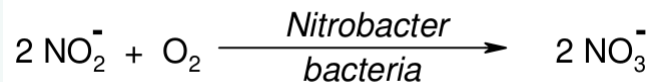
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Stickstoffkreislauf in der Natur

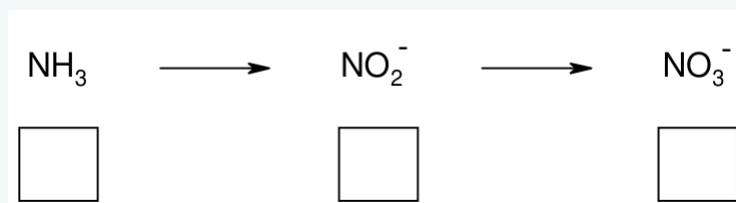
Ammoniak ist für Meerestiere bei Konzentrationen über 1 ppm giftig. Nitrifizierende Bakterien spielen eine wichtige Rolle bei der Umwandlung von NH_3 zunächst in Nitrit und anschließend in Nitrat, die Speicherform des Stickstoffs im Boden.



NADH ist das biochemische Reduktionsmittel des Coenzym Nicotinamiddinukleotid (NAD), NAD^+ ist die oxidierte Form des Coenzym NAD .



2.1 Geben Sie die Oxidationszahlen von N in der folgenden Reihe an: (Verwenden Sie die Kästchen unter den Verbindungen)



Die spektrophotometrische Bestimmung von Nitrit beruht auf einer Reaktion mit einem Indikator. Das dabei erhaltene gefärbte Produkt hat ein Absorbanzmaximum bei $\lambda = 543 \text{ nm}$. Für quantitative Analysen muss eine Kalibrierkurve erstellt werden, in der die Absorbanz bei der Wellenlänge des Absorbanzmaximums $\lambda = 543 \text{ nm}$ gegen die Nitritkonzentration einer Reihe von Standardlösungen aufgetragen wird.

2.2 Die Messungen werden bei der Wellenlänge des Absorbanzmaximums durchgeführt, weil:

- ☐ Keine Störung durch Verunreinigungen auftritt.
- ☐ Kein Beitrag von Streulicht auftritt.
- ☐ Die Messgenauigkeit optimal ist.
- ☐ Keine dieser Aussagen zutrifft.

Markieren Sie die richtige Antwort.

Die Absorption wird mit einem Einstrahlspektrophotometer gemessen. Allerdings treffen 5 % des Lichts, das sogenannte Streulicht I_s , direkt auf den Detektor (siehe Abbildung 2).

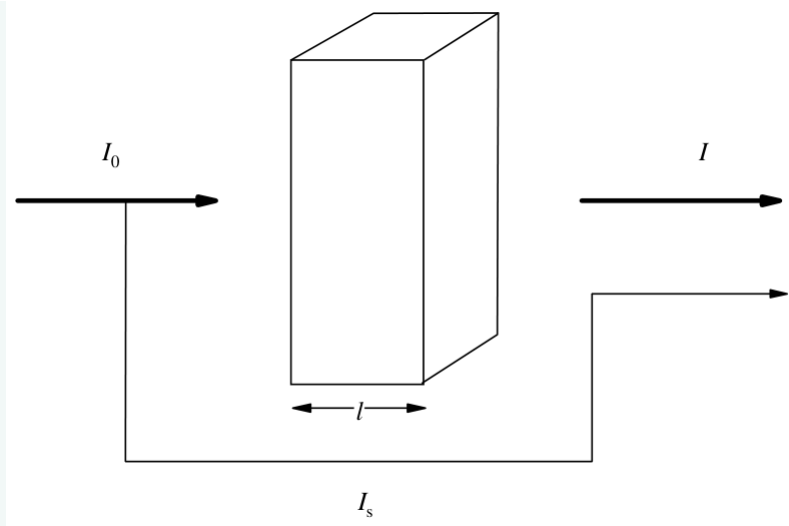


Abbildung 2

2.3 Berechnen Sie den vom Spektrophotometer angezeigten Wert der Absorbanz A , wenn $\varepsilon = 6\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, $l = 1\text{ cm}$ und $c = 1 \times 10^{-4}\text{ M}$

Für eine Nitritbestimmung in Wasser wurden die folgenden Daten gemessen.

Tabelle 1

Konzentration des Nitritstickstoffs (ppm)	Absorbanz bei 543 nm (1.000-cm-Küvette)
Blindwert	0.003 (aufgrund von Verunreinigungen im Lösungsmittel)
0.915	0.167
1.830	0.328

2.4 Bestimmen Sie aus den oben angegebenen Daten unter Verwendung der um die Lösungsmittelverunreinigungen korrigierten Werte die Steigung m und den Achsenabschnitt b der Kalibrierkurve $A = mc + b$. Geben Sie den Rechenweg an.

Die Ergebnisse der Doppelbestimmung einer Wasserprobe sind nachstehend angegeben. Die Messungen wurden bei einer Wellenlänge von 543 nm in einer 2.000-cm-Küvette durchgeführt.

Tabelle 2

Wasserprobe	Absorbanz
Analyse 1	0.562
Analyse 2	0.554

Zur Berechnung der Konzentration des Nitritstickstoffs (c in ppm) kann die mit der Methode der kleinsten Quadrate erhaltene Gleichung

$$\text{korrigierte Absorbanz} = 0.1769 c + 0.0015 \quad (\text{a})$$

unter Verwendung der Messwerte in einer 1.000-cm-Küvette angewendet werden.

2.5 Berechnen Sie die mittlere Nitritstickstoffkonzentration in ppm und $\mu\text{g cm}^{-3}$.

Hinweis: Verwenden Sie den Blindwert aus Aufgabe 2.4.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **2.1:** Ammoniak, NH_3 , SMILES N: **-3**; Nitrit-Ion, NO_2^- , SMILES $\text{O}=\text{N}[\text{O}-]$: **+3**; Nitrat-Ion, NO_3^- , SMILES $[\text{O}-][\text{N+}](=\text{O})[\text{O}-]$: **+5**.
- **2.2:** Wählen Sie die **dritte** Aussage: „Die Messgenauigkeit ist optimal.“
- **2.3:** $A = 0.540$.
- **2.4:** $m = 0.176 \text{ ppm}^{-1}$, $b = 0.003$.
- **2.5:** $\bar{c} = 1.55 \text{ ppm} = 1.55 \mu\text{g cm}^{-3}$, bezogen auf Stickstoff und unter Skalierung des Lösungsmittelblindwerts mit der Schichtdicke. Die alternative Interpretation des Blindwerts, bei der 0.003 unverändert von jedem Messwert bei 2.000 cm abgezogen wird, ergibt **1.56** in beiden Einheiten.

Lösung

2.1

Die Summe der Oxidationszahlen ist gleich der Gesamtladung. Wasserstoff hat in diesen Spezies die Oxidationszahl +1 und Sauerstoff die Oxidationszahl -2. Mit x als Oxidationszahl des Stickstoffs gilt:

$$\begin{aligned}\text{NH}_3 : \quad x + 3(+1) &= 0 & \implies x &= -3, \\ \text{NO}_2^- : \quad x + 2(-2) &= -1 & \implies x &= +3, \\ \text{NO}_3^- : \quad x + 3(-2) &= -1 & \implies x &= +5.\end{aligned}$$

Tragen Sie in das linke, mittlere und rechte Kästchen jeweils **-3, +3 und +5** ein.

Die oben angegebenen SMILES der Ionen stellen einzelne mesomere Grenzstrukturen dar; die tatsächlichen Stickstoff-Sauerstoff-Bindungen sind delokalisiert.

2.2

Das Lambert-Beer-Gesetz lautet

$$A = \epsilon l c.$$

Am Absorptionsmaximum ist ϵ am größten, sodass die Konzentrationsempfindlichkeit

$$\frac{\partial A}{\partial c} = \epsilon l,$$

am größten ist. Bei einer gegebenen kleinen Unsicherheit der Absorbanz verringert dies die Unsicherheit der daraus ermittelten Konzentration.

Außerdem gilt an einem glatten Absorptionsmaximum

$$\frac{d\epsilon}{d\lambda} = 0,$$

sodass kleine Fehler bei der Wellenlängeneinstellung einen geringeren Einfluss auf die Absorbanz haben. Diese Überlegungen stützen die **dritte Aussage**. Die Messung am Maximum beseitigt weder die Absorption durch Verunreinigungen noch das Streulicht.

2.3

Die Absorbanz des durch die Lösung tretenden Lichts beträgt

$$A_{\text{true}} = \epsilon l c = (6000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1 \text{ cm})(1 \times 10^{-4} \text{ M}) = 0.600.$$

Der zugehörige Transmissionsgrad beträgt daher

$$T_{\text{true}} = 10^{-0.600} = 0.2511886.$$

Wie im Verzweigungsschema dargestellt, umgehen 5% des einfallenden Lichts die Küvette, während 95% sie durchlaufen. Der gesamte Anteil, der den Detektor erreicht, beträgt

$$T_{\text{measured}} = 0.05 + 0.95T_{\text{true}} = 0.05 + 0.95(0.2511886) = 0.2886292.$$

Somit gilt

$$A_{\text{measured}} = -\log_{10}(0.2886292) = 0.5396597 \approx 0.540.$$

Das Streulicht erhöht die detektierte Intensität und senkt dadurch die angezeigte Absorbanz.

2.4

Subtrahieren Sie den Lösungsmittelblindwert von jedem Messwert der Standardlösungen:

$$A_1 = 0.167 - 0.003 = 0.164, \quad A_2 = 0.328 - 0.003 = 0.325.$$

Die Steigung der Geraden durch die beiden korrigierten Standardmesspunkte beträgt

$$m = \frac{A_2 - A_1}{c_2 - c_1} = \frac{0.325 - 0.164}{(1.830 - 0.915) \text{ ppm}} = 0.175956 \text{ ppm}^{-1}.$$

Ihr Achsenabschnitt beträgt

$$b = A_1 - mc_1 = 0.164 - (0.175956 \text{ ppm}^{-1})(0.915 \text{ ppm}) = 0.003.$$

Damit gilt

$$m = 0.176 \text{ ppm}^{-1}, \quad b = 0.003$$

und die Kalibriergerade lautet

$$A = (0.175956 \text{ ppm}^{-1}) c + 0.003.$$

Die Absorbanz und b sind dimensionslos. Die Subtraktion des Lösungsmittelblindwerts erzwingt keinen Achsenabschnitt von null für die Gerade durch die beiden gemessenen Standardmesspunkte.

2.5

Verwenden Sie die angegebene Kalibriergerade nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$A_{\text{corrected, 1 cm}} = (0.1769 \text{ ppm}^{-1}) c + 0.0015.$$

Die Probenmesswerte wurden in einer 2.000 cm-Küvette erhalten, während sich sowohl diese Kalibrierung als auch der tabellierte Lösungsmittelblindwert auf 1.000 cm beziehen.

Nach dem Lambert-Beer-Gesetz ist die Absorbanz der Lösungsmittelverunreinigungen proportional zur Schichtdicke. Daher beträgt der Blindwert in der 2.000 cm-Küvette

$$A_{\text{blank, 2 cm}} = 0.003 \frac{2.000}{1.000} = 0.006.$$

Diesen Blindwert zu subtrahieren und anschließend zu halbieren ist gleichbedeutend damit, zuerst die Messwerte zu halbieren und dann 0.003 zu subtrahieren:

$$A_{1,\text{corrected, 1 cm}} = \frac{0.562}{2} - 0.003 = 0.278,$$

$$A_{2,\text{corrected}, 1\text{ cm}} = \frac{0.554}{2} - 0.003 = 0.274.$$

Daher gilt

$$c_1 = \frac{0.278 - 0.0015}{0.1769 \text{ ppm}^{-1}} = 1.56303 \text{ ppm},$$

$$c_2 = \frac{0.274 - 0.0015}{0.1769 \text{ ppm}^{-1}} = 1.54042 \text{ ppm}.$$

Der Mittelwert beträgt

$$\bar{c} = \frac{1.56303 + 1.54042}{2} = 1.55172 \text{ ppm} \approx 1.55 \text{ ppm}.$$

Für verdünnte wässrige Lösungen gilt unter der Annahme $\rho \approx 1.00 \text{ g cm}^{-3}$:

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg kg}^{-1} \approx 1 \text{ mg L}^{-1} = 1 \mu\text{g cm}^{-3}.$$

Folglich gilt

$$\bar{c} = 1.55 \mu\text{g cm}^{-3}.$$

Beide Ergebnisse sind **Nitritstickstoffkonzentrationen**, sodass keine Umrechnung auf die Gesamtmasse des Nitrit-Ions erforderlich ist.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Inulin, ein neuer nachwachsender Rohstoff

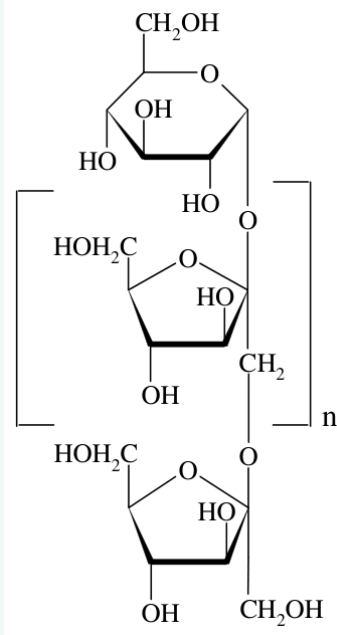
Thema II - Chemie von industrieller Bedeutung

In unserem Alltag verwenden wir viele Produkte, die im industriellen Maßstab hergestellt werden. Die Beherrschung der zugrunde liegenden Chemie steht im Mittelpunkt dieser Tätigkeit.

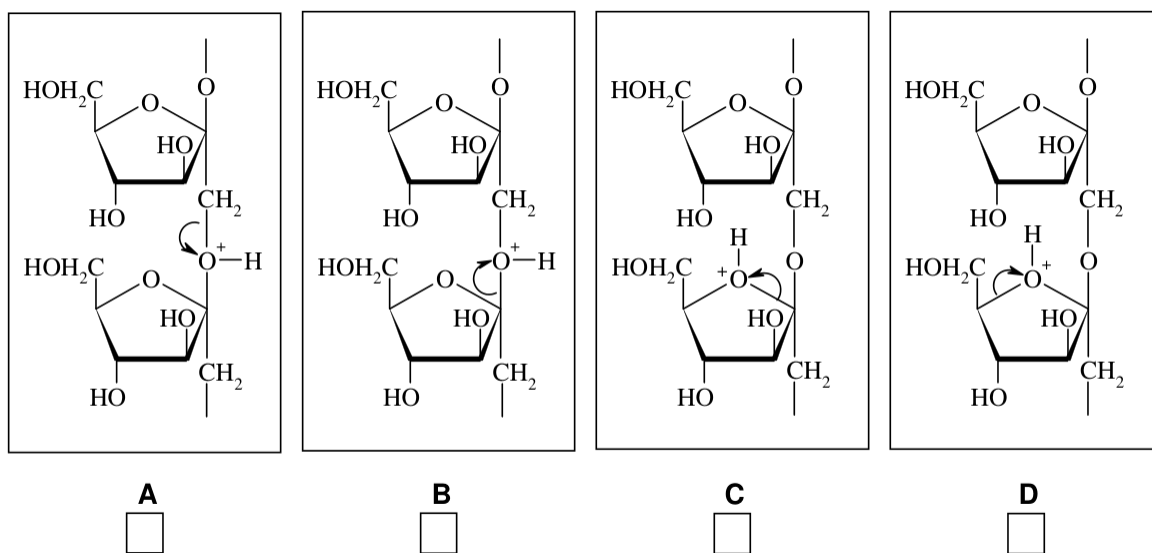
AUFGABE 3

Inulin, ein neuer nachwachsender Rohstoff

Inulin, das in Belgien und den Niederlanden aus Zichorienwurzeln gewonnen wird, wird als Lebensmittelzusatzstoff verwendet, da es sich günstig auf die Darmflora auswirkt. Es dient außerdem als Quelle für Fructose, die 1.9-mal süßer als Saccharose ist, sowie zur Herstellung von Mannitol, das in Kaugummi verwendet wird. Inulin ist ein lineares Polymer aus Fructoseeinheiten mit einer Glucoseeinheit an einem Ende; seine Haworth-Projektionsformel ist links dargestellt. In dieser Aufgabe enthält Inulin 10 Fructoseeinheiten ($n = 9$).



3.1 Inulin kann unter H^+ -Katalyse hydrolysiert werden. Geben Sie unter den vier folgenden Möglichkeiten (**A**, **B**, **C** und **D**) an, welche C-O-Bindungsspaltung am wahrscheinlichsten erfolgt.



Markieren Sie den richtigen Spaltungsmechanismus für die effizienteste Hydrolyse.

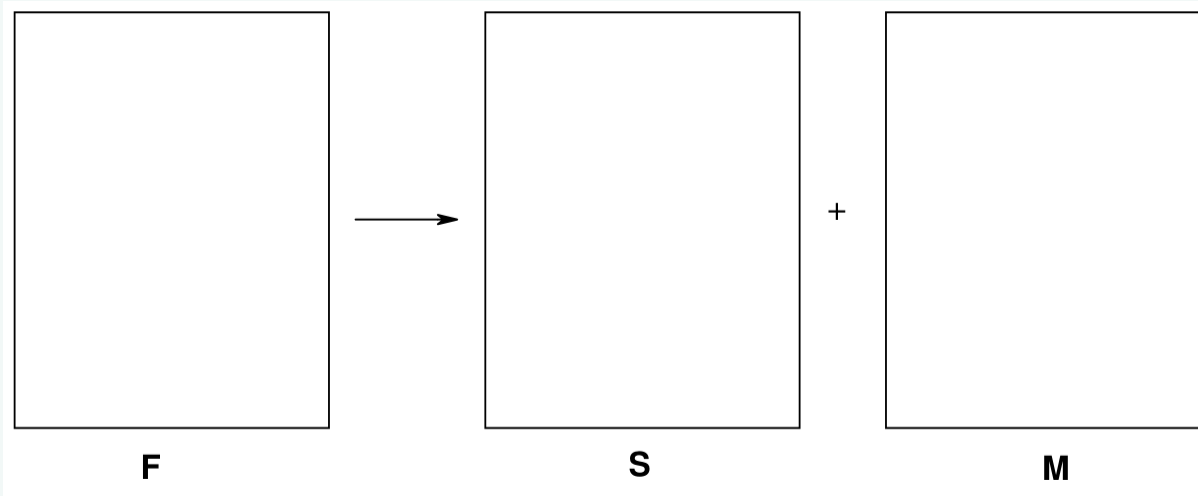
Die Hydrolyse mit isotoopenmarkiertem Wasser kann mithilfe moderner NMR-Techniken, die Deuterium (^2H) und das Sauerstoffisotop ^{17}O „sehen“ können, Informationen über den Hydrolysemechanismus liefern.

3.2 Geben Sie an, welches markierte Wasser sich für diesen Zweck am besten eignet. Markieren Sie die richtige Antwort.

- ☐ $^2\text{H}_2\text{O}$
- ☐ H_2^{17}O
- ☐ $^2\text{H}_2^{17}\text{O}$
- ☐ Keines davon.

Bei der katalytischen Hydrierung liefert Glucose Sorbitol (**S**), während Fructose (**F**) Mannitol (**M**) und Sorbitol (**S**) liefert.

3.3 Zeichnen Sie die Fischer-Projektionen von Fructose (**F**), Sorbitol (**S**) und Mannitol (**M**).



1.00 mol Inulin werden in 2.00 kg Wasser unter Zusatz von Katalysatoren bei 95 °C in einem einstufigen Verfahren hydrolysiert und hydriert. Die Selektivität der Hydrierung von Fructose zu Mannitol / Sorbitol beträgt 7 / 3.

3.4 Wie viele Mol Mannitol und Sorbitol werden erhalten?

M:

S:

Nach Abschluss der Reaktionen werden die Katalysatoren entfernt und das Reaktionsgemisch auf 25 °C abgekühlt. Die Löslichkeit von **M** in Wasser bei 25 °C beträgt 0.40 mol kg⁻¹, und die Löslichkeit von **S** ist so hoch, dass es nicht ausfällt.

3.5 Berechnen Sie, wie viele Mol **M** ausfallen.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **3.1: B** — Spaltung der protonierten glycosidischen Bindung am anomeren Kohlenstoffatom C2 der Fructose.
- **3.2:** H₂¹⁷O, mit Sauerstoff-17 markiertes Wasser, [17OH₂].
- **3.3:** Die gesuchten Strukturen sind:
- **F:** D-Fructose, OCC(=O) [C@H] (O) [C@H] (O) [C@H] (O) CO.
- **S:** Sorbitol (D-Glucitol), OC[C@H] (O) [C@H] (O) [C@H] (O) [C@H] (O) CO.
- **M:** D-Mannitol, OC[C@H] (O) [C@H] (O) [C@H] (O) [C@H] (O) CO.

Ihre Fischer-Projektionen sind unten in Teil 3.3 angegeben. - **3.4:**

$n(\text{M}) = 7.00 \text{ mol}$, $n(\text{S}) = 4.00 \text{ mol}$. - **3.5:** 6.27 mol Mannitol fallen aus.

Lösung

3.1 — Säurekatalysierte Bindungsspaltung

Die Fructosereste sind über glycosidische Bindungen zwischen dem anomeren C2 eines Restes und dem an C1 eines anderen Restes gebundenen Sauerstoffatom verknüpft.

In **B** wird das verbrückende Sauerstoffatom protoniert, und die Bindung zwischen diesem Sauerstoffatom und dem anomeren C2 wird gespalten. Der gekrümmte Pfeil zeigt an, dass das bindende Elektronenpaar auf das protonierte Sauerstoffatom übergeht. Dadurch entstehen ein Alkohol am abgehenden Fragment und ein **Oxocarbeniumzentrum** am Fructoserest. Die positive Ladung wird durch Elektronendonationen des benachbarten Ringsauerstoffatoms stabilisiert.

Wasser, O, greift anschließend das anomere Kohlenstoffatom an. Durch die anschließende Deprotonierung entsteht die anomere Hydroxygruppe, und der Säurekatalysator, dargestellt durch H^+ , $[\text{H}^+]$, wird regeneriert.

Die Alternativen erklären, warum dieser Mechanismus bevorzugt ist:

- **A** würde ein nicht stabilisiertes primäres Carbokation an C1 erzeugen.
- **C** öffnet den Fructofuranosering, ohne die Verknüpfung zwischen den beiden Resten direkt zu spalten.
- **D** spaltet den Ring an einem nicht anomeren Kohlenstoffatom, ohne die günstige Oxocarbeniumstabilisierung, die bei B erreicht wird.

Somit spaltet **B** die Polymerkette direkt über den günstigen anomeren Reaktionsweg.

3.2 — Wahl des isotoopenmarkierten Wassers

Zu wählen ist **mit Sauerstoff-17 markiertes Wasser**, H_2^{17}O , $[\text{}^{17}\text{O}]\text{H}_2$.

Bei Mechanismus B wird das Sauerstoffatom des angreifenden Wassers zum Sauerstoffatom der neu gebildeten Hydroxygruppe an C2 der Fructose. Das ursprüngliche verbrückende Sauerstoffatom bleibt an C1 des anderen Fragments gebunden. Die Position des Sauerstoffisotops zeigt daher, an welcher Stelle Wasser während der Hydrolyse eingebaut wird.

Deutiertes Wasser, $^2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{}^2\text{H}]\text{O}[\text{}^2\text{H}]$, ist weniger aussagekräftig, da die Wasserstoffatome der Hydroxygruppen leicht mit dem Lösungsmittel ausgetauscht werden. Deuterium würde daher unabhängig von der Spaltung der glycosidischen Bindung an vielen Hydroxygruppen auftreten.

Doppelt markiertes Wasser, $^2\text{H}_2^{17}\text{O}$, $[\text{}^2\text{H}][\text{}^{17}\text{O}][\text{}^2\text{H}]$, würde die nützliche Sauerstoffmarkierung liefern, doch seine Deuteriummarkierungen liefern keine zusätzlich erforderlichen Positionsinformationen. Die beste Wahl ist daher die ausschließliche Sauerstoffmarkierung.

3.3 — Fischer-Projektionen und Hydrierung

Verwenden Sie eine senkrechte Kette aus sechs Kohlenstoffatomen, nummeriert von **C1 oben bis C6 unten**, mit CH_2OH an beiden Enden. Die gesuchten Anordnungen sind:

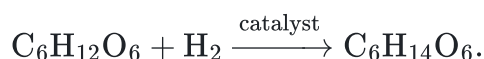
Kohlenstoffatom	D-Fructose, F	Sorbitol, S	Mannitol, M
C2	Carbonylgruppe, C=O	OH rechts	OH links
C3	OH links	OH links	OH links
C4	OH rechts	OH rechts	OH rechts
C5	OH rechts	OH rechts	OH rechts

An jedem stereogenen Kohlenstoffatom nimmt Wasserstoff die horizontale Position gegenüber OH ein. Zeichnen Sie in der Fructoseprojektion das Carbonylsauerstoffatom mit einer Doppelbindung rechts von C2. Wie bei Fischer-Projektionen üblich, zeigen horizontale Bindungen zum Betrachter hin und vertikale Bindungen vom Betrachter weg. Die stereochemischen SMILES sind im Abschnitt Antworten angegeben.

Bei der Hydrierung von Fructose wird ihre Ketogruppe an C2 reduziert, wodurch ein neues stereogenes Zentrum entsteht. Die beiden möglichen Konfigurationen an C2 ergeben Sorbitol und Mannitol, während die Konfigurationen an C3, C4 und C5 unverändert bleiben.

Zum Vergleich: D-Glucose hat in der offenkettigen Form den SMILES O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO. Die Reduktion ihrer Aldehydgruppe an C1 zu CH2OH ergibt Sorbitol, ohne ein neues stereogenes Zentrum zu erzeugen.

Molekularer Wasserstoff ist H2, [H][H]. Jede einzelne Hydrierung — Glucose zu Sorbitol, Fructose zu Sorbitol oder Fructose zu Mannitol — hat die ausgeglichene Stöchiometrie

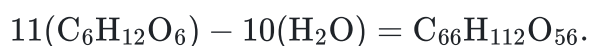


Ein Mol Fructose liefert daher insgesamt ein Mol Hexitolprodukte.

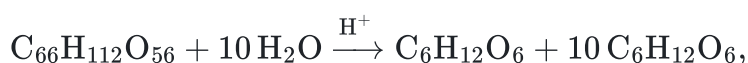
3.4 — Stoffmengen von Mannitol und Sorbitol

Jedes Inulinmolekül enthält einen Glucoseresst und zehn Fructoseresste: **11 Monosaccharidreste, die durch 10 glycosidische Bindungen verknüpft sind.**

Die Summenformel ergibt sich aus der Kondensation der elf Monosaccharide:



Die ausgeglichene Hydrolysegleichung lautet



wobei der erste Produktterm Glucose und der zweite Fructose bezeichnet. Somit entstehen aus 1.00 mol Inulin

$$n(\text{Glucose}) = 1.00 \text{ mol}, \quad n(\text{Fructose}) = 10.0 \text{ mol}.$$

Die Selektivität der Fructosehydrierung beträgt

$$\text{M} : \text{S} = 7 : 3.$$

Daher gilt

$$n(\text{M}) = 10.0 \text{ mol} \times \frac{7}{10} = \boxed{7.00 \text{ mol}},$$

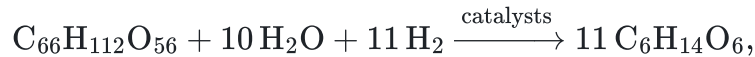
und die aus Fructose erhaltene Sorbitolmenge beträgt

$$n(\text{S}; \text{aus Fructose}) = 10.0 \text{ mol} \times \frac{3}{10} = 3.00 \text{ mol}.$$

Die Glucose liefert weitere 1.00 mol Sorbitol:

$$n(\text{S}) = 3.00 + 1.00 = \boxed{4.00 \text{ mol}}.$$

Die Gesamtbilanz von Hydrolyse und Hydrierung lautet



wobei sich die elf Mol Produkte auf sieben Mol Mannitol und vier Mol Sorbitol verteilen.

3.5 — Ausfällung von Mannitol

Die Hydrolyse verbraucht zehn Mol Wasser pro Mol Inulin:

$$n(\text{verbrauchtes Wasser}) = 10(1.00 \text{ mol}) = 10.0 \text{ mol}.$$

Mit $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich für die verbleibende Wassermasse

$$\begin{aligned} m(\text{Wasser}) &= 2.00 \text{ kg} - (10.0 \text{ mol})(18.0 \text{ g mol}^{-1}) (10^{-3} \text{ kg g}^{-1}) \\ &= 1.82 \text{ kg}. \end{aligned}$$

Die Hydrierung verändert diese Wasserbilanz nicht.

Bei 25 °C beträgt die Stoffmenge des gelöst bleibenden Mannitols

$$n(\text{M; gelöst}) = (0.40 \text{ mol kg}^{-1})(1.82 \text{ kg}) = 0.728 \text{ mol}.$$

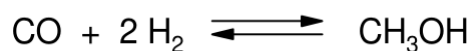
Werden diese Ziffern bis zur abschließenden Subtraktion beibehalten, ergibt sich

$$\begin{aligned} n(\text{M; ausgefällt}) &= 7.00 - 0.728 \\ &= 6.272 \text{ mol} \\ &\approx \boxed{6.27 \text{ mol}}. \end{aligned}$$

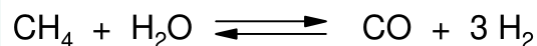
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 4: Herstellung von Methanol

Methanol (CH_3OH) ist eine Chemikalie, die zur Herstellung von Benzinzusätzen und vielen gebräuchlichen Kunststoffen verwendet wird. Eine Fabrik zur Herstellung von Methanol beruht auf der Reaktion:



Wasserstoff und CO werden durch folgende Reaktion gewonnen:



Die drei Anlagenteile der Fabrik, nämlich der „Reformer“ zur Herstellung von Wasserstoff / Kohlenstoffmonoxid, der „Methanolreaktor“ und ein „Abscheider“ zur Abtrennung von Methanol von CO und H_2 , sind in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Vier Stellen sind mit α , β , γ und δ gekennzeichnet.

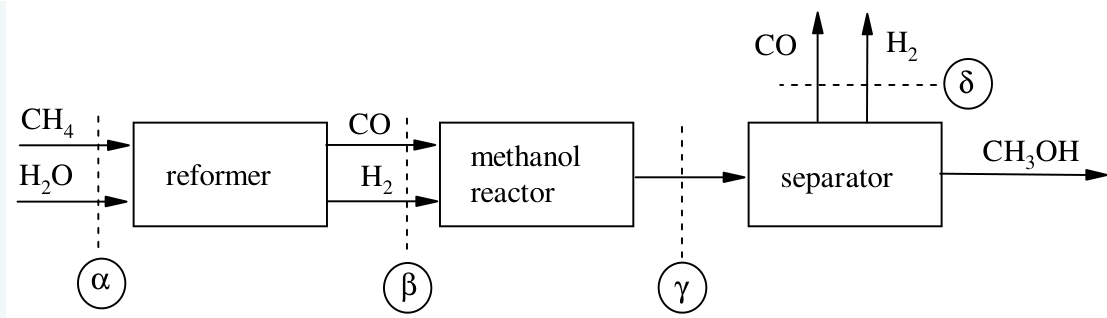


Abbildung 1

Der Methanolstoffstrom an der Stelle γ beträgt $n[\text{CH}_3\text{OH}, \gamma] = 1000 \text{ mol s}^{-1}$. Die Fabrik ist so ausgelegt, dass $2/3$ des CO zu Methanol umgesetzt werden. Überschüssiges CO und H_2 an der Stelle δ werden zum Beheizen des ersten Reaktors verwendet. Nehmen Sie an, dass die Reaktion im Reformer vollständig abläuft.

4.1 Berechnen Sie die Stoffströme von CO und H_2 an der Stelle β .

4.2 Berechnen Sie die Stoffströme von CO und H_2 an der Stelle γ .

4.3 Berechnen Sie die an der Stelle α benötigten Stoffströme von CH_4 und H_2O .

4.4 An der Stelle γ sind alle Stoffe gasförmig. Berechnen Sie die Partialdrücke in MPa für CO, H_2 und CH_3OH an der Stelle γ mithilfe der Gleichung:

$$p_i = p \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$$

Dabei ist n_i der Stoffstrom und p_i der Partialdruck der Verbindung i , n_{tot} der Gesamtstoffstrom an der betrachteten Stelle und p der Gesamtdruck im System. ($p = 10 \text{ MPa}$)

Wenn der Methanolreaktor groß genug ist, erreicht die Reaktion das Gleichgewicht. Die Partialdrücke an der Stelle γ erfüllen die Gleichung:

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_0^2}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2}$$

Dabei ist p_0 eine Konstante (0.1 MPa), und K_p ist eine Funktion der Temperatur, wie in Abbildung 2 gezeigt (die vertikale Skala ist logarithmisch).

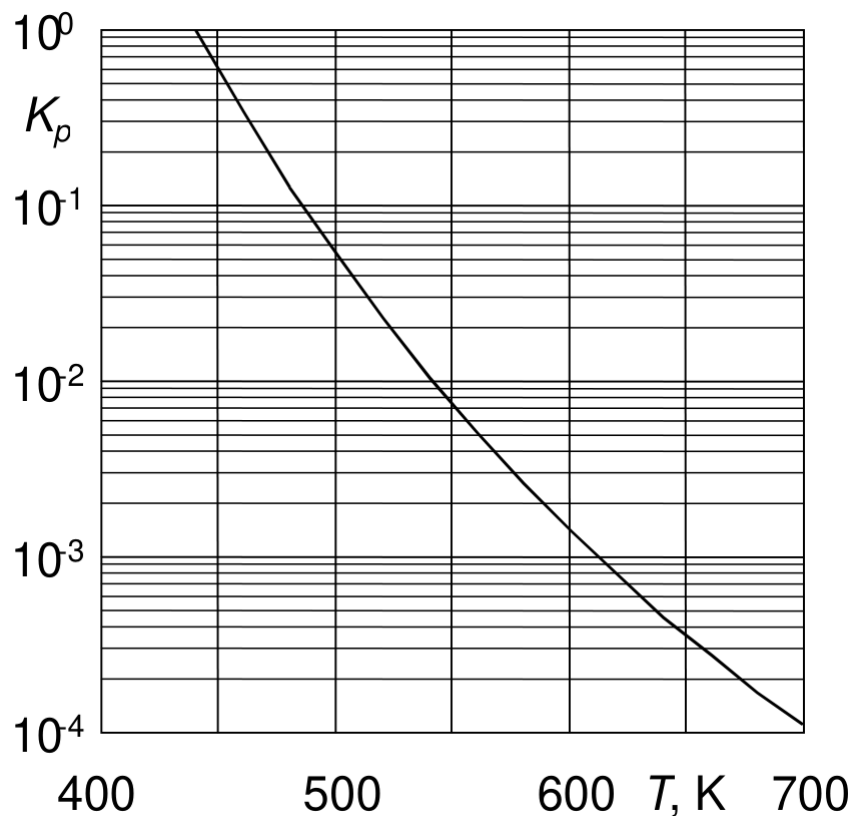


Abbildung 2

4.5 Berechnen Sie K_p und geben Sie an, bei welcher Temperatur T die Reaktion durchgeführt werden muss, um dieses Gleichgewicht zu erreichen.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

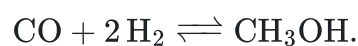
Im Folgenden verwendete Molekülnamen und SMILES: Kohlenstoffmonoxid, CO, [C-]#[O+]; Wasserstoff, H₂, [H][H]; Methan, CH₄, c; Wasser, H₂O, o; Methanol, CH₃OH, co.

- **4.1:** $n[\text{CO}, \beta] = 1.50 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1}$; $n[\text{H}_2, \beta] = 4.50 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1}$.
- **4.2:** $n[\text{CO}, \gamma] = 5.00 \times 10^2 \text{ mol s}^{-1}$; $n[\text{H}_2, \gamma] = 2.50 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1}$.
- **4.3:** $n[\text{CH}_4, \alpha] = n[\text{H}_2\text{O}, \alpha] = 1.50 \times 10^3 \text{ mol s}^{-1}$.
- **4.4:** An der Stelle γ gilt $p_{\text{CO}} = 1.25 \text{ MPa}$, $p_{\text{H}_2} = 6.25 \text{ MPa}$ und $p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2.50 \text{ MPa}$.
- **4.5:** $K_p = 5.12 \times 10^{-4}$, dimensionslos; $T \approx 640 \text{ K}$, aus Abbildung 2 abgelesen.

Lösung

4.1 — In den Methanolreaktor eintretende Stoffströme

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung der Methanolsynthese lautet



Für jedes gebildete Mol Methanol wird ein Mol Kohlenstoffmonoxid verbraucht. Somit werden zur Herstellung von 1000 mol s^{-1} Methanol 1000 mol s^{-1} Kohlenstoffmonoxid verbraucht. Da dies $2/3$ des eintretenden Kohlenstoffmonoxids entspricht,

$$\frac{2}{3} n[\text{CO}, \beta] = 1000 \text{ mol s}^{-1},$$

ergibt sich

$$n[\text{CO}, \beta] = 1500 \text{ mol s}^{-1}.$$

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung der Reformierung, die gemäß der Vorgabe vollständig abläuft, lautet



Dabei entstehen drei Mol Wasserstoff je Mol Kohlenstoffmonoxid. Daher gilt

$$n[\text{H}_2, \beta] = 3 n[\text{CO}, \beta] = 3(1500),$$

$$n[\text{H}_2, \beta] = 4500 \text{ mol s}^{-1}.$$

4.2 — Aus dem Methanolreaktor austretende Stoffströme

Die bei der Bildung von Methanol verbrauchten Mengen werden abgezogen:

$$n[\text{CO}, \gamma] = (1500 - 1000) \text{ mol s}^{-1} = 500 \text{ mol s}^{-1},$$

$$n[\text{H}_2, \gamma] = (4500 - 2 \times 1000) \text{ mol s}^{-1} = 2500 \text{ mol s}^{-1}.$$

Der Methanolstoffstrom beträgt die vorgegebenen 1000 mol s^{-1} .

4.3 — Erforderliche Methan- und Wasserzufuhr

Bei der Reformierungsreaktion wird je Mol erzeugtem Kohlenstoffmonoxid jeweils ein Mol Methan und Wasser verbraucht. Die vollständige Reformierung muss 1500 mol s^{-1} Kohlenstoffmonoxid liefern, sodass die erforderlichen stöchiometrischen Zulaufströme betragen:

$$n[\text{CH}_4, \alpha] = 1500 \text{ mol s}^{-1},$$

$$n[\text{H}_2\text{O}, \alpha] = 1500 \text{ mol s}^{-1}.$$

4.4 — Partialdrücke an der Stelle γ

Der Gesamtstoffstrom des Gases beträgt

$$n_{\text{tot}, \gamma} = (500 + 2500 + 1000) \text{ mol s}^{-1} = 4000 \text{ mol s}^{-1}.$$

Mit $p_i = p n_i / n_{\text{tot}}$ bei $p = 10 \text{ MPa}$ ergibt sich

$$p_{\text{CO}} = (10 \text{ MPa}) \frac{500}{4000} = 1.25 \text{ MPa},$$

$$p_{\text{H}_2} = (10 \text{ MPa}) \frac{2500}{4000} = 6.25 \text{ MPa},$$

$$p_{\text{CH}_3\text{OH}} = (10 \text{ MPa}) \frac{1000}{4000} = 2.50 \text{ MPa}.$$

Diese Partialdrücke ergeben in der Summe wie gefordert 10.00 MPa .

4.5 — Gleichgewichtskonstante und Temperatur

Die Partialdrücke und $p_0 = 0.1 \text{ MPa}$ werden in den gegebenen Ausdruck eingesetzt:

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_0^2}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2} \\ &= \frac{(2.50 \text{ MPa})(0.1 \text{ MPa})^2}{(1.25 \text{ MPa})(6.25 \text{ MPa})^2} \\ &= \boxed{5.12 \times 10^{-4}}. \end{aligned}$$

Die Druckeinheiten kürzen sich heraus, sodass K_p dimensionslos ist.

Auf der logarithmischen vertikalen Achse in Abbildung 2 liegt dieser Wert zwischen 10^{-3} und 10^{-4} , bei

$$\log_{10} K_p = -3.291.$$

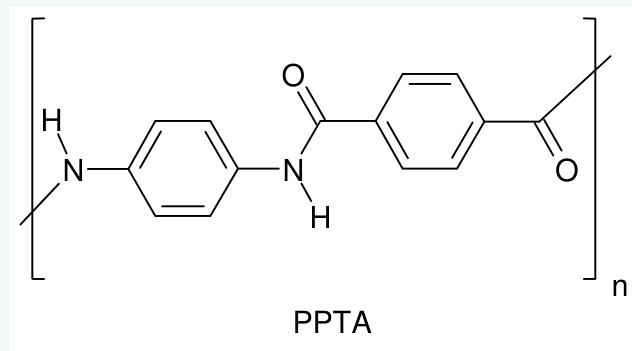
Geht man von dieser Höhe waagerecht bis zur Kurve und anschließend senkrecht nach unten zur Temperaturachse, erhält man

$$\boxed{T \approx 640 \text{ K}}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Aramide, polymere Hochleistungswerkstoffe

Aromatische Polyamide (Aramide) sind hochfeste Hochleistungs-Polymerfasern, die in Verbundwerkstoffen, schusssicheren Westen, hochwertigen Skiern, Schutzhelmen usw. Verwendung finden. Das Aramid PPTA wird unter den Namen Kevlar® (DuPont) und Twaron® (Teijin) vermarktet und unter anderem im Norden der Niederlande hergestellt. Die PPTA-Ketten sind in den Fasern geordnet in einer Schichtstruktur gepackt.

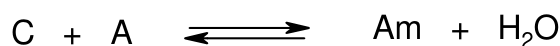


PPTA

5.1 Zeichnen Sie die Struktur dieser Schichten (drei Ketten genügen).

Bei einer Polymerisation äquimolarer Mengen zweier Monomere ist die mittlere Kettenlänge $\bar{P}_n$, der Umsatzgrad ist p , der dem Anteil der umgesetzten funktionellen Gruppen entspricht, die Gesamtzahl der Ketten ist N_t und die anfängliche Gesamtzahl der Monomere ist U_0 .

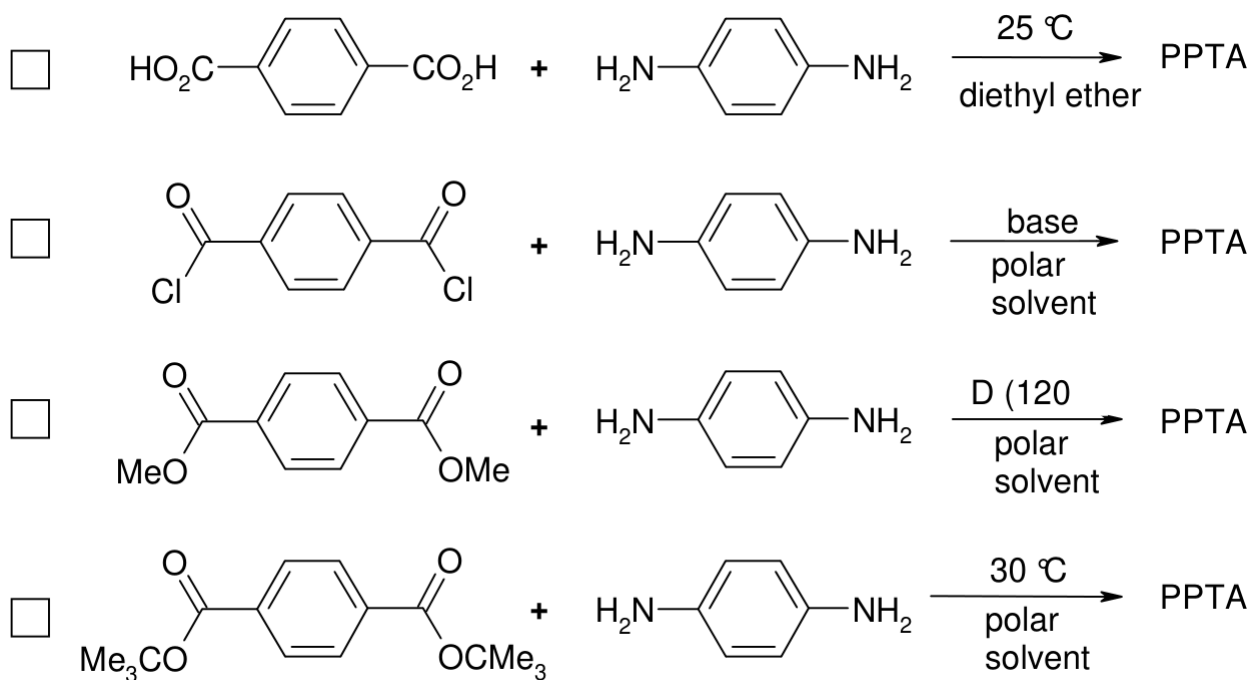
Es wird angenommen, dass sich das Polymerisationsgleichgewicht vollständig wie folgt beschreiben lässt:



Dabei steht C für eine beliebige $-\text{CO}_2$ -Gruppe, A für eine beliebige $-\text{NH}_2$ -Gruppe und Am für eine beliebige Amidgruppe.

5.2 Berechnen Sie den Umsatzgrad, der erforderlich ist, um eine mittlere Kettenlänge von 500 zu erhalten.

5.3 Für die Synthese von PPTA werden die folgenden Möglichkeiten in Betracht gezogen. Welche der folgenden Reaktionen funktionieren? Markieren Sie die richtige(n) Antwort(en).



5.4 Ein anderer Aramidtyp kann durch Erhitzen von 4-Aminobenzoesäure (4-Aminobenzolcarbonsäure) hergestellt werden.

(a) Geben Sie die Struktur dieses Aramids an ($n = 4$)

(b) Berechnen Sie die mittlere Kettenlänge im Gleichgewicht (die Reaktion wird in einem geschlossenen Gefäß durchgeführt). Die Gleichgewichtskonstante beträgt $K = 576$.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **5.1:** Drei gestreckte, parallele PPTA-Ketten, die durch wiederholte intermolekulare $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}$ -Wasserstoffbrücken zwischen den Ketten zu einer Schicht verbunden sind. Die SMILES-Notation des Wiederholungsfragments und die Beschreibung der Zeichnung sind unten angegeben.
- **5.2:** $p = 0.998 = 99.8\%$.
- **5.3:** Markieren Sie **die zweite und die dritte Reaktion:** Terephthaloylchlorid mit dem Diamin sowie erhitztes Dimethylterephthalat mit dem Diamin.

- **5.4(a):** Das lineare Poly(p-benzamid)-Tetramer:



wobei R für para-Phenylen steht. Seine explizite SMILES-Notation ist unten angegeben.

- **5.4(b):** $\overline{P}_n = 25$ Monomerreste pro Kette, bei einem Gleichgewichtsumsatz von $p = 0.960$.

Lösung

5.1 — Durch Wasserstoffbrücken verbundene Schichten

PPTA ist **Poly(p-phenylterephthalamid)**. Sein Wiederholungsfragment hat die SMILES-Notation [*]Nc1ccc(NC(=O)c2ccc(C(=O)[*])cc2)cc1.

Die beiden [*]-Atome kennzeichnen die Fortsetzung in benachbarte Wiederholungseinheiten; diese Notation beschreibt die Verknüpfung durch kovalente Bindungen.

So zeichnen Sie die geforderte Schicht:

1. Zeichnen Sie drei gestreckte PPTA-Ketten mit parallelen Kettenachsen und überwiegend trans-konfigurierten Amidgruppen.
2. Richten Sie benachbarte Ketten so aus, dass eine in den Zwischenraum gerichtete $\text{N}-\text{H}$ -Gruppe eines Amids einem Carbonylsauerstoffatom der benachbarten Kette gegenüberliegt.
3. Zeichnen Sie eine gestrichelte Wasserstoffbrücke von diesem Wasserstoffatom zum Sauerstoffatom:



4. Wiederholen Sie diese Kontakte entlang beider Zwischenräume, sodass die mittlere Kette mit beiden äußeren Ketten Wasserstoffbrücken bildet.

Die nahezu linearen Donor-Wasserstoff-Akzeptor-Kontakte halten die Ketten innerhalb der Schicht zusammen. Ihre räumliche Anordnung und die Konformationen der Amidgruppen sind durch die SMILES-Notation nicht festgelegt.

5.2 — Erforderlicher Umsatz für eine Kettenlänge von 500

Jedes Monomer ist bifunktionell, sodass die anfängliche Anzahl funktioneller Gruppen $2U_0$ beträgt. Beim Umsatzgrad p beträgt die Anzahl der umgesetzten funktionellen Gruppen $2U_0p$.

Jede neue Amidbindung verbraucht zwei funktionelle Gruppen. Folglich beträgt die Anzahl der gebildeten Bindungen U_0p . Bei einer linearen Polymerisation ohne Cyclisierung verringert jede Bindung die Anzahl der separaten Moleküle um eins:

$$N_t = U_0 - U_0p = U_0(1 - p).$$

Die zahlenmittlere Kettenlänge folgt daher der Carothers-Gleichung:

$$\overline{P}_n = \frac{U_0}{N_t} = \frac{1}{1 - p}.$$

Somit gilt:

$$500 = \frac{1}{1 - p} \implies p = 1 - \frac{1}{500} = \boxed{0.998 = 99.8\%}.$$

Die Kettenlänge zählt hier die einzelnen Reste der ursprünglichen Monomere.

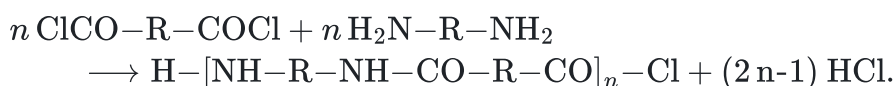
5.3 — Geeignete Synthesewege

Das in allen Fällen verwendete Diamin ist **p-Phenylendiamin**, auch Benzol-1,4-diamin genannt, mit der SMILES-Notation Nc1ccc(N)cc1.

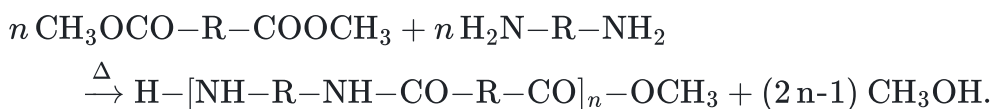
Reaktionsschema, von oben nach unten	Carbonylhaltiges Monomer und SMILES-Notation	Funktioniert unter den angegebenen Bedingungen?	Begründung
1	Terephthalsäure, <chem>O=C(O)c1ccc(C(=O)O)cc1</chem>	Nein	Bei 25 °C gehen die nicht aktivierte Carbonsäure und das Amin vorwiegend eine Säure-Base-Reaktion ein. Unter diesen Bedingungen findet keine wirksame Amidierung unter Wasserabspaltung statt.
2	Terephthaloylchlorid, <chem>O=C(Cl)c1ccc(C(=O)Cl)cc1</chem>	Ja	Säurechloride acylieren Amine leicht. Die Base fängt die entstehende Säure ab und erhält die Nukleophilie des Amins.
3	Dimethylterephthalat, <chem>COC(=O)c1ccc(C(=O)OC)cc1</chem>	Ja	Erhitzen ermöglicht die Aminolyse des Esters: Unter Abspaltung von Methanol bilden sich Amidbindungen.
4	Di-tert-butylterephthalat, <chem>CC(C)(C)OC(=O)c1ccc(C(=O)OC(C)(C)C)cc1</chem>	Nein	Der sterisch gehinderte, nicht aktivierte tert-Butylester geht mit diesem aromatischen Diamin bei 30 °C keine wirksame Aminolyse ein.

Für ausgeglichene Polymerisationsgleichungen bezeichne **R para-Phenyl**, auch Benzol-1,4-diyl genannt, mit der Fragment-SMILES-Notation [*]c1ccc([*])cc1. In den folgenden verkürzten Strukturformeln bezeichnet CO eine Carbonylgruppe, C(=O).

Eine repräsentative endliche Kette, die n Moleküle jedes Monomers enthält, besitzt $2n - 1$ neu gebildete Amidbindungen. Der Syntheseweg über das Säurechlorid lautet daher:



Der entsprechende Syntheseweg über den Methylester lautet:



In diesen Gleichungen sind die Endgruppen ausdrücklich enthalten: Das vorangestellte Wasserstoffatom vervollständigt eine Aminoendgruppe, während am anderen Ende eine Säurechlorid- bzw. Methylestergruppe erhalten bleibt.

Die Nebenprodukte sind **Chlorwasserstoff**, SMILES-Notation Cl, bzw. **Methanol**, SMILES-Notation CO. Im zweiten Reaktionsschema fängt die zugesetzte Base den Chlorwasserstoff ab.

5.4(a) — Aramid aus 4-Aminobenzoesäure

Das Monomer ist **4-Aminobenzoesäure**, SMILES-Notation Nc1ccc(C(=O)O)cc1. Seine Aminogruppe reagiert mit der Carboxylgruppe eines anderen Moleküls, wobei **Poly(p-benzamid)** entsteht.

Vier Monomere bilden drei Amidbindungen und setzen drei Moleküle **Wasser**, SMILES-Notation O, frei:



Das **lineare 4-Aminobenzoesäure-Tetramer** hat die SMILES-Notation

Nc1ccc(C(=O)Nc2ccc(C(=O)Nc3ccc(C(=O)Nc4ccc(C(=O)O)cc4)cc3)cc2)cc1.

Die geforderte Zeichnung sollte vier Benzolringe zeigen, die jeweils in para-Stellung substituiert und nacheinander durch drei $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ -Bindeglieder verbunden sind. An einem Ende befindet sich eine Aminogruppe, am anderen eine Carboxylgruppe. Die Summenformel lautet $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5$.

5.4(b) — Kettenlänge im Gleichgewicht in einem geschlossenen Gefäß

Wir verwenden das angegebene Gleichgewicht der funktionellen Gruppen:



Es sei c_0 die anfängliche Monomerkonzentration in mol L^{-1} . Unter der Annahme, dass das Ausgangsmonomer kein Wasser enthält, entsteht bei der Bildung jeder Amidbindung ein Wassermolekül, das im geschlossenen Gefäß verbleibt.

Beim Umsatzgrad p gilt:

$$[\text{C}] = [\text{A}] = c_0(1 - p), \quad [\text{Am}] = [\text{H}_2\text{O}] = c_0p.$$

Nach dem Gleichgewichtsmodell der Aufgabe gilt:

$$K = \frac{[\text{Am}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}][\text{A}]} = \frac{(c_0p)^2}{[c_0(1 - p)]^2} = \left(\frac{p}{1 - p} \right)^2.$$

Daraus folgt:

$$\frac{p}{1 - p} = \sqrt{576} = 24, \quad p = \frac{24}{25} = 0.960.$$

Mit der Beziehung für die Kettenzahl aus 5.2 ergibt sich:

$$\boxed{\overline{P}_n = \frac{1}{1 - p} = 25}.$$

Damit beträgt der Mittelwert im Gleichgewicht **25 Monomerreste pro Kette**.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 6: Phospholipide in Membranen

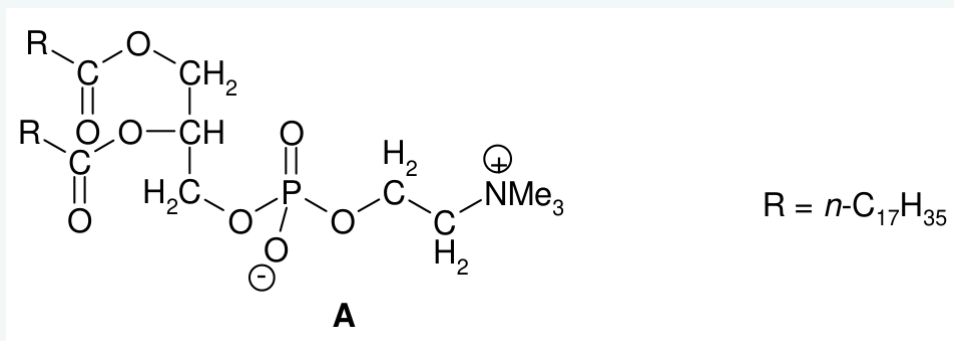
Thema III - Chemie funktioneller Moleküle in der Natur

Eine Herausforderung der Chemie besteht darin, herauszufinden, was die Natur leistet und wie die Strukturen biologisch aktiver Moleküle mit ihrer Funktion zusammenhängen.

AUFGABE 6

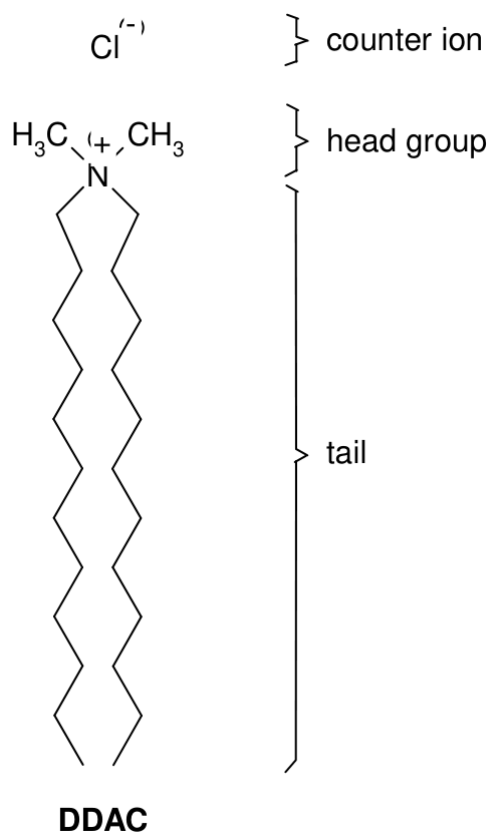
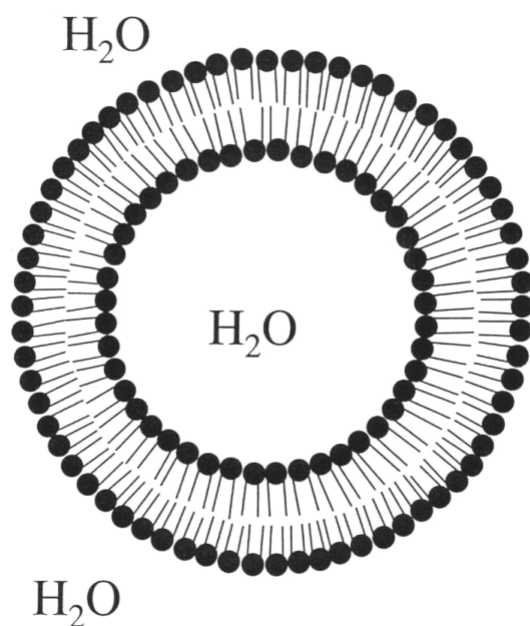
Phospholipide in Membranen

Biologische Zellmembranen sind komplexe, funktionelle, nichtkovalente Molekülverbände, die größtenteils aus Lipiden und Proteinen bestehen. Ihre Funktion ist für die Lebensvorgänge von entscheidender Bedeutung. Sie trennen die Zelle von ihrer Umgebung und bestimmen zugleich den spezifischen Informationsfluss zwischen dem Zellinhalt und der Umgebung. Phospholipide gehören zu den wichtigsten Bestandteilen von Zellmembranen. Ein Beispiel ist die Verbindung **A**.



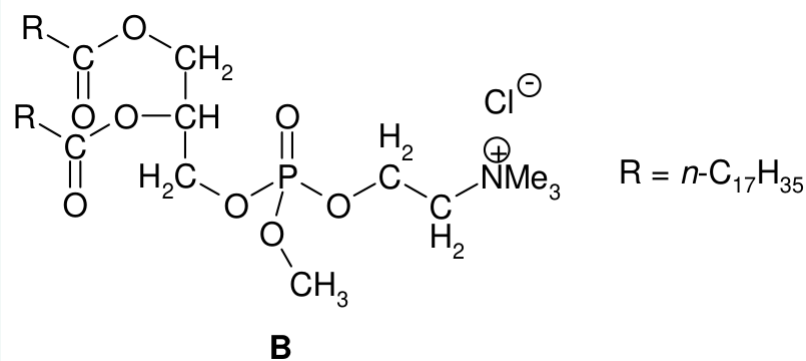
Beim Dispergieren in Wasser (oberhalb einer niedrigen kritischen Konzentration) bildet die Verbindung **A** geschlossene Doppelschichtstrukturen, die als Liposomen bezeichnet werden und als Modellverbindungen zur Untersuchung von Aspekten der Chemie der strukturell wesentlich komplexeren Zellmembranen dienen. Liposomen sind kugelförmige Aggregate, deren polare oder ionische Kopfgruppen mit Wasser in Kontakt stehen und deren Alkylketten in einem hydrophoben Kern abgeschirmt sind. Die Doppelschichtstruktur umschließt einen wässrigen Innenraum.

Auch *synthetische* Tenside mit zwei hydrophoben Ketten bilden geschlossene Doppelschichtaggregate, die Liposomen ähneln, jedoch als Vesikel bezeichnet werden. Ein Beispiel ist Di-*n*-dodecyldimethylammoniumchlorid (**DDAC**).



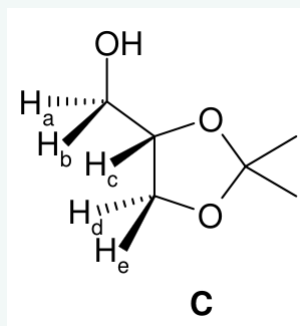
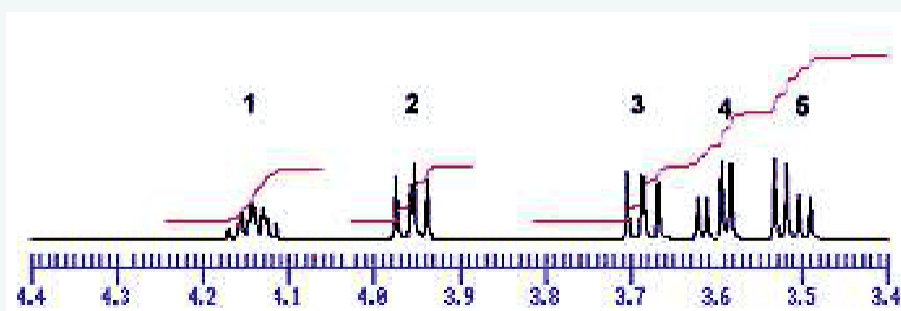
6.1 (a) Wie viele Stereoisomere sind für die Verbindung **A** möglich?

(b) Wie viele Stereoisomere sind für das Trialkylphosphat **B** möglich?



Eine Vorstufe für die Synthese der Verbindung **A** ist das von Glycerin abgeleitete Acetonid **C**. Ein Teil des ^1H -NMR-Spektrums der Verbindung **C** ist unten dargestellt.

6.2 Welche Signalnummer im ^1H -NMR-Spektrum entspricht dem Proton H_c ?



Die Doppelschicht eines Liposoms lässt sich durch V (das Volumen der Kohlenwasserstoffketten), a_0 (die optimale Querschnittsfläche der Kopfgruppen des Phospholipids im Aggregat) und l_c (die maximale Kettenlänge, die die Alkylgruppe annehmen kann) charakterisieren. Eine gute Näherung für unverzweigte Alkylketten mit n Kohlenstoffatomen liefert:

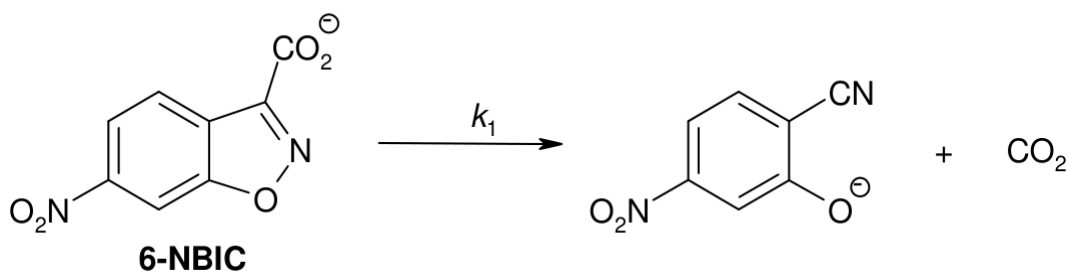
$$V = (27.4 + 26.99 n) \times 10^{-3} \text{ nm}^3$$

$$l_c = (0.154 + 0.1265 n) \text{ nm}$$

Bei sehr großen Werten von n überwiegen die Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten gegenüber den Abstoßungen zwischen den Kopfgruppen.

6.3 Berechnen Sie die minimale Querschnittsfläche der Kopfgruppen für solche sehr großen Werte von n .

Aus **DDAC** gebildete Vesikel (oberhalb seiner kritischen Vesikelkonzentration, cvc) katalysieren die unimolekulare Decarboxylierung von 6-Nitrobenzisoxazol-3-carboxylat (**6-NBIC**).



In Wasser gilt bei 25 °C $k_1 = 3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Bei der Konzentration c_1 von **DDAC**, bei der **6-NBIC** vollständig an die Vesikel gebunden ist, gilt $k_1 = 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

6.4 Skizzieren Sie den Verlauf von k_1 in Abhängigkeit von **[DDAC]** für **[DDAC] = 0 → 3c₁**.

6.5 Der Hauptgrund für die effiziente Katalyse der Decarboxylierung von **6-NBIC** durch **DDAC**-Vesikel ist:

- ☐ Die Decarboxylierung wird durch die an die Oberfläche der Vesikel gebundenen Cl^- -Ionen katalysiert.
- ☐ Effizienter Verlust der Hydrathülle der Carboxylatgruppe des an Vesikel gebundenen 6-NBIC.
- ☐ Starke Bindung von CO_2 im Inneren des Vesikels.
- ☐ Starke Bindung des organischen Reaktionsprodukts an die Vesikel im Vergleich zur Bindung von 6-NBIC.

Kreuzen Sie die richtige Antwort an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **6.1(a): 2 Stereoisomere**, ein Enantiomerenpaar.
- **6.1(b): 4 Stereoisomere**, die zwei Enantiomerenpaare bilden.
- **6.2: Signal 1**, bei ungefähr $\delta = 4.14 \text{ ppm}$.
- **6.3:** $a_{0,\min} = 0.2134 \text{ nm}^2$ pro Kopfgruppe.
- **6.4:** Beginn bei $3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; oberhalb der cvc Anstieg in Richtung $2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, wobei das Plateau bei c_1 erreicht wird. Bis $3c_1$ bleibt der Wert auf diesem Plateau.
- **6.5: Die zweite Option:** effizienter Verlust der Hydrathülle der Carboxylatgruppe des an Vesikel gebundenen 6-NBIC.

Lösung

6.1(a) — Stereoisomere von A

Die Verbindung **A** ist Distearoylphosphatidylcholin. Ihr zentrales Glycerin-Kohlenstoffatom ist an vier verschiedene Gruppen gebunden: Wasserstoff, ein Ester-Sauerstoffatom, eine veresterte endständige Methylengruppe und eine phosphorylierte endständige Methylengruppe. Es ist daher stereogen.

Das Phosphoratom ist **kein** zusätzliches stereogenes Zentrum. Seine beiden nicht veresterten Sauerstoffatome sind konstitutionell äquivalent: Die Darstellung mit einer Doppelbindung und einem negativ geladenen Sauerstoffatom stellt eine mesomere Grenzstruktur dar. Das Stickstoffatom der Trimethylammoniumgruppe ist ebenfalls nicht stereogen, da drei seiner Substituenten identische Methylgruppen sind.

Folglich gibt es ein stereogenes Zentrum:

$$N_{\text{Stereoisomere}} = 2^1 = \boxed{2}.$$

Die beiden Enantiomere sind:

Konfiguration am Glycerin-Kohlenstoffatom	Isomerische SMILES
<i>R</i> -Distearoylphosphatidylcholin	<chem>C[N+](C)(C)CCOP(=O)([O-])OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC</chem>
<i>S</i> -Distearoylphosphatidylcholin	<chem>C[N+](C)(C)CCOP(=O)([O-])OC[C@@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC</chem>

6.1(b) — Stereoisomere von B

Die Verbindung **B** ist der Phosphat-O-methylester von Distearoylphosphatidylcholin in Form seines Chloridsalzes.

Das stereogene Zentrum am Glycerin bleibt erhalten. Phosphor trägt nun vier verschiedene sauerstoffhaltige Liganden: ein Oxo-Sauerstoffatom, eine Methoxygruppe, die von Cholin abgeleitete Gruppe und die von Glycerin abgeleitete Gruppe. Seine annähernd tetraedrische Anordnung führt daher zu einem zweiten stereogenen Zentrum.

Es gibt keine innere Symmetrie, die eine meso-Form hervorbringt, daher gilt

$$N_{\text{Stereoisomere}} = 2^2 = \boxed{4}.$$

Die Konfigurationen werden in der Reihenfolge (**Glycerin-Kohlenstoffatom, Phosphor**) angegeben:

Konfiguration	Isomerische SMILES
(<i>R, R</i>)	<chem>CO[P@](=O)(OCC[N+](C)(C)C)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC.[Cl-]</chem>
(<i>S, R</i>)	<chem>CO[P@](=O)(OCC[N+](C)(C)C)OC[C@@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC.[Cl-]</chem>
(<i>R, S</i>)	<chem>CO[P@@](=O)(OCC[N+](C)(C)C)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC.[Cl-]</chem>
(<i>S, S</i>)	<chem>CO[P@@](=O)(OCC[N+](C)(C)C)OC[C@@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC.[Cl-]</chem>

Die Enantiomerenpaare sind (*R, R*)/(*S, S*) und (*R, S*)/(*S, R*).

6.2 — Zuordnung von H_c

Die Verbindung **C** ist Glycerinacetonid, auch **Solketal** oder **(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methanol** genannt. Das dargestellte Enantiomer ist *S*, mit dem SMILES CC1(C)OC[C@H](CO)O1.

Das Methinproton H_c hat vier vicinale Protonennachbarn:

$$H_a, \quad H_b, \quad H_d, \quad H_e.$$

Die beiden Protonen innerhalb jeder Methylengruppe sind diastereotop und müssen nicht dieselben Kopplungskonstanten zu H_c aufweisen. Daher kann H_c ein Dublett von Dubletts von Dubletts von Dubletts ergeben, wobei überlappende oder nicht aufgelöste Linien ein komplexes Multiplett erzeugen.

Jedes der anderen gekennzeichneten Protonen hat hingegen einen geminalen Partner und einen vicinalen Methin-Nachbarn, was zu einem einfacheren Hauptaufspaltungsmuster führt.

Das komplexe Multiplett bei ungefähr 4.14 ppm, das mit **1** gekennzeichnet ist, entspricht daher H_c :

Signal 1.

6.3 — Minimale Kopfgruppenfläche

Im Grenzfall einer dicht gepackten Anordnung nimmt das einer Kopfgruppe zugeordnete Kohlenwasserstoffvolumen eine Säule mit der Querschnittsfläche a_0 und der Kettenprojektion l ein:

$$V = a_0 l.$$

Da die Kettenprojektion l_c nicht überschreiten kann, gilt

$$a_0 \geq \frac{V}{l_c}.$$

Die kleinste Fläche entspricht der maximalen Kettenstreckung. Mit V gemäß der Definition in der Aufgabenstellung ergibt sich:

$$\begin{aligned} a_{0,\min} &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{(27.4 + 26.99n) \times 10^{-3} \text{ nm}^3}{(0.154 + 0.1265n) \text{ nm}} \\ &= \frac{26.99 \times 10^{-3}}{0.1265} \text{ nm}^2 \\ &= 0.213359 \dots \text{ nm}^2. \end{aligned}$$

Somit gilt

$$a_{0,\min} = 0.2134 \text{ nm}^2 \text{ pro Kopfgruppe}.$$

6.4 — Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von der DDAC-Konzentration

DDAC ist **Di-*n*-dodecyldimethylammoniumchlorid**, SMILES CCCCCCCCCCCC[N+](C)(C)CCCCCCCCCCCC.[Cl-].

Sei f_b der Anteil des an Vesikel gebundenen Substrats. Bei der üblichen Beschreibung unter Annahme eines schnellen Austauschs ist die beobachtete Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung

$$k_1 = (1 - f_b)k_w + f_b k_v,$$

wobei

$$k_w = 3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}, \quad k_v = 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Tragen Sie auf der horizontalen Achse [DDAC] von 0 bis $3c_1$ und auf der vertikalen Achse k_1 in s^{-1} auf. Die Kurve sollte folgende Merkmale aufweisen:

1. **Von null bis zur cvc:** eine annähernd horizontale Basislinie bei $3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.
2. **Oberhalb der cvc:** ein monotoner Anstieg, da ein zunehmender Anteil von 6-NBIC an Vesikel bindet.

3. **Bei** c_1 : Die Kurve erreicht den Wert bei vollständiger Bindung, $2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

4. **Von** c_1 **bis** $3c_1$: ein horizontales Plateau bei $2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Da die Reaktion unimolekular ist, erhöhen zusätzliche Vesikel die intrinsische Geschwindigkeitskonstante nicht, sobald das gesamte Substrat gebunden ist. Der Plateauwert beträgt ungefähr das

$$\frac{k_v}{k_w} = \frac{2.1 \times 10^{-3}}{3.1 \times 10^{-6}} \approx 6.8 \times 10^2$$

Fache des Werts in wässriger Lösung. Bei einer linearen vertikalen Skala liegt die anfängliche Basislinie daher sehr nahe bei null.

6.5 — Ursache der katalytischen Wirkung

Das betreffende Edukt und die Produkte sind:

Spezies	SMILES
6-Nitro-1,2-benzisoxazol-3-carboxylat, 6-NBIC	<chem>O=C([O-])c1noc2cc([N+](=O)[O-])ccc12</chem>
2-Cyano-5-nitrophenolat	<chem>N#Cc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[O-]</chem>
Kohlenstoffdioxid	<chem>O=C=O</chem>

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung in Summenformeln lautet



Die Umsetzung umfasst eine Decarboxylierung und die Öffnung des heterocyclischen Rings: Die Bildung der Nitrilgruppe geht mit der Spaltung der Stickstoff–Sauerstoff-Bindung einher, deren Elektronenpaar auf das Sauerstoffatom übergeht, das zum Phenolat-Sauerstoffatom wird.

In Wasser, SMILES O, stabilisieren Wasserstoffbrückenbindungen die lokalisierte Carboxylatladung des Edukts stark. Die Bindung an der Vesikelgrenzfläche verringert diese Hydratation. Das Edukt verliert folglich mehr Solvationsstabilisierung als der Übergangszustand, in dem während der Decarboxylierung und Ringöffnung eine Ladungsumverteilung stattfindet. Dies senkt die freie Aktivierungsenergie und beschleunigt die Reaktion.

Kreuzen Sie daher an:

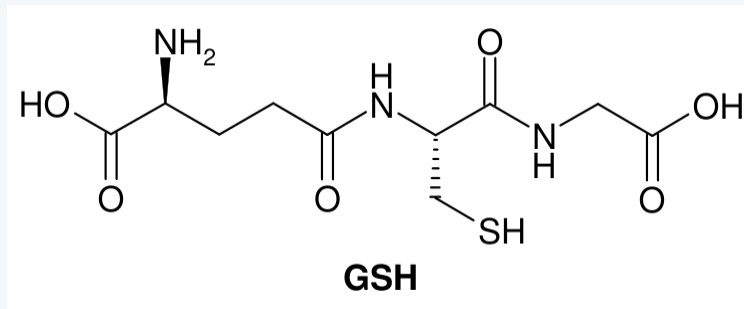
Effizienter Verlust der Hydrathülle der Carboxylatgruppe des an Vesikel gebundenen 6-NBIC.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 7: Glutathion, ein essenzielles Minipeptid

Glutathion, abgekürzt GSH, ist ein kleines Peptid, das in nahezu allen tierischen Geweben vorkommt. GSH erfüllt wichtige biologische Funktionen, beispielsweise die Entgiftung elektrophiler Chemikalien und die Reduktion (organischer) Peroxide im Blut. Eine elektrophile Verbindung reagiert insbesondere in der Leber irreversibel mit GSH zu einem Primärprodukt, das durch eine Reihe von Biotransformationen in eine sogenannte *Mercaptursäure* umgewandelt wird,

die über den Urin ausgeschieden wird. Oxidationsmittel reagieren mit GSH zum Disulfid GSSG, das mithilfe von Reduktasen enzymatisch wieder in GSH umgewandelt werden kann. Das Verhältnis GSH/GSSG beträgt in den meisten Zellen ≥ 500 .



7.1 (a) Wie viele Aminosäurereste sind in GSH enthalten?

(b) Zeichnen Sie die Strukturen der entsprechenden Aminosäuren und kennzeichnen Sie die Chiralitätszentren mit einem Sternchen.

Eine Mercaptursäure **A**, die aus dem Urin einer Person isoliert wurde, die Acrylnitril ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$) ausgesetzt war, hat die Summenformel $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Das ^1H -NMR-Spektrum von **A** in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ist in Abbildung 1 dargestellt. Wird das Produkt mit D_2O vorbehandelt, sind die Signale bei δ 12.8 und δ 6.8 nicht mehr vorhanden, und Signal 3 vereinfacht sich.

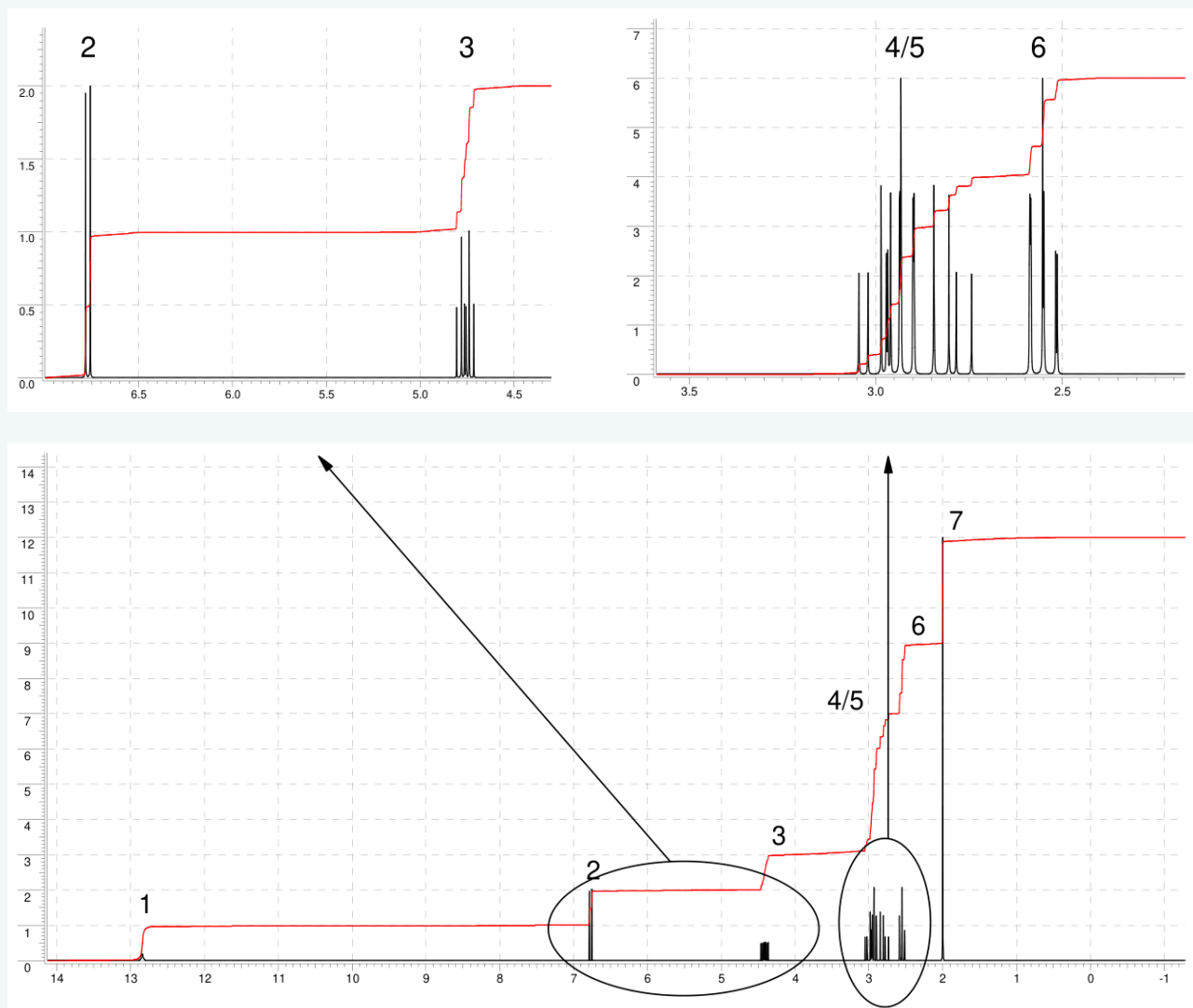


Abbildung 1

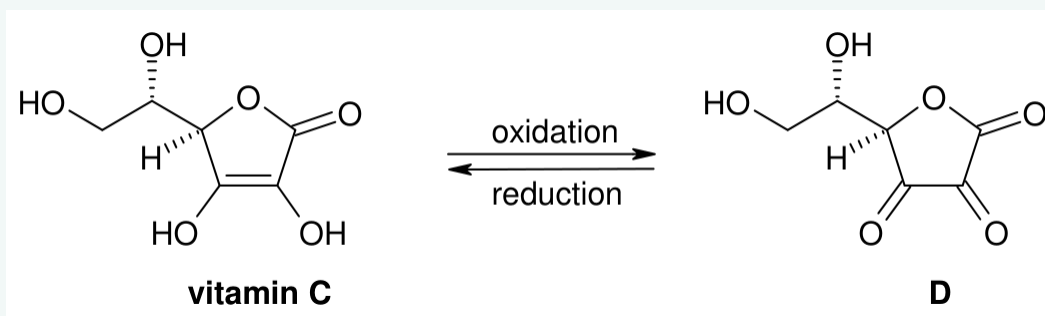
7.2 (a) Die NMR-Signale entsprechen Protonen in den folgenden Gruppen: CH, CH₂, CH₃, OH und NH. Tragen Sie für die Signale 1 – 7 die jeweils zugehörige Protonengruppe in die Kästchen ein.

Signale	1	2	3	4/5	6	7
Protonen						

(b) Wie viele Kohlenstoffatome, die keine Protonen tragen, sind in Verbindung **A** enthalten?

(c) Zeichnen Sie die Struktur von Verbindung **A**.

Vitamin C (Ascorbinsäure) reagiert mit Oxidationsmitteln zu Dehydroascorbinsäure **D**



7.3 Der Verzehr von frischem Obst und Gemüse ist gesund

- ☐ weil Vitamin C einen Komplex mit GSH bildet.
- ☐ weil Vitamin C mit elektrophilen Verbindungen reagiert.
- ☐ weil Vitamin C Oxidationsmittel entfernt und einen unerwünschten Verbrauch von GSH verhindert.
- ☐ aus vielen Gründen, von denen jedoch keiner etwas mit GSH zu tun hat.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **7.1(a): Drei Aminosäurereste.**
- **7.1(b):**
- **L-Glutaminsäure:** N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)O. Kennzeichnen Sie ihr α -Kohlenstoffatom mit einem Sternchen; es hat *S*-Konfiguration.
- **L-Cystein:** N[C@@H](CS)C(=O)O. Kennzeichnen Sie sein α -Kohlenstoffatom mit einem Sternchen; es hat *R*-Konfiguration.
- **Glycin:** NCC(=O)O. Es hat **kein Chiralitätszentrum**.
- **7.2(a):** 1 : OH; 2 : NH; 3 : CH; 4/5 : zwei CH₂-Gruppen; 6 : CH₂; 7 : CH₃.
- **7.2(b): Drei:** das Carboxyl-Kohlenstoffatom, das Carbonyl-Kohlenstoffatom der Amidgruppe und das Nitril-Kohlenstoffatom.
- **7.2(c): N-Acetyl-S-(2-cyanethyl)-L-cystein**, CC(=O)N[C@@H](CSCCC#N)C(=O)O. Sein α -Kohlenstoffatom hat *R*-Konfiguration.

- **7.3:** Wählen Sie die **dritte Aussage**: „weil Vitamin C Oxidationsmittel entfernt und einen unerwünschten Verbrauch von GSH verhindert.“

Lösung

7.1(a)

GSH ist **γ -L-Glutamyl-L-cysteinylglycine** mit dem SMILES-Code N[C@@H](CCC(=O)N[C@@H](CS)C(=O)NCC(=O)O)C(=O)O.

Die beiden Amidbindungen verbinden einen Glutaminsäurerest, einen Cysteinrest und einen Glycinrest. Somit enthält GSH **drei Aminosäurereste**. Die Glutamybindung erfolgt über die Carboxylgruppe der Seitenkette der Glutaminsäure.

7.1(b)

Die freien Aminosäuren haben die folgenden Strukturen. Ein Sternchen über einer CH-Gruppe kennzeichnet deren Kohlenstoffatom.

Aminosäure	Struktur mit gekennzeichnetem Chiralitätszentrum	Konfiguration
L-Glutaminsäure	$\text{HOOC} - \overset{*}{\text{CH}}(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	<i>S</i>
L-Cystein	$\text{HOOC} - \overset{*}{\text{CH}}(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{SH}$	<i>R</i>
Glycin	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	Achiral

Das α -Kohlenstoffatom der Glutaminsäure und das des Cysteins tragen jeweils vier verschiedene Substituenten. Das α -Kohlenstoffatom des Glycins trägt zwei identische Wasserstoffatome und ist daher nicht chiral.

L-Cystein hat *R*-Konfiguration, weil seine schwefelhaltige Seitenkette eine höhere CIP-Priorität als seine Carboxylgruppe hat; dies ändert nichts an seiner Bezeichnung als L-Aminosäure.

7.2(a)

Die Stufenhöhen der Integralkurve ergeben die Protonenzahlen:

Signal	Ungefäher Wert von δ / ppm	Anzahl der Protonen	Zuordnung
1	12.8	1	OH der Carboxylgruppe
2	6.8	1	NH der Amidgruppe
3	4.8	1	CH
4/5	2.7–3.1	insgesamt 4	Zwei CH_2 -Gruppen
6	2.55	2	CH_2
7	2.0	3	CH_3

Die Signale 1 und 2 verschwinden nach der Behandlung mit D_2O , wodurch austauschbare Wasserstoffatome identifiziert werden. Das sehr weit tieffeldverschobene Signal bei $\delta 12.8$ ist charakteristisch für ein Carboxylproton. Signal 2 gehört folglich zum NH-Proton.

Das Integral von Signal 3 entspricht einem Proton; es wird der α -CH-Gruppe der Aminosäure zugeordnet. Seine Vereinfachung nach dem Deuteriumaustausch zeigt, dass ein Teil seiner ursprünglichen Aufspaltung durch die Kopplung mit dem benachbarten NH-Proton zustande kam.

Die übrigen Integrale weisen auf drei Methylengruppen und eine Methylgruppe hin. Insgesamt sind es

$$1 + 1 + 1 + 4 + 2 + 3 = 12$$

Wasserstoffatome, in Übereinstimmung mit $C_8H_{12}N_2O_3S$.

7.2(b)

Die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome gehören zu einer CH-, drei CH₂- und einer CH₃-Gruppe. Auf diese entfallen

$$1 + 3 + 1 = 5$$

Kohlenstoffatome. Da **A** acht Kohlenstoffatome enthält, beträgt die Anzahl der Kohlenstoffatome ohne gebundene Wasserstoffatome

$$8 - 5 = 3.$$

In der identifizierten Struktur sind dies die beiden Carbonyl-Kohlenstoffatome und das Nitril-Kohlenstoffatom.

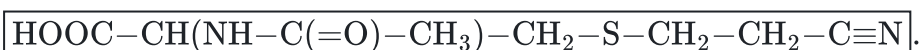
7.2(c)

Acrylnitril, $C=CC\equiv N$, ist ein aktiviertes Alken. Die konjugierte Addition des Cystein-Schwefelatoms von GSH an dessen endständiges Alken-Kohlenstoffatom erzeugt das Fragment



Der Cysteinanteil liefert die Carboxylgruppe, die α -CH-Gruppe und eine weitere an Schwefel gebundene Methylengruppe. Die Abspaltung der Glutamy- und Glycylanteile und die Acetylierung der verbleibenden Aminogruppe ergeben die Mercaptursäure.

Das Methylsignal nahe $\delta 2.0$ stützt zusammen mit der NH-Gruppe des Amids die Zuordnung einer N-Acetylgruppe, $-NH-C(=O)-CH_3$. Die Kombination dieser Fragmente ergibt



Somit ist **A N-Acetyl-S-(2-cyanethyl)-L-cystein**, $CC(=O)N[C@@H](CSCCC\equiv N)C(=O)O$. Zeichnen Sie das α -Kohlenstoffatom in der *R*-Konfiguration, die vom Cysteinrest des GSH erhalten bleibt.

Die Struktur erklärt jedes Signal:

- Die Wasserstoffatome der Carboxyl- und der Amidgruppe ergeben die Signale 1 und 2.
- Die α -CH-Gruppe ergibt Signal 3.
- Die beiden an Schwefel angrenzenden Methylengruppen ergeben die überlappenden Signale 4/5.
- Die an die Nitrilgruppe angrenzende Methylengruppe ergibt Signal 6.
- Die Methylgruppe des Acetylrests ergibt Signal 7.

Die Anzahl ihrer Wasserstoffatome beträgt $1_{OH} + 1_{NH} + 1_{CH} + 6_{CH_2} + 3_{CH_3} = 12$. Ihre drei Sauerstoffatome gehören zur Carboxyl- und zur Amidgruppe, und ihre beiden Stickstoffatome gehören zur Amid- und zur Nitrilgruppe.

Als weitere Kontrolle ergibt sich für den Doppelbindungsäquivalentwert

$$\text{DBE} = \frac{2(8) + 2 + 2 - 12}{2} = 4.$$

Die beiden Carbonylgruppen tragen zwei Einheiten bei, und die Nitril-Dreifachbindung trägt zwei weitere bei.

7.3

Wählen Sie die **dritte Aussage**.

Vitamin C, **L-Ascorbinsäure**, $\text{OC}[\text{C}(\text{H})](\text{O})[\text{C}(\text{H})]\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{O})=\text{C}1\text{O}$, reduziert Oxidationsmittel und wird dabei zu **Dehydroascorbinsäure D**, $\text{OC}[\text{C}(\text{H})](\text{O})[\text{C}(\text{H})]\text{OC}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}1=\text{O}$, oxidiert, wie in der Aufgabenstellung dargestellt. Die entsprechende ausgeglichene Oxidationshalbreaktion lautet



Durch die Abgabe von Elektronen an Oxidationsmittel verringert Vitamin C die Menge an GSH, die zu deren Entfernung verbraucht werden muss, und trägt so zum Erhalt von reduziertem Glutathion bei.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 8: Beleuchtungslampen

Thema IV - Chemie im Zusammenhang mit Licht und Energie

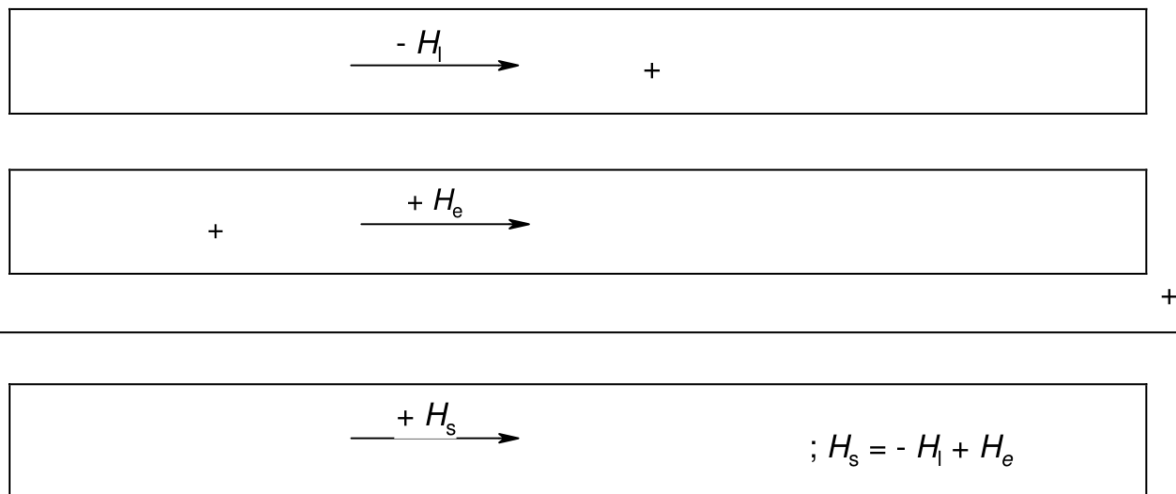
Die Chemie spielt eine wichtige Rolle bei der Deckung unseres Bedarfs an Licht und Energie. Unser Leben ist ohne künstliches Licht und Energie für die Mobilität undenkbar.

AUFGABE 8

BELEUCHTUNGSLAMPEN

Seit 1891 werden in den Niederlanden Beleuchtungslampen hergestellt. Die heutige Verbesserung gegenüber der ersten Lampe ist enorm, insbesondere durch die Einführung von Gasentladungslampen. Die Lebensdauer hat sich um Größenordnungen erhöht. Auch die Farbe ist ein wichtiger Aspekt. Heute werden Verbindungen der Seltenerdmetalle wie CeBr_3 zugesetzt, um in der Lampe eine Farbtemperatur von 6000 K zu erreichen. Diese Verbindungen sind bei Raumtemperatur ionische Feststoffe und sublimieren beim Erhitzen teilweise, wobei ein Dampf aus neutralen Metallhalogenidmolekülen entsteht. Um einen hohen Dampfdruck zu erreichen, sollte die Sublimationsenthalpie möglichst niedrig sein.

8.1 Geben Sie einen thermochemischen Kreisprozess (Satz von Hess) für die Sublimation von CeBr_3 über einen Dampf aus einkernigen Ionen an. ($H_1 = H_{\text{lattice}}$; $H_e = H_{\text{electrostatic}}$; $H_s = H_{\text{sublimation}}$; H ist nicht absolut, H bedeutet ΔH)



Die Gitterenergie des Feststoffs kann mit der Born–Landé-Formel berechnet werden:

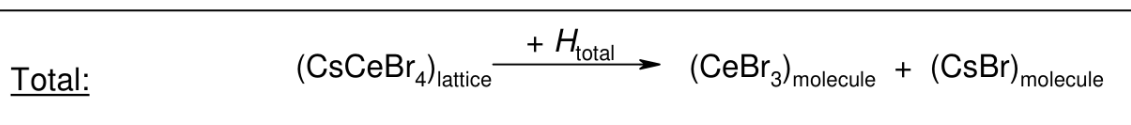
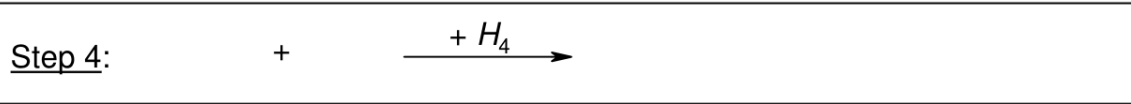
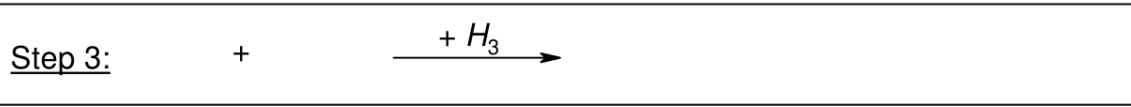
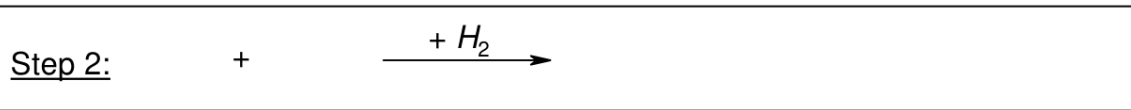
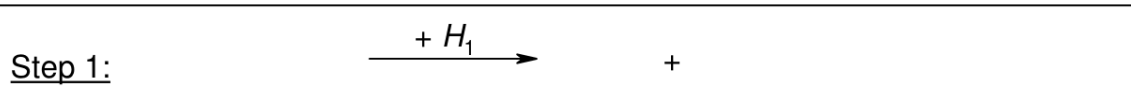
$$H_l = f \frac{Z_+ Z_- A e^2}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Der Faktor $f e^2$ (der zur Berechnung der Gitterenergie in kJ mol^{-1} erforderlich ist) beträgt 139, wenn die Ionenradien in nm eingesetzt werden. Die Madelung-Konstante A für das Gitter beträgt 2.985. Der Born-Exponent n ist 11. Die Ladungen der Ionen Z_+ und Z_- sind ganze Zahlen (Z_- ist negativ). Zur Berechnung der Energie von gasförmigem CeBr_3 (bei seiner Bildung aus Ionen) kann dieselbe Born–Landé-Formel ohne A verwendet werden. Die Struktur von CeBr_3 in der Gasphase ist trigonal-planar. Der Radius von Ce^{3+} beträgt 0.115 nm und der von Br^- 0.182 nm.

8.2 Berechnen Sie die Sublimationsenthalpie von CeBr_3 (in ganzen Zahlen; achten Sie auf die Vorzeichen!).

Es wurden Versuche unternommen, eine bessere Lampe herzustellen, indem dem CeBr_3 in der Lampe eine stöchiometrische Menge CsBr zugesetzt wurde, wodurch bei Raumtemperatur festes CsCeBr_4 entsteht. Wenn die Sublimationstemperatur sinkt, erhöht sich entsprechend die Lebensdauer der Lampe. Das CsCeBr_4 -Gitter besitzt eine NaCl -Struktur mit Cs^+ als Kationen und tetraedrischen CeBr_4^- als komplexen Anionen. Die Sublimation von CsCeBr_4 führt zu einem Dampf aus CsBr - und CeBr_3 -Molekülen.

8.3 Geben Sie die Reaktionsgleichungen des thermochemischen Kreisprozesses (Satz von Hess) für diesen Vorgang an, bei dem in einigen Schritten CeBr_4^- -Ionen, einkernige Ionen und/oder neutrale Moleküle in der Gasphase auftreten.



8.4 Berechnen Sie die Sublimationsenthalpie von CsCeBr_4 (in ganzen Zahlen).

Verwenden Sie für alle Schritte des Vorgangs die Born–Landé-Formel und geben Sie auch die einzelnen Energien an (achten Sie auf die Vorzeichen!). Die Madelung-Konstante für NaCl beträgt 1.75. Der Cs–Ce-Abstand im Gitter beträgt 0.617 nm. Das CeBr_4^- -Anion ist ein Tetraeder, bei dem das Verhältnis zwischen der Kantenlänge und dem Abstand einer Tetraederecke vom Schwerpunkt (Umkugelradius) $(2\sqrt{6})/3 = 1.633$ beträgt. Der Born-Exponent von CsBr ist 11. Der Radius von Cs^+ beträgt 0.181 nm.

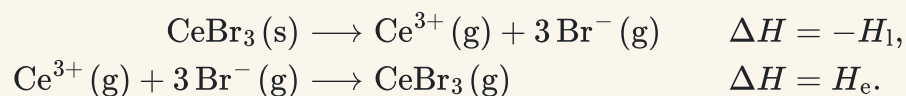
8.5 Schlussfolgerung aus den vorherigen Antworten: War die Zugabe von CsBr eine gute Idee? Kreuzen Sie die richtige Antwort an.

- ☐ Die Zugabe von CsBr ist kontraproduktiv.
- ☐ Die Zugabe von CsBr hat keinen Einfluss.
- ☐ Die Zugabe von CsBr ist vorteilhaft.
- ☐ Aus diesen Daten lässt sich keine eindeutige Antwort ableiten.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

• 8.1



Somit gilt $\text{CeBr}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CeBr}_3(\text{g})$, mit

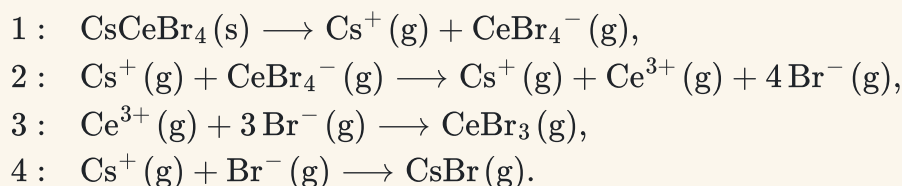
$$\boxed{H_s = -H_1 + H_e}.$$

• 8.2

$$H_1 = -3810, \quad H_e = -3092, \quad \boxed{H_s = +718 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Alle aufgeführten Energien sind in kJ mol^{-1} angegeben.

• 8.3 Eine konsistente Reihenfolge der vier Schritte lautet



Ihre Summe ist



• 8.4 Für die obige Reihenfolge:

$$\boxed{H_1 = +358, \quad H_2 = +3542, \quad H_3 = -3092, \quad H_4 = -348 \quad (\text{kJ mol}^{-1})}$$

$$\boxed{H_{\text{total}} = +460 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

• 8.5 Kreuzen Sie „Die Zugabe von CsBr ist vorteilhaft.“ an.

Lösung

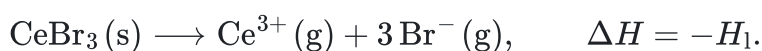
8.1 — Thermochemischer Kreisprozess für Cer(III)-bromid

Die Spezies sind Cer(III)-Ionen, Ce^{3+} , SMILES [Ce+3]; Bromidionen, Br^- , SMILES [Br-]; und neutrales gasförmiges Cer(III)-bromid, CeBr_3 , zusammenhängender SMILES [Ce](Br)(Br)Br. Das Molekül in der Gasphase ist trigonal-planar, mit Ce im Zentrum und drei Br-Atomen an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks. SMILES legt diese Geometrie nicht fest.

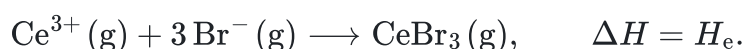
Festes Cer(III)-bromid bildet ein ausgedehntes Ionengitter; die Zusammensetzung seiner Formeleinheit kann durch [Ce+3].[Br-].[Br-].[Br-] dargestellt werden.

Der angegebene Born–Landé-Ausdruck verwendet vorzeichenbehaftete Ionenladungen. Folglich beschreibt $H_1 < 0$ die Bildung des Gitters aus getrennten gasförmigen Ionen. Das Aufbrechen des Gitters erfordert daher $-H_1 > 0$.

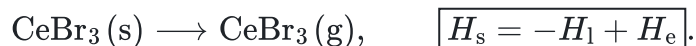
Tragen Sie in das erste Reaktionsfeld ein:



Tragen Sie in das zweite Feld die Assoziation der gasförmigen Ionen zu einem neutralen Molekül ein:



Bei der Addition dieser Gleichungen kürzen sich alle gasförmigen Ionen heraus. Im unteren Feld steht daher



8.2 — Sublimationsenthalpie von Cer(III)-bromid

Definieren Sie den gemeinsamen Faktor

$$C = fe^2 \left(1 - \frac{1}{n}\right) = 139 \left(1 - \frac{1}{11}\right) = 126.3636 \text{ kJ nm mol}^{-1}.$$

Der Ce–Br-Abstand beträgt

$$r = 0.115 + 0.182 = 0.297 \text{ nm}.$$

Wendet man den angegebenen Ausdruck für die Gitterenergie einmal pro Mol CeBr_3 an, erhält man

$$H_1 = C \frac{(3)(-1)(2.985)}{0.297} = -3810.06 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Für das gasförmige Molekül werden die Energien aller unterschiedlichen Ionenpaare unter Verwendung des vorgegebenen Ausdrucks ohne Madelung-Konstante summiert.

Es gibt drei anziehende Ce–Br-Paare. Außerdem gibt es drei abstoßende Br–Br-Paare, deren Abstand sich aus dem Br–Ce–Br-Winkel von 120° ergibt:

$$d_{\text{Br-Br}} = \sqrt{r^2 + r^2 - 2r^2 \cos 120^\circ} = \sqrt{3} r = 0.514419 \text{ nm}.$$

Somit gilt

$$\begin{aligned} H_e &= C \left[3 \frac{(3)(-1)}{r} + 3 \frac{(-1)(-1)}{\sqrt{3} r} \right] \\ &= \frac{126.3636}{0.297} \left(-9 + \frac{3}{\sqrt{3}} \right) \\ &= -3092.27 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Der anziehende Beitrag beträgt $-3829.20 \text{ kJ mol}^{-1}$, während die Bromid–Bromid-Abstoßung einen Beitrag von $+736.93 \text{ kJ mol}^{-1}$ liefert.

Der Satz von Hess ergibt

$$\begin{aligned} H_s &= -(-3810.06) + (-3092.27) \\ &= 717.78 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Auf die geforderte ganze Zahl gerundet ergibt sich daher

$$\boxed{H_s(\text{CeBr}_3) = +718 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

8.3 — Thermochemischer Kreisprozess für Caesiumtetrabromidocerat(III)

Die zusätzlichen Spezies sind:

Spezies	Name	SMILES	Geometrie
Cs^+	Caesiumion	[Cs+]	Einatomig
CeBr_4^-	Tetrabromidocerat(III)-Ion	[Ce-](Br)(Br)(Br)Br	Ce im Zentrum eines regelmäßigen Tetraeders aus Br-Atomen
CsBr (g)	Caesiumbromidmolekül	[Cs]Br	Zweiatomig

Die zusammenhängenden SMILES codieren die Konnektivität und die Gesamtladung. Insbesondere bezeichnet die Formalladung an [Ce-] nicht die Oxidationsstufe: Ce hat in CeBr_4^- die Oxidationsstufe +3. Die tetraedrische Geometrie muss gesondert angegeben werden.

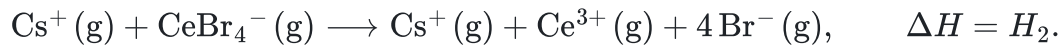
Festes Caesiumtetrabromidocerat(III), CsCeBr_4 , besitzt die Formeleinheitsdarstellung $[\text{Cs}^+] \cdot [\text{Ce}^-] (\text{Br}) (\text{Br}) (\text{Br}) \text{Br}$. Sein ausgedehntes Steinsalzgitter besteht aus Caesiumkationen und tetraedrischen komplexen Anionen.

Füllen Sie die vier Reaktionsfelder wie folgt aus.

1. Zerlegen Sie das Gitter in seine gasförmigen Bestandteilsionen:



2. Dissoziieren Sie das komplexe Anion in einkernige Ionen:



Das Caesiumion ist ein Zuschauerion und liefert zu diesem Schritt keinen Nettoenthalpiebeitrag.

3. Bilden Sie ein gasförmiges Cer(III)-bromidmolekül:



4. Bilden Sie ein gasförmiges Caesiumbromidmolekül:



Alle intermediären Ionen kürzen sich bei der Addition heraus:



$$\boxed{H_{\text{total}} = H_1 + H_2 + H_3 + H_4}.$$

8.4 — Sublimationsenthalpie von Caesiumtetrabromidocerat(III)

Verwenden Sie durchgehend $C = 126.3636 \text{ kJ nm mol}^{-1}$.

Für **Schritt 1** enthält das Gitter Ionen mit den Ladungen $+1$ und -1 . Ihr Abstand entspricht dem angegebenen Cs–Ce–Abstand von 0.617 nm . Die Umkehrung der Gitterbildung ergibt

$$H_1 = -C \frac{(+1)(-1)(1.75)}{0.617} = +358.41 \text{ kJ mol}^{-1},$$

also

$$\boxed{H_1 = +358 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Berechnen Sie für **Schritt 2** die Energie der Bildung des tetraedrischen komplexen Anions aus seinen einkernigen Ionen und kehren Sie anschließend das Vorzeichen um.

Die vier Ce–Br–Abstände betragen $r = 0.297 \text{ nm}$. Jedes der sechs Br–Br–Paare liegt entlang einer Tetraederkante, sodass gilt

$$d_{\text{Br–Br}} = 1.633r = 1.633(0.297) = 0.485001 \text{ nm}.$$

Die Bildungsenergie des Komplexions beträgt

$$\begin{aligned} E_4 &= C \left[4 \frac{(3)(-1)}{r} + 6 \frac{(-1)(-1)}{1.633r} \right] \\ &= \frac{126.3636}{0.297} \left(-12 + \frac{6}{1.633} \right) \\ &= -3542.34 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Die Dissoziation ist der umgekehrte Vorgang:

$$H_2 = -E_4 = +3542.34 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\boxed{H_2 = +3542 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Für **Schritt 3** wurde die Bildung von gasförmigem CeBr_3 in 8.2 berechnet:

$$H_3 = -3092.27 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \boxed{H_3 = -3092 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Für **Schritt 4** beträgt der Caesium–Bromid-Abstand

$$r_{\text{Cs-Br}} = 0.181 + 0.182 = 0.363 \text{ nm}.$$

Es gibt ein anziehendes Ionenpaar und keinen Madelung-Faktor:

$$H_4 = C \frac{(+1)(-1)}{0.363} = -348.11 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\boxed{H_4 = -348 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Durch Addition der ungerundeten Werte erhält man

$$\begin{aligned} H_{\text{total}} &= 358.41 + 3542.34 - 3092.27 - 348.11 \\ &= 460.37 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Daher gilt

$$\boxed{H_s(\text{CsCeBr}_4) = +460 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Dieser Wert bezieht sich auf ein Mol festes CsCeBr_4 , wobei jeweils ein Mol gasförmiges CeBr_3 und CsBr entsteht.

8.5 — Wirkung der Zugabe von Caesiumbromid

Beide Sublimationsvorgänge erzeugen ein Mol gasförmiges CeBr_3 pro Mol des erhaltenen Ausgangsfeststoffs, aber

$$460 \text{ kJ mol}^{-1} < 718 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

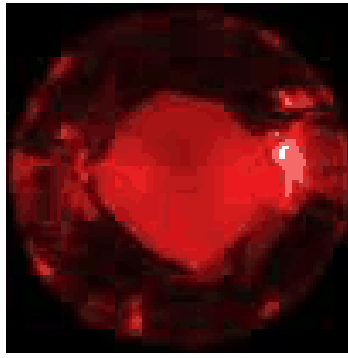
Nach dem in der Aufgabe vorgegebenen Enthalpiekriterium begünstigt die Zugabe von CsBr daher die Überführung in die Gasphase und ermöglicht den Betrieb bei einer niedrigeren Temperatur, wodurch sich die Lebensdauer der Lampe erhöht.

Kreuzen Sie die **dritte Option: „Die Zugabe von CsBr ist vorteilhaft.“** an.

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

Aufgabe 9: Roter Rubin

Rubinkristalle haben eine tiefröte Farbe und sind für ihre Verwendung als Schmucksteine bekannt. Nur wenige Menschen wissen, dass das Herzstück des ersten Lasers, den Maiman 1960 baute, ein großer Rubinkristall war. Die rote Farbe des Rubins entsteht durch die Absorption von Licht durch Cr^{3+} -Ionen, die in farblose Aluminiumoxidkristalle (Al_2O_3) eingebaut sind. Das Cr^{3+} -Ion besitzt 3 Elektronen in der $3d$ -Schale, und die Lichtabsorption beruht auf elektronischen Übergängen zwischen $3d$ -Orbitalen niedrigerer und höherer Energie.



9.1 Geben Sie an, welches der vier Absorptionsspektren zu Rubin gehört.

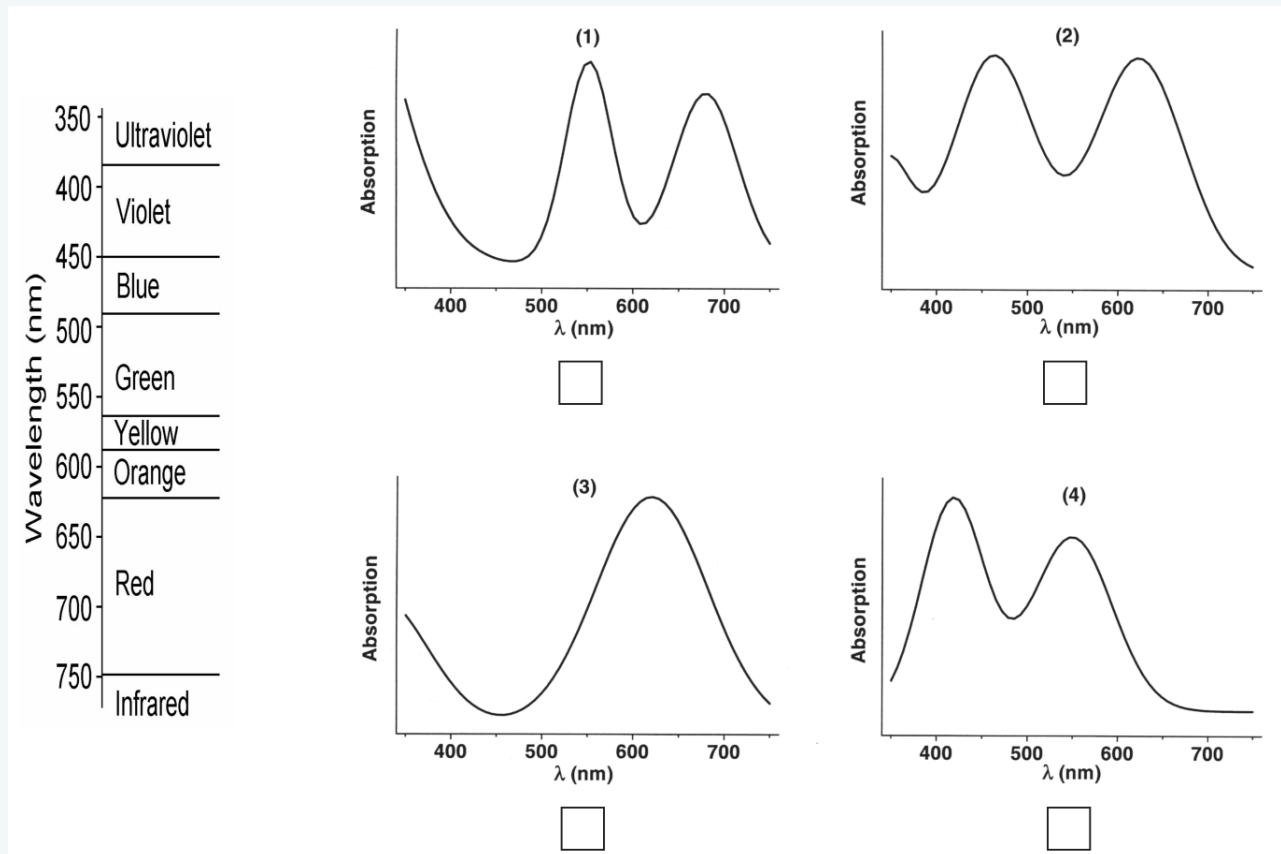


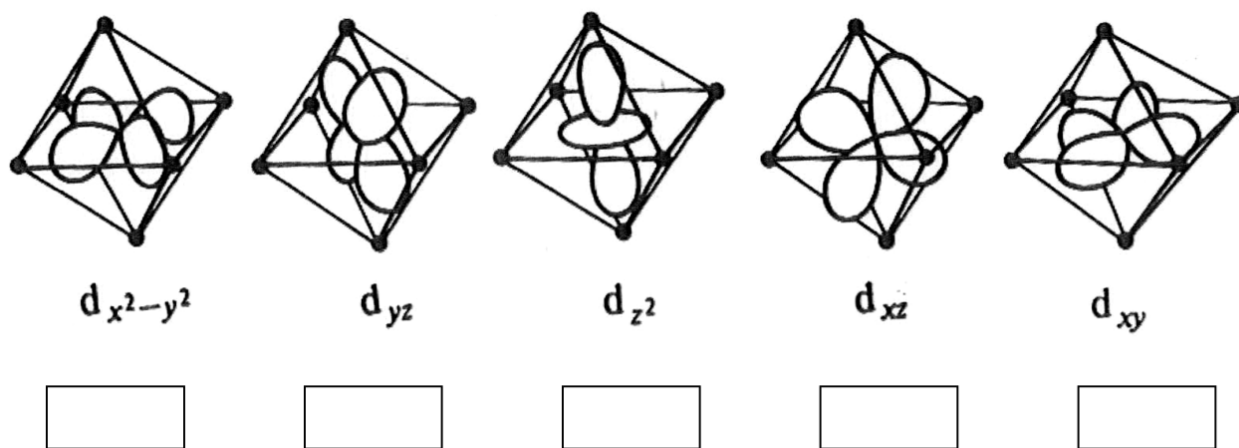
Abbildung 1

Der in Rubinlasern verwendete Stab ist ein Zylinder mit einer Länge von 15.2 cm und einem Durchmesser von 1.15 cm. Der Massenanteil der Cr^{3+} -Ionen beträgt 0.050 %. Die Dichte von Al_2O_3 beträgt 4.05 g cm^{-3} . Die Atommasse von Cr = 52 u. ($1 \text{ u} = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$).

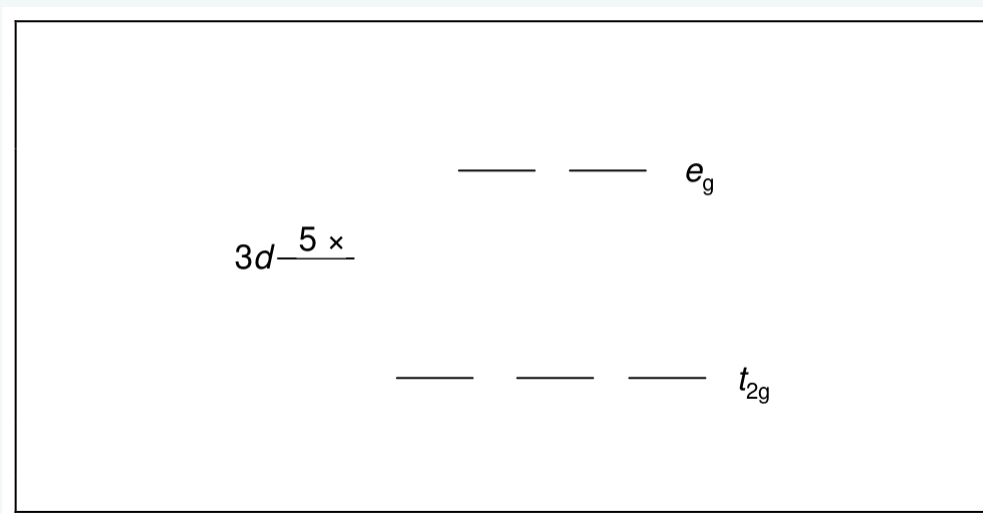
9.2 Berechnen Sie, wie viele Cr^{3+} -Ionen sich in diesem Laserstab befinden.

In Rubinen sind die Cr^{3+} -Ionen von 6 Sauerstoffionen oktaedrisch koordiniert. Die Form der fünf $3d$ -Orbitale ist unten dargestellt. Das Kästchen darunter zeigt die Aufspaltung der fünf $3d$ -Orbitale in eine Gruppe von drei Orbitalen niedrigerer Energie (t_{2g}) und eine Gruppe von zwei Orbitalen höherer Energie (e_g).

9.3 Geben Sie in den unten stehenden Kästchen an, welche der $3d$ -Orbitale (d_{z^2} , d_{xy} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz}) zur t_{2g} -Gruppe und welche zur e_g -Gruppe gehören.



9.4 Geben Sie mit Pfeilen die Verteilung und die Richtung des magnetischen Spinnmoments der drei $3d$ -Elektronen von Cr^{3+} auf die fünf d -Orbitale im Zustand niedrigster Energie von Cr^{3+} an.



Der Rubin wird auf eine (nichtmagnetische) Waage gelegt. Wenn sich die Waage im Gleichgewicht befindet (Abbildung 2), wird ein Magnet direkt unter der Seite mit dem Rubin platziert.

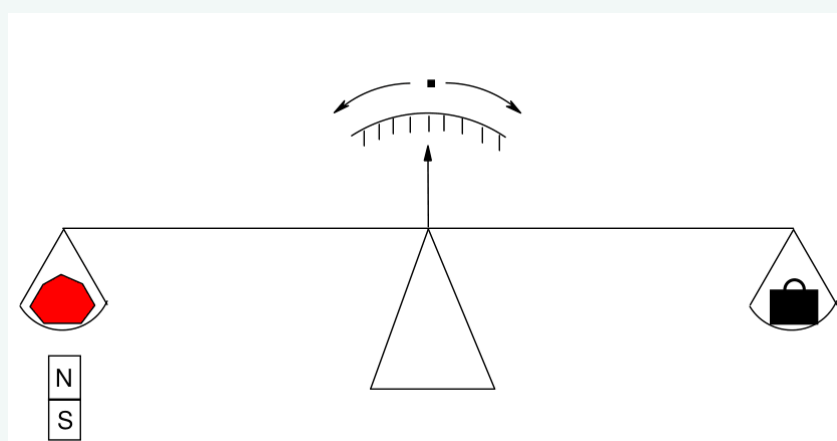


Abbildung 2

9.5 Geben Sie an, was mit dem Rubin geschieht (kreuzen Sie die richtige Antwort an)

- ☐ Der Magnet zieht den Rubin an (der Rubin bewegt sich nach unten)
- ☐ Der Magnet hat keinen Einfluss auf den Rubin (der Rubin bewegt sich nicht)

- ☐ Der Magnet stößt den Rubin ab (der Rubin bewegt sich nach oben)
- ☐ Der Magnet versetzt den Rubin in Schwingung (der Rubin bewegt sich auf und ab)

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **9.1:** Spektrum **(4)**.
- **9.2:** 3.7×10^{20} Chrom(III)-Ionen, Cr^{3+} , SMILES $[\text{Cr}+3]$.
- **9.3:** $t_{2g} : d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}; e_g : d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$. Tragen Sie von links nach rechts $e_g, t_{2g}, e_g, t_{2g}, t_{2g}$ in die Kästchen ein.
- **9.4:** $t_{2g}^3 e_g^0$: ein Elektron in jedem t_{2g} -Orbital, alle drei mit parallelen Spins; beide e_g -Orbitale sind leer.
- **9.5:** Der Magnet zieht den Rubin an (der Rubin bewegt sich nach unten).

Lösung

9.1

Rubin erscheint rot, weil er Licht anderer sichtbarer Wellenlängen stärker absorbiert als Licht roter Wellenlängen.

Spektrum **(4)** zeigt eine starke Absorption im violett-blauen und im grünen Bereich, bei sehr geringer Absorption im roten Bereich, insbesondere bei etwa 650–750 nm. Daher wird rotes Licht bevorzugt durchgelassen, wodurch der Kristall seine rote Farbe erhält. Kreuzen Sie das Kästchen unter Spektrum **(4)** an.

9.2

Der zylindrische Stab hat das Volumen

$$V = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 L = \pi \left(\frac{1.15 \text{ cm}}{2} \right)^2 (15.2 \text{ cm}) = 15.79 \text{ cm}^3.$$

Mit der angegebenen Dichte ergibt sich seine Masse zu

$$m_{\text{rod}} = \rho V = (4.05 \text{ g cm}^{-3})(15.79 \text{ cm}^3) = 63.94 \text{ g}.$$

Der Massenanteil von Chrom beträgt

$$w = \frac{0.050}{100} = 5.0 \times 10^{-4}.$$

Daraus folgt unter Beibehaltung zusätzlicher Rechenstellen

$$m_{\text{Cr}} = w m_{\text{rod}} = (5.0 \times 10^{-4})(63.94 \text{ g}) = 0.03197 \text{ g} = 3.197 \times 10^{-5} \text{ kg}.$$

Mit der angegebenen Atommasse für jedes Chrom(III)-Ion ergibt sich

$$m_{\text{ion}} = (52)(1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}) = 8.684 \times 10^{-26} \text{ kg}.$$

Somit gilt

$$N = \frac{m_{\text{Cr}}}{m_{\text{ion}}} = \frac{3.197 \times 10^{-5} \text{ kg}}{8.684 \times 10^{-26} \text{ kg}} = 3.682 \times 10^{20}.$$

Der prozentuale Massenanteil von Chrom ist mit zwei signifikanten Stellen angegeben, daher

$$N = 3.7 \times 10^{20} \text{ Chrom(III)-Ionen.}$$

9.3

Jedes Chrom(III)-Ion, Cr^{3+} ($[\text{Cr}+3]$), ist von sechs Oxidionen, O^{2-} ($[\text{O}-2]$), in oktaedrischer Anordnung umgeben. Diese SMILES für einzelne Ionen codieren nicht die Koordinationsgeometrie des Kristalls.

Wenn die Metall–Sauerstoff-Richtungen als kartesische Achsen gewählt werden:

- Die d_{z^2} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale sind direkt auf die umgebenden Ionen gerichtet. Ihre Elektronen erfahren eine stärkere elektrostatische Abstoßung, sodass diese Orbitale die energetisch höher liegende e_g -Gruppe bilden.
- Die d_{xy} -, d_{yz} - und d_{xz} -Orbitale sind zwischen diesen Richtungen ausgerichtet. Sie erfahren eine geringere Abstoßung und bilden die energetisch tiefer liegende t_{2g} -Gruppe.

Somit gilt

$$t_{2g} = \{d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}\}, \quad e_g = \{d_{z^2}, d_{x^2-y^2}\}.$$

Die Zeichnungen sind in der Reihenfolge $d_{x^2-y^2}$, d_{yz} , d_{z^2} , d_{xz} , d_{xy} angeordnet. Tragen Sie daher von links nach rechts in die Kästchen ein:

$$e_g, \quad t_{2g}, \quad e_g, \quad t_{2g}, \quad t_{2g}.$$

9.4

Die drei $3d$ -Elektronen besetzen die drei energetisch tiefer liegenden t_{2g} -Orbitale. Nach der Hundschen Regel werden entartete Orbitale zunächst einzeln mit parallelen Spins besetzt, bevor eine Paarung erfolgt.

Die Besetzung im Grundzustand ist daher

$$t_{2g}^3 e_g^0.$$

Zeichnen Sie im Diagramm auf dem Antwortblatt **je einen nach oben gerichteten Pfeil auf jede der drei unteren t_{2g} -Linien** und lassen Sie **die beiden oberen e_g -Linien leer**. Drei nach unten gerichtete Pfeile würden die gleichwertige entgegengesetzte Orientierung beschreiben.

Es gibt drei ungepaarte Elektronen mit dem Gesamtspin

$$S = 3 \left(\frac{1}{2} \right) = \frac{3}{2}.$$

9.5

Die drei ungepaarten Elektronen verleihen den Chrom(III)-Zentren ein paramagnetisches Verhalten. Im Rahmen der in der Aufgabe vorgesehenen Betrachtung wird der Rubin daher zum stärkeren Magnetfeld in der Nähe des Magneten hingezogen.

Da sich der Magnet unter dem Rubin befindet, ist die magnetische Kraft nach unten gerichtet. Wählen Sie die erste Antwortmöglichkeit:

Der Magnet zieht den Rubin an (der Rubin bewegt sich nach unten).

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 10: Traktionsbatterien für Fahrzeuge

Batteriebetriebene Elektrofahrzeuge (EVs) werden in den nächsten 50 Jahren wahrscheinlich zunehmend verbreitet sein, da die Besorgnis über die Umweltverschmutzung durch Fahrzeuge mit Verbrennungsmotoren wächst. Der Grund für den derzeit geringen kommerziellen Erfolg von Elektrofahrzeugen liegt darin, dass die Batterien hinsichtlich ihrer Leistungsdaten und Kosten mit konventionell angetriebenen Fahrzeugen vergleichbar sein müssen.

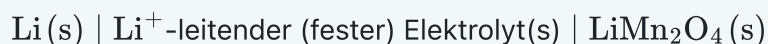
Bleiakkumulatoren werden in großem Umfang als mobile Stromquellen für Fahrzeuge und für Traktionsanwendungen eingesetzt. Ein Bleiakkumulator, der sich effizient wiederaufladen lässt, hat eine Energiedichte von 45 Wh/kg.

Bei der derzeitigen Entwicklung von Batterien für Elektrofahrzeuge ist die wiederaufladbare, leichte Lithium-Ionen-Batterie die langfristig vielversprechendste Lösung. Solche Batterien werden weltweit intensiv untersucht und sind auch für die Speicherung von Strom aus Solarzellen vielversprechend. Ihre Masse beträgt 1/3 der Masse eines Bleiakkumulators. Als negative Elektrode wird Lithium verwendet. Es besitzt eine hohe spezifische Kapazität und ein hohes Elektrodenpotential. Ein häufig verwendetes Material für die positive Elektrode ist das umweltverträgliche LiMn_2O_4 vom Spinelltyp. Die Spinellstruktur besteht aus einer kubisch dichtesten Packung von Oxidionen, die durch Lithiumionen auf Tetraederplätzen und Manganionen auf Oktaederplätzen stabilisiert wird. In LiMn_2O_4 hat die Hälfte der Manganionen die Oxidationsstufe +3 und die andere Hälfte die Oxidationsstufe +4.

Ein Bleiakkumulator wird wie folgt dargestellt:



Eine Lithiumbatterie wird wie folgt dargestellt:



Bei der Entladung entsteht das Einlagerungsprodukt $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. Beim Laden der Batterie entstehen die Produkte Li(s) und LiMn_2O_4 .

10.1 Geben Sie die elektrochemischen Reaktionen an den Elektroden des Bleiakkumulators während der Entladung an.

10.2 Geben Sie die elektrochemischen Reaktionen an den Elektroden der Lithium-Ionen-Batterie bei der Entladung an.

10.3 Geben Sie die Koordinationszahlen der Lithiumionen und der Manganionen in der Spinellstruktur von LiMn_2O_4 an.

Ein typischer Familienwagen mit einer Masse von 1000 kg benötigt mindestens 5 kWh Energie, um 50 km zurückzulegen; dies entspricht einem Verbrauch von etwa 5.0 Litern oder 3.78 kg Benzin. Dieses konventionelle Fahrzeug hat einen Benzintank mit einem Volumen von 50 L. Die Masse des Tanks beträgt 10 kg. Der Kraftstoffverbrauch beträgt 10 km L^{-1} .

10.4 Berechnen Sie die zusätzliche Masse des Fahrzeugs, wenn der Benzintank in einem Elektrofahrzeug durch eine gleichwertige Batterie auf der Grundlage **(a)** eines Bleiakkumulators und **(b)** einer Lithiumbatterie ersetzt wird. Nehmen Sie an, dass der Wirkungsgrad des Motors in allen Fällen gleich ist. Berechnen Sie:

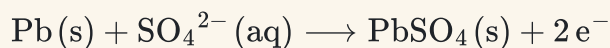
(a) Die zusätzliche Masse eines Fahrzeugs mit Bleiakkumulator.

(b) Die zusätzliche Masse eines Fahrzeugs mit Lithiumbatterie.

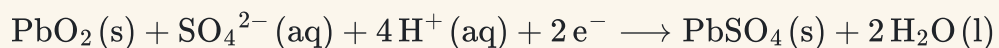
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

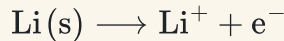
- **10.1** Negative Elektrode (Anode):



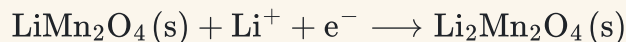
Positive Elektrode (Kathode):



- **10.2** Negative Elektrode (Anode):



Positive Elektrode (Kathode):



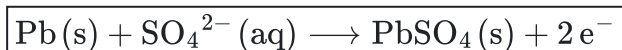
- **10.3** Lithiumionen: **4**, tetraedrische Koordination. Manganionen: **6**, oktaedrische Koordination.
- **10.4(a)** Nominelle zusätzliche Mindestmasse: ungefähr $1.1 \times 10^3 \text{ kg}$; die Berechnung ergibt $1063.3 \dots \text{ kg}$.
- **10.4(b)** Nominelle zusätzliche Mindestmasse: ungefähr $3.2 \times 10^2 \text{ kg}$; die Berechnung ergibt $322.6 \dots \text{ kg}$.

Lösung

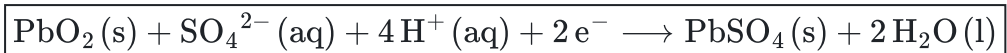
10.1 — Bleiakkumulator

Während der Entladung findet an der negativen Elektrode eine Oxidation und an der positiven Elektrode eine Reduktion statt.

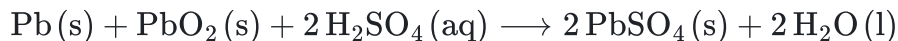
An der negativen Elektrode wird metallisches Blei von der Oxidationsstufe 0 zur Oxidationsstufe +2 oxidiert. Es reagiert mit Sulfat zu festem Blei(II)-sulfat:



An der positiven Elektrode wird Blei in Blei(IV)-oxid von +4 zu +2 reduziert, wobei ebenfalls Blei(II)-sulfat entsteht. Sauerstoff wird mit Wasser und Wasserstoff mit Wasserstoffionen ausgeglichen:



Bei jeder Teilreaktion werden zwei Elektronen übertragen. Durch Addition erhält man die Gesamtreaktion der Entladung, unter Verwendung von Schwefelsäure geschrieben:



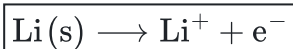
Die hier verwendeten molekularen und ionischen Spezies haben die folgenden Namen und SMILES:

Spezies	Name	SMILES
SO_4^{2-}	Sulfation	[O-]S(=O)(=O)[O-]
H^+	Wasserstoffion (Proton)	[H+]
H_2O	Wasser	O
H_2SO_4	Schwefelsäure	OS(=O)(=O)O

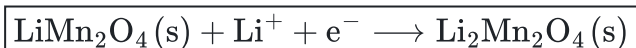
Die Schreibweise für das Wasserstoffion in wässriger Lösung steht für ein solvatisiertes Proton. Die metallischen und kristallinen Elektrodenmaterialien besitzen ausgedehnte Strukturen, deren Gitter durch molekulare SMILES nicht beschrieben werden.

10.2 — Lithiumbatterie

An der negativen Elektrode wird metallisches Lithium unter Abgabe eines Elektrons zu einem Lithiumion oxidiert:



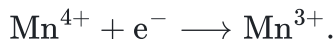
Das Lithiumion wandert durch den festen Elektrolyten. An der positiven Elektrode wird Lithiummanganoxid durch Einlagerung von Lithiumionen und Aufnahme von Elektronen in das angegebene Einlagerungsprodukt umgewandelt:



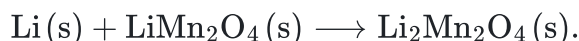
Um die Reduktion zu erkennen, nutzt man die Ladungsneutralität. Setzt man für Lithium +1 und für Sauerstoff -2 an, so beträgt die Summe der Oxidationsstufen des Mangans:

$$\begin{aligned}\text{LiMn}_2\text{O}_4 : \quad & 8 - 1 = 7, \\ \text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4 : \quad & 8 - 2 = 6.\end{aligned}$$

Somit wird aus dem ursprünglichen Mangan(III)/Mangan(IV)-Paar ein Paar aus zwei Mangan(III)-Zentren. Pro Formeleinheit wird ein Elektron aufgenommen, formal:



Die Gesamtreaktion der Entladung lautet daher:



Die Ionen sind das Lithiumion, Li^+ , [Li+]; das Mangan(III)-Ion, Mn^{3+} , [Mn+3]; und das Mangan(IV)-Ion, Mn^{4+} , [Mn+4]. Die Manganionen besetzen Plätze innerhalb des Oxidgitters; diese SMILES geben ihre formalen Ladungen an, beschreiben jedoch nicht dieses Gitter.

10.3 — Koordinationszahlen

Die Koordinationszahl ist die Anzahl der nächstgelegenen Oxidionen um ein Kation. Ein Oxidion, O^{2-} , hat die SMILES-Schreibweise $[O-2]$.

- Lithiumionen besetzen **Tetraederplätze**: Jedes hat vier nächstgelegene Oxidionen als Nachbarn an den Ecken eines Tetraeders. Daher gilt:

$$\boxed{CN(Li^+) = 4}.$$

- Manganionen besetzen **Oktaederplätze**: Jedes hat sechs nächstgelegene Oxidionen als Nachbarn an den Ecken eines Oktaeders. Daher gilt:

$$\boxed{CN(Mn^{3+}) = CN(Mn^{4+}) = 6}.$$

Diese Koordinationsgeometrien sind Eigenschaften der Kristallstruktur und werden durch die SMILES der einzelnen Ionen nicht wiedergegeben.

10.4 — Zusätzliche Fahrzeugmasse

Eine gleichwertige Batterie muss die Energie bereitstellen, die für die mit einem vollen Benzintank erzielte Reichweite benötigt wird:

$$R = (50 \text{ L})(10 \text{ km L}^{-1}) = 500 \text{ km}.$$

Mit dem angegebenen Mindestenergiebedarf ergibt sich:

$$E_{\min} = \frac{5 \text{ kWh}}{50 \text{ km}} (500 \text{ km}) = 50 \text{ kWh} = 5.0 \times 10^4 \text{ Wh}.$$

Die Benzinmasse im vollen Tank beträgt

$$m_{\text{petrol}} = (50 \text{ L}) \left(\frac{3.78 \text{ kg}}{5.0 \text{ L}} \right) = 37.8 \text{ kg}.$$

Durch den Austausch des Tanks samt Kraftstoff entfällt eine Masse von

$$m_{\text{removed}} = 10 + 37.8 = 47.8 \text{ kg}.$$

Folglich gilt:

$$\Delta m = m_{\text{battery}} - 47.8 \text{ kg}.$$

Die Annahme gleicher Wirkungsgrade erfordert keine zusätzliche Korrektur für relative Wirkungsgradunterschiede. Die Berechnung verwendet den angegebenen Energieverbrauch; die Aufgabe gibt keinen Zusammenhang an, mit dem dieser bei zunehmender Fahrzeugmasse korrigiert werden könnte.

10.4(a) — Bleiakkumulator

Bei einer Energiedichte von 45 Wh kg^{-1} gilt:

$$m_{\text{lead-acid}} = \frac{5.0 \times 10^4 \text{ Wh}}{45 \text{ Wh kg}^{-1}} = 1111.1 \dots \text{ kg}.$$

Daher gilt:

$$\boxed{\Delta m_{\text{lead-acid}} = 1111.1 \dots - 47.8 = 1063.3 \dots \text{ kg} \approx 1.1 \times 10^3 \text{ kg}}.$$

10.4(b) — Lithiumbatterie

Bei gleicher gespeicherter Energie beträgt die Masse der Lithiumbatterie ein Drittel der Masse des Bleiakkumulators:

$$m_{\text{lithium}} = \frac{1111.1 \dots}{3} = 370.37 \dots \text{ kg}.$$

Daher gilt:

$$\Delta m_{\text{lithium}} = 370.37 \dots - 47.8 = 322.57 \dots \text{ kg} \approx 3.2 \times 10^2 \text{ kg}.$$

Dies sind nominelle Mindestschätzungen, da der angegebene Energiebedarf „mindestens“ 5 kWh pro 50 km beträgt.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.