

IChO 2003

Theorieaufgaben und Lösungen · Athen, Griechenland · 35 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2003/

Aufgabe 1: Löslichkeit von Thoriumiodat

ABSCHNITT A: Allgemeine Chemie

FRAGE 1

Die molare Löslichkeit s (mol dm^{-3}) von $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$ als Funktion des Löslichkeitsprodukts K_{sp} dieses schwer löslichen Thoriumsalzes wird durch folgende Gleichung beschrieben:

(a) $s = (K_{sp}/128)^{1/4}$ ☐

(b) $s = (K_{sp}/256)^{1/5}$ ☐

(c) $s = 256 K_{sp}^{1/4}$ ☐

(d) $s = (128 K_{sp})^{1/4}$ ☐

(e) $s = (256 K_{sp})^{1/5}$ ☐

(f) $s = (K_{sp}/128)^{1/5}/2$ ☐

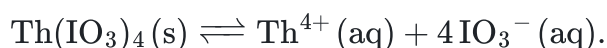
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 1. (b) $s = \left(\frac{K_{sp}}{256} \right)^{1/5}$. Kreuzen Sie nur das Kästchen neben (b) an.

Lösung

1. Thorium(IV)-iodat löst sich gemäß



Die gelösten Ionen sind das Thorium(IV)-Ion, $[\text{Th}+4]$, und das Iodat-Ion, $[\text{O}-]\text{I}(=\text{O})=\text{O}$. Die SMILES-Darstellung des Iodats stellt eine mesomere Grenzstruktur dar; sie kodiert nicht die trigonal-pyramidale Geometrie des Ions.

Bei einer molaren Löslichkeit s liefert jedes Mol Salz ein Mol Thorium(IV)-Ionen und vier Mol Iodat-Ionen. Somit gilt bei Angabe der Konzentrationen in mol dm^{-3} :

$$[\text{Th}^{4+}] = s, \quad [\text{IO}_3^{-}] = 4s.$$

Mit der konzentrationsbezogenen Form des Löslichkeitsprodukts, in der der reine Feststoff nicht berücksichtigt wird, ergibt sich

$$K_{sp} = [\text{Th}^{4+}][\text{IO}_3^-]^4 = s(4s)^4 = 256s^5.$$

Durch Umstellen erhält man

$$s = \left(\frac{K_{sp}}{256} \right)^{1/5},$$

was **Antwortmöglichkeit (b)** entspricht.

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

Aufgabe 2: Exakte Wasserstoffionenkonzentration von Salzsäure

Welche der folgenden Gleichungen muss zur exakten Berechnung von $[\text{H}^+]$ einer wässrigen HCl-Lösung bei einer beliebigen Konzentration c_{HCl} verwendet werden? ($K_w = 1 \times 10^{-14}$).

- (a) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}}$ ()
- (b) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_w/[\text{H}^+]$ ()
- (c) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_w$ ()
- (d) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} - K_w/[\text{H}^+]$ ()

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

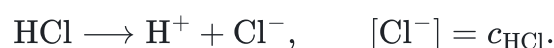
Antworten

- **2: (b).** Kreuzen Sie nur das Kästchen neben der folgenden Gleichung an:

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Lösung

2. In dem der Aufgabe zugrunde liegenden Modell dissoziiert Chlorwasserstoff HCl vollständig in Wasserstoffionen (Protonen) $[\text{H}^+]$ und Chloridionen $[\text{Cl}^-]$. Mit der in der Aufgabe verwendeten Schreibweise H^+ für wässrige Lösungen gilt:



Auch Wasser H_2O unterliegt der Autoprotolyse, wobei Wasserstoffionen und Hydroxidionen $[\text{OH}^-]$ entstehen:



Somit gilt:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-], \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^]}.$$

Die Elektroneutralität erfordert, dass die Gesamtkonzentrationen der positiven und negativen Ladungen gleich sind:

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-].$$

Durch Einsetzen erhält man

$$\boxed{[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]},}$$

was **Antwortmöglichkeit (b)** entspricht.

Setzt man $h = [\text{H}^+]$, ergibt sich äquivalent:

$$h^2 - c_{\text{HCl}}h - K_w = 0.$$

Die physikalisch zulässige, positive Wurzel ist

$$\boxed{[\text{H}^+] = \frac{c_{\text{HCl}} + \sqrt{c_{\text{HCl}}^2 + 4K_w}}{2}}.$$

Werden die Konzentrationen in mol L^{-1} angegeben, beträgt das gegebene Konzentrationsprodukt $K_w = 1 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$. Für $c_{\text{HCl}} \rightarrow 0$ nähert sich dieser Ausdruck wie erwartet dem Grenzwert

$$[\text{H}^+] \rightarrow \sqrt{K_w} = 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}.$$

Antwortmöglichkeit (a) vernachlässigt den Beitrag des Wassers und ist nur für $c_{\text{HCl}} \gg \sqrt{K_w}$ eine Näherung. Antwortmöglichkeit (c) addiert K_w anstelle der Hydroxidionenkonzentration;

Antwortmöglichkeit (d) hat das falsche Vorzeichen in der Ladungsbilanz. Die angegebene Exaktheit gilt innerhalb des konzentrationsbasierten Gleichgewichtsmodells der Aufgabe, das eine vollständige Dissoziation voraussetzt.

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

Aufgabe 3: Aussagen über eine Glucoselösung

Die molare Masse von Glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) beträgt 180 g mol^{-1} , und N_A ist die Avogadro-Konstante. Welche der folgenden Aussagen ist nicht richtig?

- (a) Eine wässrige 0.5 M Glucoselösung wird hergestellt, indem 90 g Glucose gelöst werden, sodass man 1000 cm^3 Lösung erhält. ()
- (b) Eine Stoffmenge von 1.00 mmol Glucose hat eine Masse von 180 mg. ()
- (c) 0.0100 mol Glucose bestehen aus $0.0100 \times 24 \times N_A$ Atomen. ()
- (d) 90.0 g Glucose enthalten $3 \times N_A$ Kohlenstoffatome. ()
- (e) 100 cm^3 einer 0.10 M Lösung enthalten 18 g Glucose. ()

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- (a) Richtig.
- (b) Richtig.
- (c) Richtig.
- (d) Richtig.
- (e) Falsch: Die Lösung enthält **1.8 g** Glucose.

Lösung

Glucose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, hat in ihrer offenkettigen Form die durch den SMILES-Code O=CC(O)C(O)C(O)C(O)CO beschriebene Konnektivität. Die Stereochemie wird weggelassen, da sie diese Berechnungen nicht beeinflusst.

Wir verwenden

$$n = \frac{m}{M}, \quad c = \frac{n}{V},$$

wobei $M = 180 \text{ g mol}^{-1}$ gilt und V das Endvolumen der Lösung in Litern ist.

(a) Die Stoffmenge der Glucose beträgt

$$n = \frac{90 \text{ g}}{180 \text{ g mol}^{-1}} = 0.5 \text{ mol}.$$

Da $1000 \text{ cm}^3 = 1 \text{ L}$ gilt, folgt

$$c = \frac{0.5 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.5 \text{ mol L}^{-1} = 0.5 \text{ M}.$$

Die Aussage ist richtig.

(b) Die Umrechnung von Millimol in Mol ergibt

$$m = nM = (1.00 \times 10^{-3} \text{ mol})(180 \text{ g mol}^{-1}) = 0.180 \text{ g} = 180 \text{ mg}.$$

Die Aussage ist richtig.

(c) Jedes Glucosemolekül enthält

$$6 + 12 + 6 = 24 \text{ Atome}.$$

Die Probe enthält $0.0100N_A$ Glucosemoleküle, sodass sich für ihre Gesamtzahl an Atomen ergibt:

$$N_{\text{Atome}} = 24 \times 0.0100N_A = 0.240N_A.$$

Die Aussage ist richtig.

(d) Die Stoffmenge der Glucose beträgt

$$n = \frac{90.0 \text{ g}}{180 \text{ g mol}^{-1}} = 0.500 \text{ mol}.$$

Jedes Glucosemolekül enthält sechs Kohlenstoffatome. Daher enthält die Probe

$$N_{\text{Kohlenstoffatome}} = 6 \times 0.500N_A = 3.00N_A.$$

Die Aussage ist richtig.

(e) Das Volumen der Lösung beträgt

$$100 \text{ cm}^3 = 0.100 \text{ L}.$$

Somit gilt

$$n = cV = (0.10 \text{ mol L}^{-1})(0.100 \text{ L}) = 0.010 \text{ mol},$$

und

$$m = nM = (0.010 \text{ mol})(180 \text{ g mol}^{-1}) = \boxed{1.8 \text{ g}}.$$

Die angegebene Masse von 18 g ist um den Faktor zehn zu groß. Somit ist **(e) die einzige falsche Aussage**.

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

Aufgabe 4: Anzahl der Moleküle in einer Flüssigkeit

Wenn die Dichte einer flüssigen Verbindung B ρ (in g cm^{-3}) beträgt, M die molare Masse von B und N_A die Avogadro-Konstante ist, dann beträgt die Anzahl der Moleküle von B in 1 dm^3 dieser Verbindung:

(a) $(1000 \times \rho)/(M \times N_A)$ ()

(b) $(1000 \times \rho \times N_A)/M$ ()

(c) $(N_A \times \rho)/(M \times 1000)$ ()

(d) $(N_A \times \rho \times M)/1000$ ()

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 4. (b) $N = \frac{1000\rho N_A}{M}$ Moleküle. Kreuzen Sie das Kästchen neben **(b)** an; lassen Sie die anderen Kästchen leer.

Lösung

Das Volumen beträgt

$$V = 1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3.$$

Die Masse der Flüssigkeit ist $m = \rho V$, und ihre Stoffmenge beträgt

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M}.$$

Die Multiplikation der Stoffmenge mit der Avogadro-Konstante ergibt die Anzahl der Moleküle:

$$N = nN_A = \frac{\rho V N_A}{M}.$$

Wenn ρ in g cm^{-3} , M in g mol^{-1} und N_A in mol^{-1} angegeben werden, ergibt das Einsetzen

$$N = \frac{1000 \rho N_A}{M}.$$

Die Einheiten kürzen sich heraus, wie es für eine Anzahl erforderlich ist:

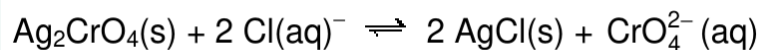
$$\frac{(\text{g cm}^{-3})(\text{cm}^3)}{\text{g mol}^{-1}} \text{mol}^{-1} = 1.$$

Daher ist **(b)** richtig.

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

Aufgabe 5: Umwandlung von Silberchromat in Silberchlorid

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:



ist durch die folgende Gleichung gegeben:

- (a) $K = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/K_{sp}(\text{AgCl})^2$ ()
- (b) $K = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \times K_{sp}(\text{AgCl})^2$ ()
- (c) $K = K_{sp}(\text{AgCl})/K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ ()
- (d) $K = K_{sp}(\text{AgCl})^2/K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ ()
- (e) $K = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/K_{sp}(\text{AgCl})$ ()

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

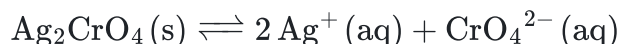
Antworten

- **(a) Richtig.** Dieses Kästchen ankreuzen: $K = \frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[K_{sp}(\text{AgCl})]^2}.$
- **(b)** Falsch; nicht ankreuzen.
- **(c)** Falsch; nicht ankreuzen.
- **(d)** Falsch; nicht ankreuzen.
- **(e)** Falsch; nicht ankreuzen.

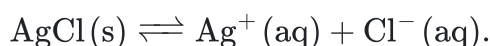
Lösung

Die beteiligten Spezies sind Silberchromat $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{Cr}] (=0) (=0) [\text{O}^-]$, Silberchlorid $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, das Silber(I)-Ion $[\text{Ag}^+]$, das Chlorid-Ion $[\text{Cl}^-]$ und das Chromat-Ion $[\text{O}^-] [\text{Cr}] (=0) (=0) [\text{O}^-]$. Die SMILES der Salze geben deren Ionenbestandteile und Stöchiometrie an; die Feststoffe bilden ausgedehnte Ionengitter. Im Chromat ist Chrom tetraedrisch koordiniert.

Die beiden Löslichkeitsgleichgewichte lauten



und

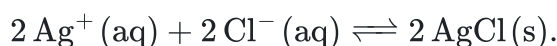


Mit dimensionslosen Aktivitäten und einer Aktivität von eins für jeden reinen Feststoff gilt:

$$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = a(\text{Ag}^+)^2 a(\text{CrO}_4^{2-}),$$

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

Man kehrt das zweite Gleichgewicht um und verdoppelt seine Koeffizienten:



Beim Umkehren eines Gleichgewichts wird der Kehrwert seiner Konstante gebildet, und beim Verdoppeln seiner Koeffizienten wird die Konstante quadriert. Somit hat diese Fällungsreaktion die Konstante

$$\frac{1}{[K_{sp}(\text{AgCl})]^2}.$$

Addiert man diese Reaktion zur Auflösungsreaktion von Silberchromat, kürzen sich die Silber-Ionen heraus, und man erhält die gesuchte Reaktion:



Beim Addieren von Reaktionen werden die Gleichgewichtskonstanten miteinander multipliziert, sodass gilt:

$$K = \frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[K_{sp}(\text{AgCl})]^2}.$$

Gleichwertig dazu ergibt die Division der Ausdrücke für die Löslichkeitsprodukte

$$K = \frac{a(\text{CrO}_4^{2-})}{a(\text{Cl}^-)^2},$$

was genau dem Gleichgewichtsausdruck für die angegebene Reaktion entspricht. Daher ist **(a)** die richtige Antwort.

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

Aufgabe 6: Herstellung eines Phosphatpuffers

Wie viele cm^3 einer 1.00 M NaOH-Lösung müssen zu 100.0 cm^3 einer 0.100 M H_3PO_4 -Lösung gegeben werden, um eine Phosphatpufferlösung mit einem pH -Wert von etwa 7.2 zu erhalten? (Die pK -Werte für H_3PO_4 sind $pK_1 = 2.1$, $pK_2 = 7.2$, $pK_3 = 12.0$)

- (a) 5.0 cm^3 ()
- (b) 10.0 cm^3 ()
- (c) 15.0 mL ()
- (d) 20.0 mL ()

Antworten

- **6. (c):** Man gibt $15.0 \text{ cm}^3 = 15.0 \text{ mL}$ einer 1.00 M Natriumhydroxidlösung hinzu.

Lösung

6. Das zu $pK_2 = 7.2$ gehörende Pufferpaar ist:

- Dihydrogenphosphat, H_2PO_4^- : $\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})(\text{O}^-)$.
- Hydrogenphosphat, HPO_4^{2-} : $\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O}^-)(\text{O}^-)$.

Die Henderson–Hasselbalch–Gleichung lautet

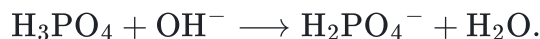
$$pH = pK_2 + \log_{10} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}.$$

Somit erfordert $pH = pK_2 = 7.2$ gleiche Konzentrationen und damit gleiche Stoffmengen dieser beiden Ionen. Die weit auseinanderliegenden Werte von pK_1 und pK_3 rechtfertigen es, die anderen Phosphatformen bei diesem pH-Wert zu vernachlässigen.

Zu Beginn beträgt die Stoffmenge der Phosphorsäure, H_3PO_4 ($\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})\text{O}$),

$$n_0 = (0.100 \text{ mol L}^{-1})(0.1000 \text{ L}) = 0.0100 \text{ mol}.$$

Natriumhydroxid ($[\text{Na}^+][\text{OH}^-]$) liefert Hydroxidionen, OH^- ($[\text{OH}^-]$). Zunächst neutralisiert ein Äquivalent die Phosphorsäure zu Dihydrogenphosphat:



Dabei werden 0.0100 mol Hydroxidionen verbraucht.

Anschließend muss die Hälfte des Dihydrogenphosphats in Hydrogenphosphat umgewandelt werden:



Dabei werden weitere

$$\frac{0.0100}{2} = 0.00500 \text{ mol}$$

Hydroxidionen verbraucht, sodass von jeder Pufferkomponente 0.00500 mol verbleiben.

In diesen Gleichungen ist H_2O Wasser (o); das Natriumion, Na^+ ($[\text{Na}^+]$), ist ein Zuschauerion.

Die insgesamt benötigte Stoffmenge an Natriumhydroxid beträgt daher

$$n(\text{NaOH}) = 0.0100 + 0.00500 = 0.0150 \text{ mol},$$

woraus sich ergibt:

$$V = \frac{0.0150 \text{ mol}}{1.00 \text{ mol L}^{-1}} = 0.0150 \text{ L} = 15.0 \text{ cm}^3.$$

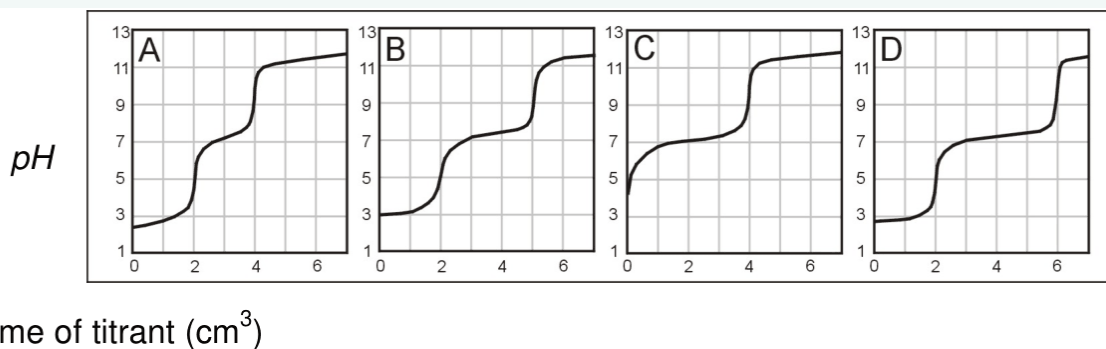
Somit ist **(c)** auszuwählen.

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

Aufgabe 7: Titrationskurven von Phosphatlösungen

Lösungen, die H_3PO_4 und/oder NaH_2PO_4 enthalten, werden mit der Maßlösung einer starken Base titriert. Ordnen Sie die Zusammensetzungen dieser Lösungen den in der Abbildung dargestellten Titrationskurven (pH gegen das Volumen der Maßlösung) zu:

(Für H_3PO_4 : $pK_1 = 2.1$, $pK_2 = 7.2$, $pK_3 = 12.0$)



a) Die Probe enthält nur H_3PO_4 .

Kurve A (), Kurve B (), Kurve C (), Kurve D ()

b) Die Probe enthält beide Stoffe im Stoffmengenverhältnis $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 2 : 1$.

Kurve A (), Kurve B (), Kurve C (), Kurve D ()

c) Die Probe enthält beide Stoffe im Stoffmengenverhältnis $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 1 : 1$.

Kurve A (), Kurve B (), Kurve C (), Kurve D ()

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- a) Kurve A.
- b) Kurve B.
- c) Kurve D.

Lösung

Die für die Erklärung benötigten chemischen Spezies sind:

Name	Formel	SMILES
Phosphorsäure	H_3PO_4	<chem>O=P(O)(O)O</chem>
Natriumdihydrogenphosphat	NaH_2PO_4	<chem>[Na+].[O-]P(=O)(O)O</chem>

Name	Formel	SMILES
Dihydrogenphosphat-Ion	H_2PO_4^-	<chem>O=P([O-])(O)O</chem>
Hydrogenphosphat-Ion	HPO_4^{2-}	<chem>O=P([O-])([O-])O</chem>
Hydroxid-Ion	OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Wasser	H_2O	<chem>O</chem>

Die anfänglichen Stoffmengen an Phosphorsäure und Natriumdihydrogenphosphat seien a bzw. b mol. Die beiden beobachteten Äquivalenzpunkte entsprechen den aufeinanderfolgenden Neutralisationen



und



Zum Erreichen des ersten Äquivalenzpunkts werden a mol Hydroxid-Ionen benötigt. An diesem Punkt enthält die Lösung $a + b$ mol Dihydrogenphosphat-Ionen, sodass zum Erreichen des zweiten Äquivalenzpunkts weitere $a + b$ mol Hydroxid-Ionen benötigt werden.

Somit gilt für die Basenkonzentration c_B in mol L^{-1} und die bis zu den jeweiligen Äquivalenzpunkten insgesamt zugegebenen Volumina V_1, V_2 in Litern:

$$c_B V_1 = a, \quad c_B V_2 = 2a + b.$$

Daraus folgt:

$$\boxed{\frac{V_2}{V_1} = 2 + \frac{b}{a}} \quad \text{und} \quad \boxed{a : b = V_1 : (V_2 - 2V_1)}.$$

Die weit auseinanderliegenden pK_i -Werte ermöglichen es, diese Neutralisationsstufen zu unterscheiden. Die näherungsweisen pH-Werte am ersten bzw. zweiten Äquivalenzpunkt betragen

$$\frac{pK_1 + pK_2}{2} = 4.65, \quad \frac{pK_2 + pK_3}{2} = 9.6,$$

was mit den beiden dargestellten steilen Anstiegen übereinstimmt.

a) Nur Phosphorsäure

Hier ist $b = 0$, woraus folgt:

$$V_2 = 2V_1.$$

Kurve A hat Äquivalenzpunkte bei etwa 2 cm^3 und 4 cm^3 und erfüllt somit diese Bedingung. **Kreuzen Sie Kurve A an.**

b) Stoffmengenverhältnis $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 2 : 1$

Hier ist $b/a = 1/2$, also gilt:

$$\frac{V_2}{V_1} = 2 + \frac{1}{2} = 2.5.$$

Kurve B hat Äquivalenzpunkte bei etwa 2 cm^3 und 5 cm^3 . Gleichwertig dazu gilt:

$$a : b = 2 : (5 - 2 \times 2) = 2 : 1.$$

Kreuzen Sie Kurve B an.

c) Stoffmengenverhältnis $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaH}_2\text{PO}_4 = 1 : 1$

Hier ist $b/a = 1$, also gilt:

$$\frac{V_2}{V_1} = 3.$$

Kurve D hat Äquivalenzpunkte bei etwa 2 cm^3 und 6 cm^3 . Daraus folgt:

$$a : b = 2 : (6 - 2 \times 2) = 2 : 2 = 1 : 1.$$

Kreuzen Sie Kurve D an.

Die verbleibende Kurve C entspricht einer Lösung, die nur Natriumdihydrogenphosphat enthält. Sie beginnt nahe dem pH-Wert des amphiprotischen Dihydrogenphosphat-Ions, etwa 4.65, und weist keine anfängliche Neutralisationsstufe der Phosphorsäure auf. Ihr ausgeprägter Anstieg entspricht der Umwandlung in Hydrogenphosphat-Ionen.

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

Aufgabe 8: Ein Treibstoffsystem aus Dimethylhydrazin und Distickstofftetroxid

Ein Brennstoff/Oxidationsmittel-System aus N,N-Dimethylhydrazin ($(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$) und N_2O_4 (beide flüssig) wird häufig für den Antrieb von Raumfahrzeugen verwendet. Die Komponenten werden im stöchiometrischen Verhältnis gemischt, sodass N_2 , CO_2 und H_2O die einzigen Produkte sind (unter denselben Reaktionsbedingungen alle gasförmig). Wie viele Mol Gase entstehen aus 1 mol $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$?

- (a) 8 ☐
- (b) 9 ☐
- (c) 10 ☐
- (d) 11 ☐
- (e) 12 ☐

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 8. (b): Gase.

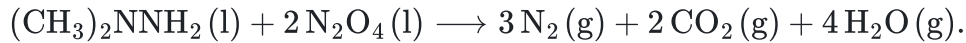
Lösung

8. N,N-Dimethylhydrazin ($\text{CN}(\text{C})\text{N}$) hat die Summenformel $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$. Für 1 mol Brennstoff gilt:

- Aus der Kohlenstoffbilanz ergeben sich 2 mol Kohlenstoffdioxid, CO_2 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$).
- Aus der Wasserstoffbilanz ergeben sich 4 mol Wasser, H_2O (o).

- Für diese Produkte werden $2(2) + 4 = 8$ mol Sauerstoffatome benötigt, die von 2 mol Distickstofftetroxid, N_2O_4 ($[\text{O}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$), geliefert werden.
- Die Edukte enthalten daher $2 + 2(2) = 6$ mol Stickstoffatome, aus denen 3 mol Distickstoff, N_2 ($\text{N}\equiv\text{N}$), entstehen.

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet



Alle drei Produkte sind unter den angegebenen Bedingungen gasförmig, also gilt

$$n_{\text{gas}} = (3 + 2 + 4) \text{ mol} = \boxed{9 \text{ mol}}.$$

Somit ist **(b)** auszuwählen.

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

Aufgabe 9: Zur Elektrolyse von Wasser benötigte Ladung

Die vollständige Elektrolyse von 1 mol Wasser erfordert die folgende elektrische Ladungsmenge (F ist die Faraday-Konstante):

- (a) F (☐)
- (b) $(4/3) F$ (☐)
- (c) $(3/2) F$ (☐)
- (d) $2 F$ (☒)
- (e) $3 F$ (☐)

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **9: (d) $2F$.** Kreuzen Sie das Kästchen bei (d) an; lassen Sie die anderen Kästchen leer.

Lösung

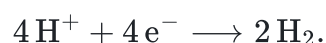
Die Gesamtreaktion der Elektrolyse lautet



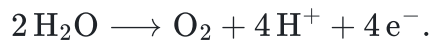
Die molekularen Spezies sind Wasser (O), Wasserstoff ($[\text{H}][\text{H}]$) und Sauerstoff ($\text{O}=\text{O}$).

Mit den Teilgleichungen im sauren Milieu unter Verwendung von Wasserstoffionen H^+ ($[\text{H}+]$) ergibt sich:

- An der Kathode findet die Reduktion statt:



- An der Anode findet die Oxidation statt:



Die Addition dieser Teilgleichungen ergibt die obige Gesamtreaktion. Somit müssen bei der Elektrolyse von 2 mol Wasser 4 mol Elektronen durch den Stromkreis fließen. Für 1 mol Wasser gilt:

$$n(\text{e}^-) = 1 \text{ mol} \times \frac{4}{2} = 2 \text{ mol}.$$

Nach dem Faradayschen Gesetz gilt:

$$Q = n(\text{e}^-)F = (2 \text{ mol})F.$$

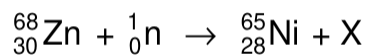
Dies entspricht **einer Ladungsmenge von zwei Faraday**, in den Antwortmöglichkeiten als $2F$ angegeben; daher ist **(d)** richtig. Die Ladungsmengen an den Elektroden werden nicht addiert: Durch beide Elektroden fließt dieselbe Ladungsmenge.

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

Aufgabe 10: Bei Kernreaktionen emittierte Teilchen

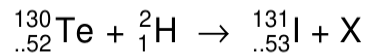
Bestimmen Sie das Teilchen X in jeder der folgenden Kernreaktionen:

a)



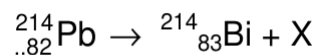
Alpha (), Beta (), Gamma (), Neutron ()

b)



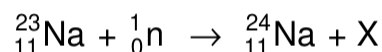
Alpha (), Beta (), Gamma (), Neutron ()

c)



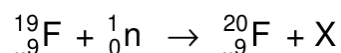
Alpha (), Beta (), Gamma (), Neutron ()

d)



Alpha (), Beta (), Gamma (), Neutron ()

e)



Antworten

- **a)** Alphateilchen, α : ein Helium-4-Kern, ${}^4_2\text{He}$, gleichbedeutend mit dem Helium-4-Dikation $[4\text{He}+2]$. Kreuzen Sie **Alpha** an.
- **b)** Neutron, ${}^1_0\text{n}$. Kreuzen Sie **Neutron** an.
- **c)** Beta-Minus-Teilchen, β^- : ein Elektron, ${}^0_{-1}\text{e}$. Kreuzen Sie **Beta** an.
- **d)** Gammaphoton, γ . Kreuzen Sie **Gamma** an.
- **e)** Gammaphoton, γ . Kreuzen Sie **Gamma** an.

Lösung

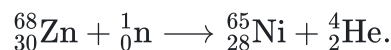
In Kernreaktionsgleichungen bleiben die Gesamtmassenzahl A und die elektrische Ladung erhalten. Daher müssen sowohl die Summen der hochgestellten Zahlen als auch die Summen der tiefgestellten Zahlen auf beiden Seiten jeweils gleich sein. Bei einem emittierten Elektron ist die tiefgestellte Zahl -1 ; sie gibt seine Ladung in Einheiten der Elementarladung an.

a)

Für das fehlende Teilchen gilt

$$A_X = 68 + 1 - 65 = 4, \quad Z_X = 30 + 0 - 28 = 2.$$

Diese Werte kennzeichnen einen Helium-4-Kern, ein **Alphateilchen**:



b)

Für das fehlende Teilchen gilt

$$A_X = 130 + 2 - 131 = 1, \quad Z_X = 52 + 1 - 53 = 0.$$

Ein Teilchen mit der Massenzahl 1 und ohne elektrische Ladung ist ein **Neutron**:

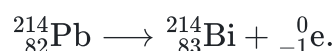


c)

Für das fehlende Teilchen gilt

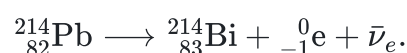
$$A_X = 214 - 214 = 0, \quad Z_X = 82 - 83 = -1.$$

Es handelt sich um ein Elektron, was einer **Beta-Minus-Emission** entspricht:



Die Massenzahl bleibt unverändert, während die Kernladungszahl um eins zunimmt: Ein Neutron im Kern wandelt sich in ein Proton um.

Die obige Gleichung folgt der verkürzten Schreibweise der Aufgabenstellung. Physikalisch wird beim Beta-Minus-Zerfall außerdem ein Elektron-Antineutrino emittiert:



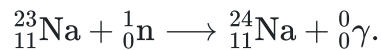
Das Antineutrino hat die elektrische Ladung null und die Massenzahl null, sodass es die Identifizierung von X als Betateilchen nicht verändert.

d)

Für das fehlende Teilchen gilt

$$A_X = 23 + 1 - 24 = 0, \quad Z_X = 11 + 0 - 11 = 0.$$

Unter den aufgeführten Auswahlmöglichkeiten kennzeichnet dies ein **Gammaphoton**. Durch Neutroneneinfang entsteht ein angeregter Natrium-24-Kern, der Anregungsenergie in Form von Gammastrahlung abgibt:

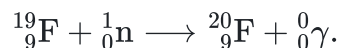


e)

Für das fehlende Teilchen gilt

$$A_X = 19 + 1 - 20 = 0, \quad Z_X = 9 + 0 - 9 = 0.$$

Auch hier ist das passende aufgeführte Teilchen ein **Gammaphoton**, das emittiert wird, wenn der Fluor-20-Kern nach dem Neutroneneinfang Anregungsenergie abgibt:



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

Aufgabe 11: Neutralisationswärme in einem Kalorimeter

10.0 cm³ einer 0.50 M HCl-Lösung und 10.0 cm³ einer 0.50 M NaOH-Lösung, die beide dieselbe Temperatur haben, werden in einem Kalorimeter gemischt. Ein Temperaturanstieg von ΔT wird gemessen. Schätzen Sie den Temperaturanstieg ab, wenn statt 10.0 cm³ nur 5.0 cm³ der 0.50 M NaOH-Lösung verwendet würden. Wärmeverluste sind vernachlässigbar, und die spezifischen Wärmekapazitäten beider Lösungen werden als gleich angenommen.

- (a) $(1/2) \Delta T$ ()
- (b) $(2/3) \Delta T$ ()
- (c) $(3/4) \Delta T$ ()
- (d) ΔT ()

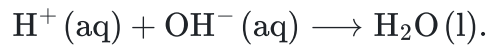
Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 11: (b) $\Delta T_{\text{new}} = \frac{2}{3} \Delta T$. Kreuzen Sie die Klammer neben (b) an.

Lösung

11. Die Nettogleichung der Neutralisationsreaktion lautet



Die beteiligten Spezies sind das Wasserstoffion $[\text{H}^+]$, das Hydroxidion $[\text{OH}^-]$ und Wasser O .

Im ursprünglichen Versuch betragen die Stoffmengen von Säure und Base jeweils

$$n_1 = (0.50 \text{ mol L}^{-1})(10.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Sie reagieren vollständig im Verhältnis 1 : 1. Bei nur 5.0 cm^3 der Basenlösung wird Hydroxid zum limitierenden Reaktanden:

$$n_2 = (0.50 \text{ mol L}^{-1})(5.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Die neutralisierte Stoffmenge halbiert sich, sodass sich auch die freigesetzte Wärme halbiert:

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{1}{2}.$$

Für die Abschätzung wird angenommen, dass die verdünnten Lösungen gleiche Dichten haben. Das Verhältnis ihrer Gesamtmassen beträgt dann

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{10.0 + 5.0}{10.0 + 10.0} = \frac{3}{4}.$$

Unter Vernachlässigung der Wärmekapazität des Kalorimeters gilt $q = mc\Delta T$. Da die spezifische Wärmekapazität c in beiden Versuchen gleich ist, gilt

$$\frac{\Delta T_{\text{new}}}{\Delta T} = \frac{q_2}{q_1} \frac{m_1}{m_2} = \frac{1}{2} \times \frac{4}{3} = \frac{2}{3}.$$

Somit ist **(b)** die richtige Antwort.

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

Aufgabe 12: Massenspektrum des SbHCl^+ -Ions

Natürliches Antimon besteht aus den folgenden 2 stabilen Isotopen: ^{121}Sb , ^{123}Sb . Natürliches Chlor besteht aus den folgenden 2 stabilen Isotopen: ^{35}Cl , ^{37}Cl . Natürlicher Wasserstoff besteht aus den folgenden 2 stabilen Isotopen: ^1H , ^2H . Wie viele Peaks sind in einem Massenspektrum mit niedriger Auflösung für das Ionenfragment SbHCl^+ zu erwarten?

- (a) 4 (☐)
- (b) 5 (☐)
- (c) 6 (☐)
- (d) 7 (☐)
- (e) 8 (☐)
- (f) 9 (☐)

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **12. (c) 6 Peaks**, bei den nominalen Werten $m/z = 157, 158, 159, 160, 161, 162$.

Lösung

12. Das Fragment ist das Chloridohydridoantimon(1+)-Ion, SbHCl^+ , dargestellt durch den SMILES-Code [H][Sb+][Cl].

Jedes Element besitzt zwei Isotope, sodass sich

$$2 \times 2 \times 2 = 8$$

mögliche Isotopenkombinationen ergeben. In einem Massenspektrum mit niedriger Auflösung tragen Kombinationen mit derselben **Nominalmasse** zum selben Peak bei.

Für dieses einfach geladene Ion erhält man den nominalen Wert von m/z durch Addition der drei Massenzahlen der Isotope. Die acht Kombinationen ergeben:

Antimonisotop	Chlorisotop	Nominaler Wert von m/z mit ^1H	Nominaler Wert von m/z mit ^2H
^{121}Sb	^{35}Cl	157	158
^{121}Sb	^{37}Cl	159	160
^{123}Sb	^{35}Cl	159	160
^{123}Sb	^{37}Cl	161	162

Die tabellierten Masse-zu-Ladung-Verhältnisse sind in Th angegeben, wobei $1 \text{ Th} = 1 \text{ u}/e$ gilt.

Der Austausch von ^{121}Sb durch ^{123}Sb oder von ^{35}Cl durch ^{37}Cl erhöht die Nominalmasse um denselben Betrag, 2 u. Folglich überlagern sich zwei Kombinationen bei 159 und zwei weitere bei 160. Ihre geringen Unterschiede in der exakten Masse werden bei niedriger Auflösung nicht aufgelöst.

Somit gibt es **sechs verschiedene Peaks**, und die richtige Antwort ist daher **(c)**. Die Isotopenhäufigkeiten bestimmen ihre relativen Intensitäten.

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

Aufgabe 13: Röntgenbeugungswinkel

Der kleinste Beugungswinkel eines monochromatischen Röntgenstrahls beträgt in einem bestimmten Experiment 11.5° . Auf dieser Grundlage müssen wir einen Röntgenstrahl erwarten, der unter folgendem Winkel gebeugt wird:

- (a) 22.0 Grad ()
- (b) 22.5 Grad ()
- (c) 23.0 Grad ()
- (d) 23.5 Grad ()
- (e) 24.0 Grad ()
- (f) 24.5 Grad ()

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- (a) Falsch.
- (b) Falsch.
- (c) Falsch.
- **(d) Richtig: 23.5° .**
- (e) Falsch.
- (f) Falsch.

Lösung

Die konstruktive Interferenz von Röntgenstrahlen, die an aufeinanderfolgenden Netzebenen eines Kristalls reflektiert werden, folgt dem **Bragg'schen Gesetz**:

$$2d \sin \theta_n = n\lambda,$$

wobei d der Abstand zwischen den Netzebenen, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und $n = 1, 2, \dots$ die Beugungsordnung ist. Dabei ist θ_n der Bragg-Winkel, der relativ zu den Netzebenen gemessen wird.

Der kleinste Beugungswinkel entspricht der ersten Ordnung, $n = 1$:

$$2d \sin 11.5^\circ = \lambda.$$

Für die zweite Ordnung gilt:

$$2d \sin \theta_2 = 2\lambda.$$

Durch Division dieser Gleichungen werden sowohl d als auch λ eliminiert:

$$\sin \theta_2 = 2 \sin 11.5^\circ = 0.3987359.$$

Daher gilt:

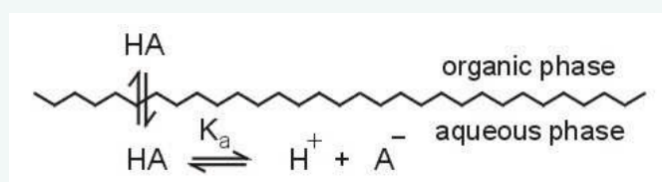
$$\theta_2 = \arcsin(0.3987359) = 23.4992^\circ \approx \boxed{23.5^\circ}.$$

Somit ist **(d)** die richtige Antwort. Die anderen aufgeführten Winkel entsprechen keiner ganzzahligen Beugungsordnung. Markieren Sie auf dem Antwortbogen **(d)** und lassen Sie **(a)**, **(b)**, **(c)**, **(e)** und **(f)** unmarkiert.

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

Aufgabe 14: Extraktion einer schwachen Säure

Die undissoziierte Form einer schwachen organischen Säure HA kann gemäß dem folgenden Schema mit einem nicht mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel aus der wässrigen Phase extrahiert werden:



Sind die folgenden Aussagen zu dieser Extraktion richtig (Y) oder falsch (N)?

- (a) Die Verteilungskonstante (K_D) der Säure HA hängt vom pH der wässrigen Phase ab. (Y) (N)
- (b) HA kann nur aus sauren wässrigen Lösungen effizient extrahiert werden. (Y) (N)
- (c) Das Verteilungsverhältnis (D) der Säure HA hängt vom pH-Wert der wässrigen Phase ab. (Y) (N)
- (d) Das Verteilungsverhältnis (D) der Säure HA hängt hauptsächlich von ihrer Konzentration ab. (Y) (N)

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

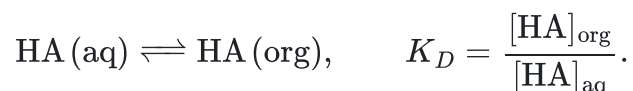
Antworten

- (a) N
- (b) Y, bei der beabsichtigten qualitativen Interpretation.
- (c) Y
- (d) N

Lösung

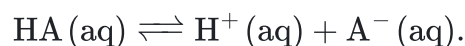
Die Symbole HA und A^- bezeichnen eine nicht näher spezifizierte schwache organische Säure und das Ion ihrer konjugierten Base. Ihre Molekülstrukturen sind nicht angegeben, sodass ihnen keine eindeutigen Namen und SMILES zugeordnet werden können. Das Wasserstoffion H^+ ist ein Proton, $[H^+]$.

(a) Die Verteilungskonstante bezieht sich auf **dieselbe chemische Spezies**, undissoziiertes HA, in den beiden Phasen:



Im angegebenen Modell ist K_D bei konstanter Temperatur und Lösungsmittelzusammensetzung unabhängig vom pH-Wert der wässrigen Phase. Eine Änderung des pH-Werts verändert die Menge der undissoziierten Säure, jedoch nicht diese Verteilungskonstante. Daher **N**.

(b) In der wässrigen Phase dissoziiert die Säure:



Mit der Näherung für verdünnte Lösungen gilt

$$K_a = \frac{[H^+]_{aq}[A^-]_{aq}}{[HA]_{aq}},$$

und somit

$$\frac{[A^-]_{aq}}{[HA]_{aq}} = \frac{K_a}{[H^+]_{aq}} = 10^{pH - pK_a}.$$

Der Anteil der Säure in der wässrigen Phase, der in ihrer extrahierbaren, undissoziierten Form vorliegt, ist somit

$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}.$$

Ansäuern unterdrückt die Dissoziation. Wenn $\text{pH} \ll \text{p}K_a$, liegt nahezu die gesamte Säure in der wässrigen Phase undissoziiert vor und steht für die Extraktion zur Verfügung. Ein steigender pH-Wert begünstigt das Ion der konjugierten Base, das im angegebenen Schema in der wässrigen Phase verbleibt. Dies stützt die beabsichtigte qualitative Antwort **Y**.

(c) Das Verteilungsverhältnis verwendet die **analytische Gesamtkonzentration der Säure** in jeder Phase. Da nur undissoziierte Säure in die organische Phase übergeht, gilt

$$D = \frac{[\text{HA}]_{\text{org}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}} + [\text{A}^-]_{\text{aq}}}.$$

Einsetzen der Beziehungen für Verteilung und Dissoziation ergibt

$$D = \frac{K_D [\text{HA}]_{\text{aq}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}} (1 + K_a / [\text{H}^+]_{\text{aq}})} = \boxed{\frac{K_D}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}}.$$

Somit hängt D vom pH-Wert ab und nimmt mit steigendem pH-Wert ab. Daher **Y**.

(d) Der obige Ausdruck enthält keine Gesamtkonzentration der Säure. Bei konstantem pH-Wert, konstanter Temperatur und konstanter Lösungsmittelzusammensetzung ist D im Rahmen des angegebenen Modells unabhängig von der analytischen Konzentration der Säure. Daher **N**.

In einer ungepufferten Lösung kann eine Änderung der Säurekonzentration den pH-Wert verändern und dadurch D indirekt beeinflussen; dadurch wird die Konzentration jedoch nicht zu dessen maßgeblicher unabhängiger Einflussgröße.

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

Aufgabe 15: Aussagen zum Beer'schen Gesetz

Sind die folgenden Aussagen zum Beer'schen Gesetz richtig (Y) oder falsch (N)?

- (a) Die Extinktion ist proportional zur Konzentration der absorbierenden Verbindung. (Y) (N)
- (b) Die Extinktion steht in einem linearen Zusammenhang mit der Wellenlänge des einfallenden Lichts. (Y) (N)
- (c) Der Logarithmus des Transmissionsgrades ist proportional zur Konzentration der absorbierenden Verbindung. (Y) (N)
- (d) Der Transmissionsgrad ist umgekehrt proportional zum Logarithmus der Extinktion. (Y) (N)
- (e) Der Transmissionsgrad ist umgekehrt proportional zur Konzentration der absorbierenden Verbindung. (Y) (N)

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- (a) Y

- (b) N
- (c) Y
- (d) N
- (e) N

Lösung

Das Lambert-Beer'sche Gesetz lautet

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon(\lambda) \ell c,$$

wobei I_0 und I die Intensitäten des einfallenden bzw. durchgelassenen Lichts sind, $\varepsilon(\lambda)$ der molare Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ , ℓ die optische Weglänge und c die Konzentration ist.

Der Transmissionsgrad ist definiert als $T = I/I_0$, sodass

$$A = -\log_{10} T, \quad T = 10^{-A} = 10^{-\varepsilon(\lambda) \ell c}.$$

Sowohl A als auch T sind dimensionslos. Wird beispielsweise ℓ in cm und c in mol L^{-1} angegeben, so hat ε die Einheit $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

(a) Richtig (Y). Bei fester Wellenlänge und optischer Weglänge gilt unter den Bedingungen, unter denen das Beer'sche Gesetz anwendbar ist,

$$A = [\varepsilon(\lambda) \ell] c.$$

Somit ist die Extinktion proportional zur Konzentration.

(b) Falsch (N). Die Wellenlängenabhängigkeit der Extinktion ergibt sich aus $\varepsilon(\lambda)$, das sich entsprechend dem Absorptionsspektrum ändert. Aus dem Beer'schen Gesetz folgt kein linearer Zusammenhang zwischen Extinktion und Wellenlänge.

(c) Richtig (Y). Durch Umstellen des Gesetzes erhält man

$$\log_{10} T = -\varepsilon(\lambda) \ell c.$$

Somit ist der Logarithmus des Transmissionsgrades proportional zur Konzentration, wobei die Proportionalitätskonstante negativ ist. Die Wahl einer anderen Logarithmusbasis ändert lediglich diese Konstante.

(d) Falsch (N). Der tatsächliche Zusammenhang lautet

$$T = 10^{-A},$$

und nicht $T \propto 1/\log A$.

(e) Falsch (N). Bei fester Wellenlänge und optischer Weglänge gilt

$$T = 10^{-\varepsilon(\lambda) \ell c}.$$

Der Transmissionsgrad nimmt mit zunehmender Konzentration exponentiell ab; er ist nicht umgekehrt proportional zur Konzentration.

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

Aufgabe 16: Wellenlängen monochromatischer Strahlung

Berechnen Sie die entsprechende Wellenlänge in Nanometern (nm) für monochromatische Strahlung mit den folgenden Zahlenangaben:

a)	3000 Å	150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm ()
b)	5×10^{14} Hz	150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm ()
c)	2000 cm^{-1}	150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm ()
d)	2×10^6 GHz	150 nm (), 300 nm (), 600 nm (), 5000 nm ()

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- a) 300 nm
- b) 600 nm
- c) 5000 nm
- d) 150 nm

Lösung

Verwenden Sie die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, $c \approx 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, und die Beziehungen

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad \lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}},$$

wobei ν die Frequenz und $\tilde{\nu}$ die Wellenzahl ist.

a) Da $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}$, gilt

$$\lambda = 3000 \text{ Å} \times \frac{0.1 \text{ nm}}{1 \text{ Å}} = \boxed{300 \text{ nm}}.$$

b) Da $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$, gilt

$$\lambda = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 6 \times 10^{-7} \text{ m} = \boxed{600 \text{ nm}}.$$

c) Die in cm^{-1} angegebene Größe ist die Wellenzahl. Ihr Kehrwert ergibt die Wellenlänge in Zentimetern:

$$\lambda = \frac{1}{2000 \text{ cm}^{-1}} = 5 \times 10^{-4} \text{ cm}.$$

Mit $1 \text{ cm} = 10^7 \text{ nm}$ ergibt sich

$$\lambda = 5 \times 10^{-4} \text{ cm} \times \frac{10^7 \text{ nm}}{1 \text{ cm}} = \boxed{5000 \text{ nm}}.$$

d) Rechnen Sie zunächst Gigahertz in Hertz um:

$$\nu = 2 \times 10^6 \text{ GHz} \times \frac{10^9 \text{ Hz}}{1 \text{ GHz}} = 2 \times 10^{15} \text{ Hz}.$$

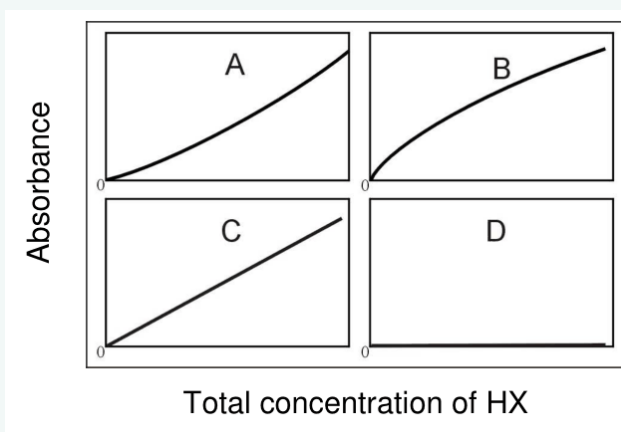
Daher gilt

$$\lambda = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{2 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}} = 1.5 \times 10^{-7} \text{ m} = \boxed{150 \text{ nm}}.$$

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

Aufgabe 17: Kalibrierkurven für eine schwache Säure

Die Extinktion von Lösungen der schwachen Säure HX wurde gemessen. Ordnen Sie unter den folgenden Bedingungen die erwartete Form der resultierenden Kalibrierkurve den in der Abbildung gezeigten Kurven zu:



a) Es wurden reine wässrige Lösungen von HX verwendet. Nur die undissoziierte Spezies HX absorbiert.

Kurve A (), Kurve B (), Kurve C (), Kurve D ()

b) Es wurden reine wässrige Lösungen von HX verwendet. Nur die anionische Spezies X^- absorbiert.

Kurve A (), Kurve B (), Kurve C (), Kurve D ()

c) Alle Lösungen von HX enthalten einen Überschuss einer starken Base. Nur die undissoziierte Spezies HX absorbiert.

Kurve A (), Kurve B (), Kurve C (), Kurve D ()

d) Alle Lösungen von HX enthalten einen Überschuss einer starken Säure. Nur die undissoziierte Spezies HX absorbiert.

Kurve A (), Kurve B (), Kurve C (), Kurve D ()

e) Es wurden reine wässrige Lösungen von HX verwendet. Sowohl HX als auch X^- absorbieren. Die Messungen wurden bei einer Wellenlänge durchgeführt, bei der die molaren Extinktionskoeffizienten von X^- und HX gleich und von null verschieden sind.

Kurve A (), Kurve B (), Kurve C (), Kurve D ()

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

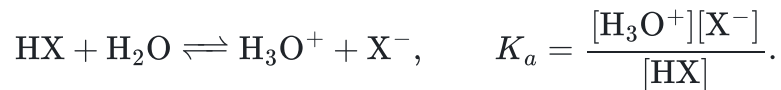
- **a)** Kurve **A** — ansteigend, nach oben gekrümmt.
- **b)** Kurve **B** — ansteigend, nach unten gekrümmt.
- **c)** Kurve **D** — Extinktion praktisch null.
- **d)** Kurve **C** — Gerade durch den Ursprung.
- **e)** Kurve **C** — Gerade durch den Ursprung.

Lösung

Die analytische Gesamtkonzentration sei

$$c = [\text{HX}] + [\text{X}^-].$$

Das Säuredissoziationsgleichgewicht lautet



Hier ist **HX** eine nicht näher spezifizierte einprotonige schwache Säure und X^- ihre konjugierte Base; ihre Strukturen sind nicht angegeben, sodass ihnen keine eindeutigen molekularen SMILES zugeordnet werden können. Die weiteren verwendeten Spezies sind Wasser H_2O , O ; Oxonium H_3O^+ , $[\text{OH}_3^+]$; und Hydroxid OH^- , $[\text{OH}^-]$.

Bei einer festen Wellenlänge und einer festen optischen Weglänge ℓ ergibt sich die Extinktion $\mathcal{A}$ nach dem Lambert-Beer-Gesetz zu:

$$\mathcal{A} = \ell (\varepsilon_{\text{HX}}[\text{HX}] + \varepsilon_{\text{X}^-}[\text{X}^-]).$$

Mit Konzentrationen in mol L^{-1} , ℓ in cm und molaren Extinktionskoeffizienten in $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ist die Extinktion dimensionslos.

a) In reinen wässrigen Säurelösungen setzen wir unter Vernachlässigung des Beitrags des Wassers zur Oxoniumionenkonzentration

$$x = [\text{X}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+], \quad [\text{HX}] = c - x.$$

Dann gilt

$$K_a = \frac{x^2}{c - x}, \quad x = \frac{\sqrt{K_a^2 + 4K_a c} - K_a}{2}.$$

Diese Funktion nimmt mit c zu, ist jedoch nach unten gekrümmt:

$$\frac{d^2x}{dc^2} = -\frac{2K_a^2}{(K_a^2 + 4K_a c)^{3/2}} < 0.$$

Folglich ist $c - x = [\text{HX}]$ nach oben gekrümmt. Da nur die undissoziierte Säure absorbiert, gilt

$$\mathcal{A} = \varepsilon_{\text{HX}} \ell (c - x).$$

Die Extinktion steigt daher mit zunehmender Steigung an: **Kurve A**. Chemisch betrachtet nimmt mit steigender Säurekonzentration der dissoziierte Anteil ab, sodass der Anteil der Säure, der als absorbierendes **HX** vorliegt, zunimmt.

b) Nur die konjugierte Base absorbiert:

$$\mathcal{A} = \varepsilon_{X^-} \ell x.$$

Der obige Ausdruck für x nimmt zu und ist nach unten gekrümmt. Obwohl die absolute Konzentration von X^- zunimmt, nimmt sein Anteil an der gesamten Säure mit steigendem c ab. Die Extinktion steigt daher mit abnehmender Steigung an: **Kurve B**.

c) Ein Überschuss einer starken Base wandelt die Säure praktisch vollständig in ihre konjugierte Base um:



Unter der hier vorgesehenen Näherung einer vollständigen Neutralisation gilt

$$[\text{HX}] \approx 0.$$

Da nur **HX** absorbiert, gilt

$$\mathcal{A} = \varepsilon_{\text{HX}} \ell [\text{HX}] \approx 0.$$

Die Kalibrierkurve verläuft entlang der horizontalen Konzentrationsachse: **Kurve D**.

d) Ein Überschuss einer starken Säure unterdrückt die Dissoziation der schwachen Säure:

$$\frac{[\text{X}^-]}{[\text{HX}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \ll 1.$$

Somit bleibt praktisch die gesamte analytisch erfasste Säure undissoziiert:

$$[\text{HX}] \approx c, \quad \mathcal{A} \approx \varepsilon_{\text{HX}} \ell c.$$

Die Extinktion ist proportional zur Gesamtkonzentration, sodass sich eine Gerade durch den Ursprung ergibt: **Kurve C**.

e) Die gleichen, von null verschiedenen molaren Extinktionskoeffizienten seien

$$\varepsilon_{\text{HX}} = \varepsilon_{X^-} = \varepsilon > 0.$$

Die Extinktionen der beiden Spezies addieren sich:

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \varepsilon \ell [\text{HX}] + \varepsilon \ell [\text{X}^-] \\ &= \varepsilon \ell ([\text{HX}] + [\text{X}^-]) \\ &= \varepsilon \ell c. \end{aligned}$$

Die Dissoziation beeinflusst die Extinktion bei dieser Wellenlänge also nicht. Die Kalibrierkurve ist eine Gerade durch den Ursprung: **Kurve C**.

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

Aufgabe 18: Die stärkste Sauerstoffsäure des Chlors

Welche der folgenden Säuren ist die stärkste?

- a) Perchlorsäure, HClO_4 ()
- b) Chlorsäure, HClO_3 ()
- c) Chlorige Säure, HClO_2 ()
- d) Hypochlorige Säure, HClO ()
- (e) Alle sind gleich stark, weil sie alle Chlor enthalten ()

Antworten

- **18: a)** Perchlorsäure, HClO_4 , SMILES OC1(=O)(=O)=O. Kreuzen Sie nur das Kästchen neben **a)** an.

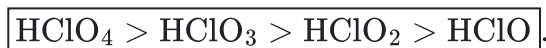
Lösung

18. Die vier Säuren haben die folgenden Strukturen, dargestellt mit konventionellen lokalisierten Bindungen:

Säure	SMILES
Perchlorsäure	<chem>OC1(=O)(=O)=O</chem>
Chlorsäure	<chem>OC1(=O)=O</chem>
Chlorige Säure	<chem>OC1=O</chem>
Hypochlorige Säure	<chem>OC1</chem>

Bei Sauerstoffsäuren desselben Zentralelements nimmt die Säurestärke mit der Anzahl zusätzlicher Sauerstoffatome zu, die an dieses Element gebunden sind. Diese Sauerstoffatome ziehen Elektronendichte ab und stabilisieren dadurch die konjugierte Base, die entsteht, wenn die saure $\text{O}-\text{H}$ -Gruppe ihr Proton abgibt. Auch die Delokalisierung der negativen Ladung der konjugierten Base über Sauerstoffatome trägt zu dieser Stabilisierung bei.

Daraus ergibt sich die folgende Reihenfolge der Säurestärke:



Perchlorsäure bildet das besonders stabile, schwach basische **Perchlorat-Ion**, ClO_4^- , SMILES [O-]C1(=O)(=O)=O. Diese SMILES-Schreibweise stellt eine lokalisierte mesomere Grenzstruktur dar; das tatsächliche Ion besitzt gleichwertige Chlor-Sauerstoff-Bindungen, wobei seine negative Ladung über alle vier Sauerstoffatome delokalisiert ist.

Somit ist **a) Perchlorsäure** die stärkste. Allein die Tatsache, dass diese Säuren dasselbe Zentralelement enthalten, macht sie nicht gleich stark.

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

Aufgabe 19: Kristallstruktur von Eisen

Welche Struktur beschreibt das Kristallsystem von Eisen, in dem die Koordinationszahl 8 beträgt, am besten?

- a) kubisch primitiv ()
- b) kubisch raumzentriert ()
- c) kubisch dichteste Kugelpackung ()

- d) hexagonal dichteste Kugelpackung ()
e) keine der oben genannten ()

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 19. b) kubisch raumzentriert.

Lösung

19. Die Koordinationszahl ist die Anzahl der nächsten Nachbaratome, die ein Atom umgeben.

In einer **kubisch raumzentrierten (BCC)** Struktur hat das Atom im Zentrum einer kubischen Elementarzelle acht nächste Nachbarn, einen an jeder Ecke. Beträgt die Kantenlänge des Würfels a , so liegen alle acht Nachbarn im gleichen Abstand:

$$d = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a.$$

Jedes Atom hat diese gleichwertige Umgebung, daher beträgt die Koordinationszahl **8**.

Zum Vergleich: Die kubisch primitive Struktur hat die Koordinationszahl 6, während die kubisch dichteste und die hexagonal dichteste Kugelpackung beide die Koordinationszahl 12 haben. Daher ist **b)** anzukreuzen.

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

Aufgabe 20: Höchste dritte Ionisierungsenergie

Welches der folgenden Elemente hat die höchste dritte Ionisierungsenergie?

- a) B ☐
b) C ☐
c) N ☐
d) Mg ☐
e) Al ☐

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 20. d) Mg, **Magnesium**. Kreuzen Sie das Kästchen neben d) an.

Lösung

20. Die dritte Ionisierungsenergie ist die Energie, die erforderlich ist, um einem gasförmigen, zweifach positiv geladenen Ion ein Elektron zu entziehen. Vergleichen Sie daher die Elektronenkonfigurationen **nach den ersten beiden Ionisierungen**:

Ion (Name und SMILES)	Elektronenkonfiguration	Bei der dritten Ionisierung entferntes Elektron
Bor-Dikation, [B+2]	$1s^2 2s^1$	2s-Valenzelektron
Kohlenstoff-Dikation, [C+2]	$1s^2 2s^2$	2s-Valenzelektron
Stickstoff-Dikation, [N+2]	$1s^2 2s^2 2p^1$	2p-Valenzelektron
Magnesium-Dikation, [Mg+2]	$1s^2 2s^2 2p^6$	2p-Rumpfelektron
Aluminium-Dikation, [Al+2]	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	3s-Valenzelektron

Magnesium hat bereits seine beiden 3s-Valenzelektronen abgegeben, sodass eine abgeschlossene Schale mit der Elektronenkonfiguration von Neon zurückbleibt. Bei seiner dritten Ionisierung,



wird daher ein Elektron aus dieser inneren abgeschlossenen Schale entfernt. Das Produkt ist das Magnesium-Trikation, [Mg+3].

Dieses Rumpfelektron ist stark gebunden: Es befindet sich in der Schale mit $n = 2$ und erfährt die Anziehung des Magnesiumkerns mit seinen 12 Protonen. Die Elektronen mit $n = 2$, die Bor, Kohlenstoff und Stickstoff entzogen werden, sind Valenzelektronen in Atomen mit deutlich geringeren Kernladungen. Aluminium verliert hingegen sein verbleibendes 3s-Valenzelektron.

Folglich hat **Magnesium die höchste dritte Ionisierungsenergie**.

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

Aufgabe 21: Ein Element der zweiten Periode anhand seiner Ionisierungsenergien bestimmen

Welches Element der zweiten Periode (Zeile) besitzt die unten aufgeführten ersten sechs Ionisierungsenergien (IE in Elektronenvolt, eV)?

IE_1	IE_2	IE_3	IE_4	IE_5	IE_6
11	24	48	64	392	490

- a) B ()
- b) C ()
- c) N ()
- d) O ()
- e) F ()

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

21. **b) Kohlenstoff, C.** Kreuzen Sie das Kästchen neben Antwort b) an.

Lösung

21. Entscheidend ist der starke Anstieg zwischen der vierten und der fünften Ionisierungsenergie:

$$IE_4 = 64 \text{ eV}, \quad IE_5 = 392 \text{ eV}.$$

Dieser Sprung zeigt, dass nach der Entfernung der ersten vier Elektronen die äußere Schale vollständig geleert ist. Das fünfte Elektron muss dann aus einer inneren Schale entfernt werden, in der die Elektronen wesentlich stärker an den Kern gebunden sind. Das Element besitzt somit **vier Valenzelektronen**.

Das Element der zweiten Periode mit vier Valenzelektronen ist Kohlenstoff, dessen Elektronenkonfiguration im Grundzustand wie folgt lautet:

$$1s^2 2s^2 2p^2.$$

Bei den ersten vier Ionisierungen werden die beiden $2p$ - und die beiden $2s$ -Elektronen entfernt. Bei der fünften und sechsten Ionisierung werden die beiden $1s$ -Elektronen der inneren Schale entfernt, was ihre wesentlich höheren Ionisierungsenergien erklärt.

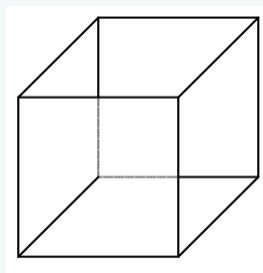
Die richtige Antwort ist daher **b) C**.

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

Aufgabe 22: Kubisch flächenzentriertes Silber

Metallisches Silber liegt als Festkörper mit kubisch flächenzentrierter (fcc) Packung vor.

a) Zeichnen Sie eine fcc-Elementarzelle.



b) Wie viele Atome sind in der fcc-Elementarzelle enthalten?

c) Die Dichte von Silber wurde zu 10.5 g cm^{-3} bestimmt. Wie lang ist jede Kante der Elementarzelle?

d) Wie groß ist der Atomradius der Silberatome im Kristall?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **a)** Ein Würfel mit Atomen, deren Mittelpunkte an allen acht Ecken und in den Mittelpunkten aller sechs Flächen liegen.
- **b)** 4 Atome pro Elementarzelle.
- **c)** $a = 4.09 \times 10^{-8} \text{ cm} = 409 \text{ pm}$.
- **d)** $r = 1.44 \times 10^{-8} \text{ cm} = 144 \text{ pm}$.

Lösung

a) Zeichnen Sie einen Würfel und platzieren Sie an jeder seiner acht Ecken sowie im Mittelpunkt jeder seiner sechs Flächen ein Atom, auch auf den verdeckten Flächen. Im Mittelpunkt des Würfels befindet sich kein Atom. Benachbarte Atome berühren sich entlang der Flächendiagonalen.

b) Jedes Eckatom gehört zu acht Elementarzellen und trägt daher $1/8$ Atom zur Zelle bei. Jedes Atom in einem Flächenmittenpunkt gehört zu zwei Zellen und trägt somit $1/2$ Atom bei. Daher gilt:

$$Z = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = \boxed{4 \text{ Atome pro Elementarzelle}}.$$

c) Verwenden Sie die Standardmolmasse $M(\text{Ag}) = 107.87 \text{ g mol}^{-1}$ und die Avogadro-Konstante $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Die Masse einer Elementarzelle beträgt

$$m_{\text{Zelle}} = \frac{ZM}{N_A} = \frac{4(107.87 \text{ g mol}^{-1})}{6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 7.16489 \times 10^{-22} \text{ g}.$$

Für einen Würfel mit der Kantenlänge a beträgt das Volumen a^3 . Somit gilt:

$$\rho = \frac{m_{\text{Zelle}}}{a^3}, \quad a = \left(\frac{ZM}{\rho N_A} \right)^{1/3}.$$

Einsetzen ergibt:

$$a = \left[\frac{4(107.87)}{(10.5)(6.02214076 \times 10^{23})} \text{ cm}^3 \right]^{1/3} = 4.08639 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

Auf drei signifikante Stellen gerundet:

$$\boxed{a = 4.09 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0.409 \text{ nm} = 409 \text{ pm}}.$$

d) Entlang einer Flächendiagonalen berührt ein Eckatom das Atom im Flächenmittenpunkt, das wiederum das gegenüberliegende Eckatom berührt. Die beiden Abstände zwischen den Atommittelpunkten betragen jeweils $2r$, sodass die Diagonale die Länge $4r$ hat. Aus der Geometrie ergibt sich für die Flächendiagonale $a\sqrt{2}$. Somit gilt:

$$4r = a\sqrt{2}, \quad r = \frac{a}{2\sqrt{2}}.$$

Mit der ungerundeten Kantenlänge ergibt sich:

$$r = \frac{408.639 \text{ pm}}{2\sqrt{2}} = 144.476 \text{ pm}.$$

Auf drei signifikante Stellen gerundet:

$$r = 144 \text{ pm} = 0.144 \text{ nm} = 1.44 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

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

Aufgabe 23: Halogenwasserstoffe, Puffer und Elektrolyse

Sind die folgenden Aussagen richtig (Y) oder falsch (N)?

- a) HF siedet bei einer höheren Temperatur als HCl. (Y) (N)
- b) HBr siedet bei einer niedrigeren Temperatur als HI (Y) (N)
- c) Reiner HI kann durch die Reaktion von konzentrierter Schwefelsäure mit KI hergestellt werden. (Y) (N)
- d) Ammoniaklösungen sind Pufferlösungen, weil sie das konjugierte Säure-Base-Paar NH_3 – NH_4^+ enthalten. (Y) (N)
- e) Reines Wasser ist bei 80 °C sauer. (Y) (N)
- f) Bei der Elektrolyse einer wässrigen KI-Lösung mit Graphitelektroden liegt der pH-Wert in der Nähe der Kathode unter 7. (Y) (N)

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- a) Y
- b) Y
- c) N
- d) N
- e) N
- f) N

Lösung

a) Y — Wasserstoffbrückenbindungen erhöhen den Siedepunkt von Fluorwasserstoff.

Fluorwasserstoff, HF ($[\text{H}]\text{F}$), bildet starke intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Zwischen den Molekülen von Chlorwasserstoff, HCl ($[\text{H}]\text{Cl}$), wirken Dipol-Dipol-Kräfte und London-Dispersionskräfte, jedoch keine vergleichbar starken Wasserstoffbrückenbindungen.

Folglich erfordert die Trennung der Moleküle beim Übergang in die Gasphase bei HF mehr Energie, sodass es trotz seiner geringeren molaren Masse den höheren Siedepunkt aufweist.

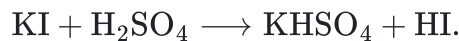
b) Y — Die Dispersionskräfte sind bei Iodwasserstoff stärker.

Iodwasserstoff, HI ($[\text{H}][\text{I}]$), besitzt eine größere und leichter polarisierbare Elektronenhülle als Bromwasserstoff, HBr ($[\text{H}][\text{Br}]$). Seine stärkeren London-Dispersionskräfte führen zu einem höheren Siedepunkt:

$$T_b(\text{HBr}) < T_b(\text{HI}).$$

c) N — Konzentrierte Schwefelsäure oxidiert Iodwasserstoff.

Eine anfängliche Säure-Base-Reaktion zwischen Kaliumiodid, KI ($[\text{K}^+][\text{I}^-]$), und Schwefelsäure, H_2SO_4 ($\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$), lässt sich wie folgt schreiben:



Dabei ist KHSO_4 Kaliumhydrogensulfat ($[\text{K}^+]\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$).

Konzentrierte Schwefelsäure wirkt jedoch auch als Oxidationsmittel. Sie oxidiert Iodwasserstoff zu Iod, I_2 ($[\text{I}][\text{I}]$). Eine mögliche anschließende Redoxreaktion ist

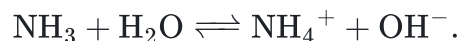


Die anderen Produkte in dieser Gleichung sind Schwefelwasserstoff, H_2S (s), und Wasser, H_2O (o). Die Oxidationszahl von Iod ändert sich von -1 auf 0 , während sich die von Schwefel von $+6$ auf -2 ändert.

Die Reaktion liefert somit keinen reinen Iodwasserstoff.

d) N — Das Vorhandensein eines konjugierten Säure-Base-Paares allein reicht nicht aus.

Ammoniak, NH_3 (N), reagiert in geringem Umfang mit Wasser unter Bildung von Ammoniumionen, NH_4^+ ($[\text{NH}_4^+]$), und Hydroxidionen, OH^- ($[\text{OH}^-]$):

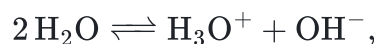


Ein wirksamer Puffer erfordert nennenswerte Konzentrationen beider Komponenten des konjugierten Säure-Base-Paares, sodass er zugesetzte Säure und zugesetzte Base ohne eine große Änderung des pH-Werts abfangen kann.

In einer gewöhnlichen Ammoniaklösung bildet nur ein kleiner Anteil des Ammoniaks Ammoniumionen. Deren bloßes Vorhandensein ergibt noch keinen wirksamen Puffer. Eine Ammoniaklösung, die eine geeignete Menge eines Ammoniumsalzes enthält, kann einen Puffer bilden.

e) N — Reines Wasser bleibt bei 80 °C neutral.

Wasser unterliegt der Autoprotolyse:



wobei H_3O^+ das Oxoniumion ($[\text{OH}_3^+]$) ist.

In reinem Wasser entstehen die beiden Ionen in gleichen Mengen:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-].$$

Diese Gleichheit ist das Kriterium für Neutralität. Bei 80 °C ist das Ionenprodukt des Wassers größer als bei 25 °C, sodass der neutrale pH-Wert unter 7 liegt:

$$\text{pH}_{\text{neutral}} = \frac{1}{2}\text{p}K_w(80^\circ\text{C}) < 7.$$

Ein pH-Wert unter 7 bedeutet bei dieser Temperatur daher nicht, dass reines Wasser sauer ist.

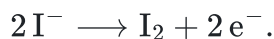
f) N — An der Kathode entstehen Hydroxidionen.

In einer wässrigen Kaliumiodidlösung wird Wasser an der Graphitkathode reduziert:

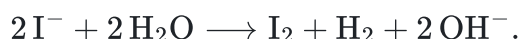


Das entstehende Gas ist Wasserstoff, H_2 ($[\text{H}][\text{H}]$). Hydroxidionen reichern sich in der Nähe der Kathode an und machen diesen Bereich alkalisch; unter üblichen Bedingungen bei Raumtemperatur liegt sein pH-Wert über 7.

An der Anode werden Iodidionen, I^- ($[\text{I}-]$), oxidiert:



Die entsprechende Gesamtreaktion der Elektrodenreaktionen lautet



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

Aufgabe 24: Zink und Salpetersäure

Unter bestimmten Konzentrations- und Temperaturbedingungen reagiert HNO_3 mit Zn , wobei die Reduktionsprodukte NO_2 und NO im Stoffmengenverhältnis 1 : 3 entstehen. Wie viele Mol HNO_3 werden von 1 mol Zn verbraucht?

- a) 2.2 ()
- b) 2.4 ()
- c) 2.6 ()
- d) 2.8 ()
- e) 3.0 ()
- f) 3.2 ()

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **24. d)** Salpetersäure, HNO_3 ($\text{O}=[\text{N}+][\text{O}-]\text{O}$), werden von 1 mol Zink verbraucht. Kreuzen Sie Antwort **d)** an.

Lösung

24. Zink wird von der Oxidationsstufe 0 zur Oxidationsstufe +2 oxidiert, sodass 1 mol Zink 2 mol Elektronen abgibt.

Stickstoff hat in Salpetersäure die Oxidationsstufe +5. Die Reduktionsprodukte sind:

- Stickstoffdioxid, NO_2 ($\text{O}=[\text{N}+][\text{O}-]$): Stickstoff hat die Oxidationsstufe +4, sodass pro Molekül **ein Elektron** benötigt wird. Dieser SMILES-Ausdruck stellt ein Radikal mithilfe einer möglichen Verteilung der Formalladungen dar.

- Stickstoffmonoxid, NO ([N]=O): Stickstoff hat die Oxidationsstufe +2, sodass pro Molekül **drei Elektronen** benötigt werden.

Pro Mol Zink mögen x mol NO₂ und $3x$ mol NO entstehen. Die Elektronenbilanz ergibt

$$x + 3(3x) = 2, \quad x = 0.20.$$

Somit beträgt die Stoffmenge der **reduzierten** Salpetersäure

$$n_{\text{reduziert}} = (0.20 + 0.60) \text{ mol} = 0.80 \text{ mol}.$$

Weitere 2 mol Salpetersäure liefern die Nitrationen, NO₃⁻ ([O-] [N+] (=O) [O-]), die zur Bildung von 1 mol Zink(II)-nitrat, Zn(NO₃)₂ ([Zn+2] · [O-] [N+] (=O) [O-] · [O-] [N+] (=O) [O-]), benötigt werden. Der SMILES-Ausdruck des Salzes gibt dessen ionische Zusammensetzung an.

Die ausgeglichene Gesamtreaktion lautet



wobei H₂O Wasser (o) ist.

Daher werden

$$n(\text{HNO}_3) = 2.00 + 0.80 = \boxed{2.8 \text{ mol}}$$

pro 1 mol Zink verbraucht, was **Antwort d)** bestätigt.

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

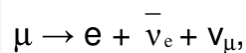
Aufgabe 25: Myon

ABSCHNITT B: PHYSIKALISCHE CHEMIE

AUFGABE 25 Myon

Das Myon (μ) ist ein subatomares Teilchen aus der Familie der Leptonen, das dieselbe Ladung und dasselbe magnetische Verhalten wie das Elektron aufweist, jedoch eine andere Masse besitzt und instabil ist, d. h., es zerfällt innerhalb von Mikrosekunden nach seiner Entstehung in andere Teilchen. Hier sollen Sie versuchen, die Masse des Myons mit zwei recht unterschiedlichen Ansätzen zu bestimmen.

a) Die häufigste spontane Zerfallsreaktion des Myons ist:



wobei $\bar{\nu}_e$ das Elektron-Antineutrino und ν_μ das Myon-Neutrino ist. In einem Experiment mit einem ruhenden Myon führten $\bar{\nu}_e + \nu_\mu$ eine Gesamtenergie von $2.000 \times 10^{-12} \text{ J}$ ab, während sich das Elektron mit einer kinetischen Energie von $1.4846 \times 10^{-11} \text{ J}$ bewegte. Bestimmen Sie die Masse des Myons.

b) In zahlreichen Experimenten wurde die Spektroskopie von Atomen untersucht, die anstelle eines Elektrons ein Myon eingefangen haben. Diese exotischen Atome entstehen in verschiedenen angeregten Zuständen. Der Übergang vom dritten angeregten Zustand zum ersten angeregten

Zustand eines Atoms, das aus einem ^1H -Kern und einem daran gebundenen Myon besteht, wurde bei einer Wellenlänge von 2.615 nm beobachtet. Bestimmen Sie die Masse des Myons.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- a) Aus der Energieerhaltung ergibt sich $m_\mu = 1.8835 \times 10^{-28} \text{ kg}$. Das angegebene Ereignis weist eine Unstimmigkeit hinsichtlich der Impulserhaltung auf: Der Impuls des Elektrons, $p_e c = 1.49 \times 10^{-11} \text{ J}$, übersteigt den Impuls, den die beiden Neutrinos tragen können, $c |\mathbf{p}_{\bar{\nu}_e} + \mathbf{p}_{\nu_\mu}| \leq 2.000 \times 10^{-12} \text{ J}$.
- b) $m_\mu = 1.884 \times 10^{-28} \text{ kg}$, unter Berücksichtigung der endlichen Masse des Protons.

Lösung

In der Aufgabe sind keine Zahlenwerte für physikalische Konstanten angegeben. Wir verwenden die Standardwerte

$$\begin{aligned} c &= 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \\ m_e &= 9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg}, \\ m_p &= 1.6726219 \times 10^{-27} \text{ kg}, \\ R_\infty &= 1.09737316 \times 10^7 \text{ m}^{-1}. \end{aligned}$$

a)

Der Zerfall lautet unter expliziter Angabe der Teilchenladungen

$$\mu^- \longrightarrow e^- + \bar{\nu}_e + \nu_\mu.$$

Da das ursprüngliche Myon ruht, ist seine Gesamtenergie gleich seiner Ruheenergie $m_\mu c^2$. Das beim Zerfall entstehende Elektron besitzt sowohl Ruheenergie als auch kinetische Energie. Daher gilt

$$m_\mu c^2 = m_e c^2 + K_e + E_{\bar{\nu}_e} + E_{\nu_\mu}.$$

Die angegebene Neutrinoenergie ist bereits die Gesamtenergie beider Neutrinos zusammen, sodass

$$m_\mu = m_e + \frac{K_e + E_{\text{Neutrinos}}}{c^2}.$$

Einsetzen ergibt

$$\begin{aligned} m_\mu &= 9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg} + \frac{1.4846 \times 10^{-11} + 2.000 \times 10^{-12}}{(2.99792458 \times 10^8)^2} \text{ kg} \\ &= \boxed{1.8835 \times 10^{-28} \text{ kg}}. \end{aligned}$$

Dies entspricht ungefähr $206.76 m_e$.

b)

Der $^1\text{H}^+$ -Kern ist ein Proton (Wasserstoff-1-Ion; SMILES [1H+]). Zusammen mit dem gebundenen negativen Myon bildet er myonischen Wasserstoff. Standard-SMILES können weder ein Myon noch dessen Orbitalzustand darstellen.

Beide Teilchen bewegen sich um ihren gemeinsamen Schwerpunkt, sodass die wasserstoffähnlichen Energieniveaus von der **reduzierten Masse**

$$m_r = \frac{m_\mu m_p}{m_\mu + m_p},$$

und nicht allein von m_μ abhängen. Für die Kernladungszahl $Z = 1$ gilt

$$E_n = -hcR_\infty \frac{m_r}{m_e} \frac{1}{n^2}.$$

Der Grundzustand hat $n = 1$; daher entspricht der dritte angeregte Zustand $n = 4$ und der erste angeregte Zustand $n = 2$. Für das emittierte Photon gilt

$$\frac{hc}{\lambda} = E_4 - E_2 = hcR_\infty \frac{m_r}{m_e} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right).$$

Da der Klammerausdruck gleich $3/16$ ist, gilt

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{3}{16} R_\infty \frac{m_r}{m_e}.$$

Somit ergibt sich

$$\begin{aligned} m_r &= \frac{16m_e}{3R_\infty \lambda} \\ &= \frac{16(9.1093837 \times 10^{-31})}{3(1.09737316 \times 10^7)(2.615 \times 10^{-9})} \text{ kg} \\ &= 1.6930185 \times 10^{-28} \text{ kg}. \end{aligned}$$

Auflösen der Beziehung für die reduzierte Masse nach der Myonmasse ergibt

$$\frac{1}{m_\mu} = \frac{1}{m_r} - \frac{1}{m_p}, \quad m_\mu = \frac{m_r m_p}{m_p - m_r}.$$

Folglich gilt

$$m_\mu = \frac{(1.6930185 \times 10^{-28})(1.6726219 \times 10^{-27})}{1.6726219 \times 10^{-27} - 1.6930185 \times 10^{-28}} = \boxed{1.884 \times 10^{-28} \text{ kg}}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 26: Spektrum von CO

AUFGABE 26 Spektrum von CO

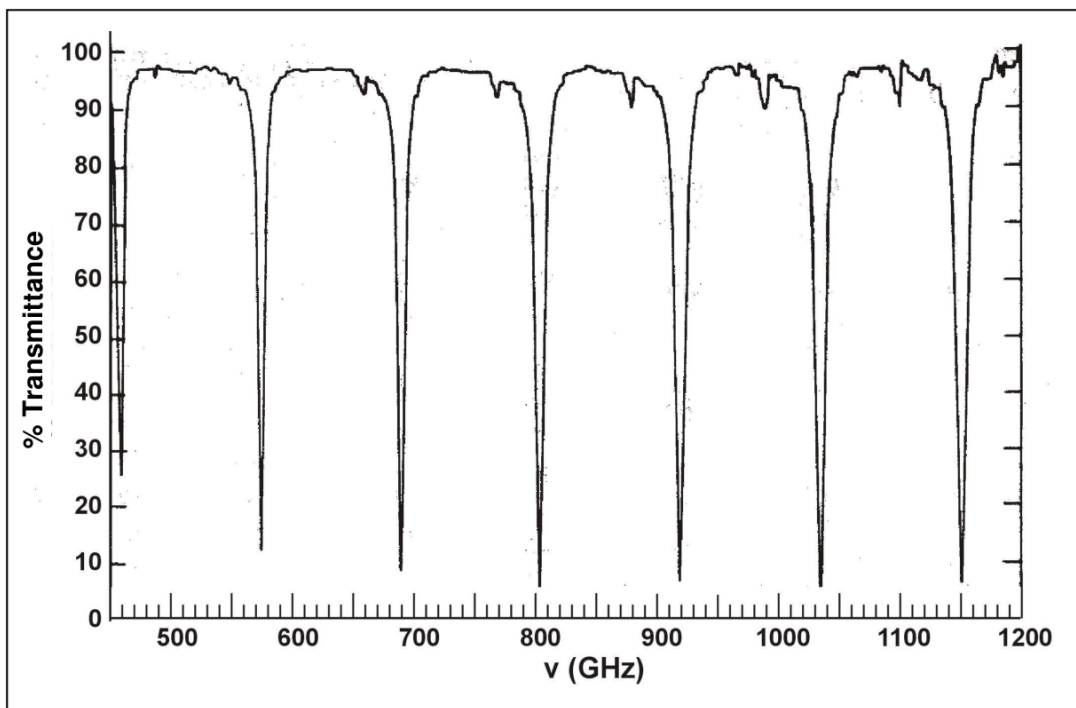
Die Rotationsenergieniveaus zweiatomiger Moleküle lassen sich gut durch die Formel $E_J = B J(J + 1)$ beschreiben, wobei J die Rotationsquantenzahl des Moleküls und B seine Rotationskonstante ist. Der Zusammenhang zwischen der Konstante B , der reduzierten Masse μ und der Bindungslänge R des Moleküls wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu R^2}.$$

Im Allgemeinen treten spektroskopische Übergänge bei Photonenenergien auf, die der Energiedifferenz zwischen den entsprechenden Zuständen eines Moleküls entsprechen ($h\nu = \Delta E$). Die beobachteten Rotationsübergänge erfolgen zwischen benachbarten Rotationsniveaus, daher gilt $\Delta E = E_{J+1} - E_J = 2B(J+1)$. Folglich erfüllen aufeinanderfolgende Rotationsübergänge, die im Spektrum erscheinen (wie etwa im hier gezeigten), die Gleichung $h(\Delta\nu) = 2B$.

Bestimmen Sie anhand des vorliegenden Spektrums die folgenden Größen für $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ mit den entsprechenden Einheiten:

- a) $\Delta\nu$
- b) B
- c) R



Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- a) $\Delta\nu \approx 115 \text{ GHz} = 1.15 \times 10^{11} \text{ Hz}$
- b) $B \approx 3.81 \times 10^{-23} \text{ J}$
- c) $R \approx 1.13 \times 10^{-10} \text{ m} = 113 \text{ pm}$

Lösung

Bei dem Molekül handelt es sich um Kohlenstoffmonoxid, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, mit der isotopenspezifischen SMILES-Schreibweise `[12C-]#[16O+]`.

a) Frequenzabstand, $\Delta\nu$

Die starken Absorptionslinien erscheinen als Minima des Transmissionsgrads. Im Spektrum liegen zwischen den Minima bei etwa 460 und 1150 GHz sechs aufeinanderfolgende Intervalle. Somit gilt:

$$\Delta\nu \approx \frac{1150 - 460}{6} \text{ GHz} = 115 \text{ GHz} = 1.15 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}.$$

b) Rotationskonstante, B

Für den Übergang $J \rightarrow J + 1$ gilt:

$$h\nu_J = B[(J+1)(J+2) - J(J+1)] = 2B(J+1).$$

Benachbarte Spektrallinien haben daher den Abstand

$$\Delta\nu = \nu_{J+1} - \nu_J = \frac{2B}{h}.$$

Mit dem Standardwert der Planck-Konstante $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ergibt sich:

$$B = \frac{h\Delta\nu}{2} = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s})(1.15 \times 10^{11} \text{ s}^{-1})}{2} \approx \boxed{3.81 \times 10^{-23} \text{ J}}.$$

Hier hat B gemäß der Definition in der Aufgabenstellung die Einheit einer Energie.

c) Bindungslänge, R

Werden die Isotopenmassen näherungsweise mit $12u$ und $16u$ angesetzt, ergibt sich für die reduzierte Masse

$$\mu = \frac{m_C m_O}{m_C + m_O} = \frac{12 \times 16}{12 + 16} u = 6.85714 u.$$

Mit dem üblichen Umrechnungsfaktor $u = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$ folgt:

$$\mu \approx 1.13866 \times 10^{-26} \text{ kg}.$$

Durch Umstellen des gegebenen Ausdrucks für B erhält man:

$$R = \sqrt{\frac{h^2}{8\pi^2 \mu B}} = \sqrt{\frac{(6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s})^2}{8\pi^2 (1.13866 \times 10^{-26} \text{ kg})(3.80999 \times 10^{-23} \text{ J})}}.$$

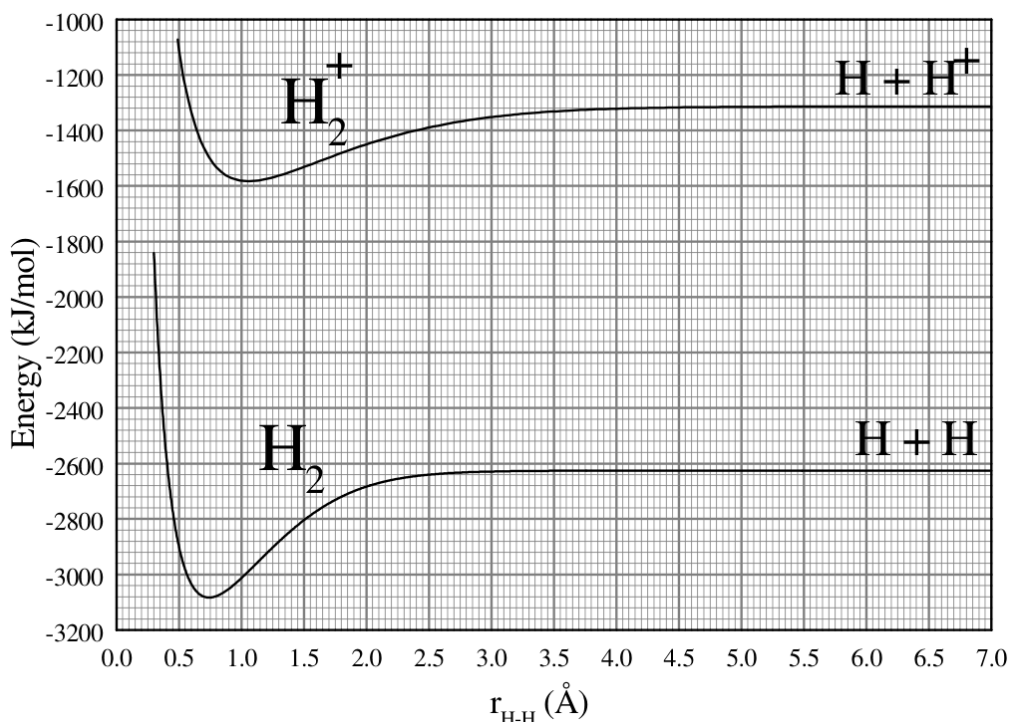
Damit ergibt sich:

$$\boxed{R \approx 1.13 \times 10^{-10} \text{ m} = 113 \text{ pm}}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 27: Wasserstoffmolekül

Geben Sie anhand der Informationen in diesem Diagramm numerische Antworten mit geeigneten Einheiten auf die folgenden Fragen:



1. Wie groß sind die Gleichgewichtsbindungslängen von H_2 und H_2^+ ?
2. Wie groß sind die Bindungsenergien von H_2 und H_2^+ ?
3. Wie groß ist die Ionisierungsenergie des H_2 -Moleküls?
4. Wie groß ist die Ionisierungsenergie des H -Atoms?
5. Wenn wir elektromagnetische Strahlung der Frequenz $3.9 \times 10^{15} \text{ Hz}$ verwenden, um H_2 zu ionisieren, welche Geschwindigkeit haben dann die herausgelösten Elektronen? (Vernachlässigen Sie die Schwingungsenergie des Moleküls.)

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

1. Molekularer Wasserstoff, H_2 ($[\text{H}][\text{H}]$): $r_e \approx 0.75 \text{ Å}$. Diwasserstoff-Kation, H_2^+ ($[\text{H}][\text{H}^+]$): $r_e \approx 1.05 \text{ Å}$.
2. $D_e(\text{H}_2) \approx 460 \text{ kJ mol}^{-1}$; $D_e(\text{H}_2^+) \approx 270 \text{ kJ mol}^{-1}$.
3. $I(\text{H}_2) \approx 1500 \text{ kJ mol}^{-1}$.
4. $I(\text{H}) \approx 1310 \text{ kJ mol}^{-1}$.
5. Geschwindigkeit der Elektronen: $v \approx 4.5 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$.

Lösung

Die im Folgenden verwendeten, näherungsweise abgelesenen Energiewerte sind:

Kurve	Minimale Energie / kJ mol^{-1}	Energie bei unendlichem Abstand / kJ mol^{-1}
H_2	-3080	-2620, entsprechend $\text{H} + \text{H}$
H_2^+	-1580	-1310, entsprechend $\text{H} + \text{H}^+$

Hier ist H ein Wasserstoffatom ($[\text{H}]$) und H^+ ein Proton ($[\text{H}^+]$). Die für H_2^+ angegebene SMILES-Zeichenfolge beschreibt die Konnektivität und die Ladung; sie stellt nicht dessen Einelektronenbindung dar, deren Bindungsordnung 1/2 beträgt.

1. Gleichgewichtsbindungsängen

Der Gleichgewichtsabstand entspricht der Lage des Minimums der jeweiligen Potentialenergiekurve: Eine Verkürzung oder Verlängerung der Bindung ausgehend von dieser Lage erhöht ihre Energie.

Das Ablesen der horizontalen Koordinaten der Minima ergibt

$$r_e(\text{H}_2) \approx 0.75 \text{ \AA}, \quad r_e(\text{H}_2^+) \approx 1.05 \text{ \AA}.$$

2. Bindungsenergien

Die Bindungsenergie ist die positive Energie, die erforderlich ist, um das Molekül in seiner Gleichgewichtslage in die an seiner Dissoziationsgrenze dargestellten Fragmente zu zerlegen.

Für molekularen Wasserstoff gilt

$$\text{H}_2 \longrightarrow \text{H} + \text{H},$$

$$D_e(\text{H}_2) = E(\text{H} + \text{H}) - E_{\min}(\text{H}_2) \approx -2620 - (-3080) = \boxed{460 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Für das Diwasserstoff-Kation gilt

$$\text{H}_2^+ \longrightarrow \text{H} + \text{H}^+,$$

$$D_e(\text{H}_2^+) = E(\text{H} + \text{H}^+) - E_{\min}(\text{H}_2^+) \approx -1310 - (-1580) = \boxed{270 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

3. Ionisierungsenergie des Wasserstoffmoleküls

Der Ionisierungsvorgang lautet



Betrachtet man das Molekül und das Molekülion in ihren jeweiligen Gleichgewichtsgeometrien und das entfernte Elektron in Ruhe im Unendlichen, so ist die Ionisierungsenergie die Differenz zwischen den beiden Kurvenminima:

$$I(\text{H}_2) = E_{\min}(\text{H}_2^+) - E_{\min}(\text{H}_2) \approx -1580 - (-3080) = \boxed{1500 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

4. Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms

Die Ionisierung des Atoms lautet

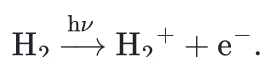


Die beiden Dissoziationsgrenzen unterscheiden sich genau durch diesen Vorgang: Ein Wasserstoffatom bleibt unverändert, während das andere ionisiert wird. Daher gilt

$$I(\text{H}) = E(\text{H} + \text{H}^+) - E(\text{H} + \text{H}) \approx -1310 - (-2620) = \boxed{1310 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

5. Geschwindigkeit der herausgelösten Elektronen

Die Photoionisierung erfolgt gemäß



Vernachlässigt man die Schwingungsenergie des Moleküls und die vernachlässigbar kleine kinetische Energie des Ionenrückstoßes, so ergibt sich aus der Energieerhaltung

$$h\nu = \frac{I(\text{H}_2)}{N_A} + \frac{1}{2}m_e v^2.$$

Mit den üblichen Konstanten

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \quad m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg},$$

beträgt die Photonenenergie

$$E_\gamma = (6.626 \times 10^{-34})(3.9 \times 10^{15}) = 2.584 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Die Ionisierungsenergie pro Molekül beträgt

$$E_{\text{ion}} = \frac{1500 \times 10^3}{6.022 \times 10^{23}} = 2.491 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Somit erhält das Elektron die kinetische Energie

$$K_e = E_\gamma - E_{\text{ion}} \approx 9.3 \times 10^{-20} \text{ J},$$

und seine Geschwindigkeit beträgt

$$v = \sqrt{\frac{2K_e}{m_e}} \approx \sqrt{\frac{2(9.3 \times 10^{-20})}{9.109 \times 10^{-31}}} = \boxed{4.5 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}}.$$

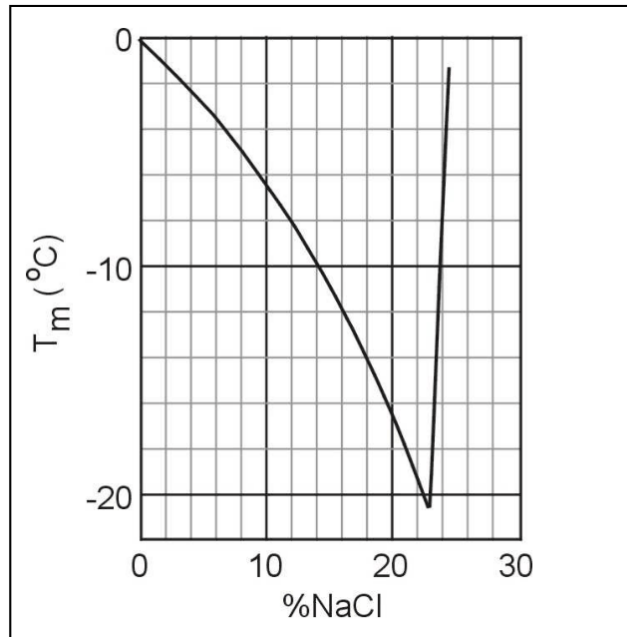
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen. Wo diese Lösung von der offiziellen Lösung abweicht, enthält die offizielle Lösung einen Fehler oder Druckfehler.

Aufgabe 28: Kryoskopie

Chemiker benötigen häufig ein Bad, um einen Prozess bei einer Temperatur unterhalb des Gefrierpunkts von Wasser (0°C) und deutlich oberhalb des Sublimationspunkts von CO_2 (-78°C) durchzuführen. In diesem Fall mischen sie Wassereis, das bei seinem Schmelzpunkt bereitgestellt wird, mit NaCl . Je nach den verwendeten Mengen können Temperaturen von bis zu -20°C erreicht werden.

Wir stellen ein Kältebad her, indem wir 1 kg Eis bei 0°C mit 150 g NaCl in einem wärmeisolierten Gefäß mischen. Kreisen Sie die Buchstaben Y oder N ein, um anzugeben, ob die folgenden Aussagen richtig (Y) oder falsch (N) sind.

- Der Mischvorgang läuft spontan ab. (Y) (N)
- Die Entropieänderung während des Mischvorgangs ist negativ. (Y) (N)
- Das folgende Diagramm zeigt den Gefrierpunkt wässriger Lösungen von NaCl in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung (in Massenprozent). Welchen Gefrierpunkt hat das Bad laut dem Diagramm?



d) Wäre der Gefrierpunkt höher, wenn anstelle von NaCl die gleiche Masse an MgCl_2 verwendet würde? (Y) (N)

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **a) Y.**
- **b) N.** Die Entropie des isolierten Systems nimmt zu.
- **c) Ungefähr $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$,** ausgehend von einer Gesamtzusammensetzung mit einem Massenanteil von 13.0% NaCl.
- **d) Y,** im Rahmen des üblichen idealen kryoskopischen Modells mit vollständiger Dissoziation.

Lösung

a) Wasser, H_2O (0), liegt anfangs als festes Eis bei seinem Schmelzpunkt vor. Gelöstes Salz senkt das chemische Potential des flüssigen Wassers, wodurch das Schmelzen unter Bildung der Salzlösung begünstigt wird. Das Lösen des Salzes und das Schmelzen des Eises laufen daher spontan ab.

Beim Schmelzen wird Energie aufgenommen. Da das Gefäß wärmeisoliert ist, stammt diese Energie aus dem Bad selbst, wodurch dessen Temperatur sinkt.

b) Für das gesamte isolierte System findet kein Entropietransport durch Wärmeaustausch mit der Umgebung statt. Folglich gilt

$$\Delta S_{\text{system}} = S_{\text{generated}} > 0$$

für diesen spontanen, irreversiblen Prozess.

Die mit dem Mischen und Schmelzen verbundenen Entropiezunahmen überwiegen die mit der Abkühlung verbundene Entropieabnahme. Somit ist die Aussage, dass die Entropieänderung negativ ist, **falsch**.

c) Legt man die angegebenen Mengen als Zusammensetzung der entstehenden Lösung zugrunde, so beträgt der Massenanteil des Salzes in Prozent

$$w(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{NaCl}) + m(\text{H}_2\text{O})} \times 100\% = \frac{150 \text{ g}}{150 \text{ g} + 1000 \text{ g}} \times 100\% = 13.0\%.$$

Bei 13.0% auf der horizontalen Achse liefert der abfallende Ast der Kurve ungefähr

$$T_f \approx -9^\circ\text{C}.$$

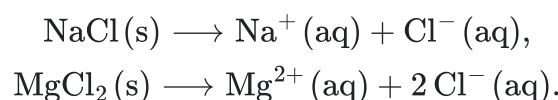
Dies ist der Gefrierpunkt, der der angegebenen **Gesamtzusammensetzung der Lösung** entspricht.

d) Die Gefrierpunktserniedrigung hängt von der Anzahl der gelösten Teilchen pro Masseneinheit des Lösungsmittels ab:

$$\Delta T_f = i K_f b,$$

wobei i der van-'t-Hoff-Faktor und b die Molalität bezogen auf die Formeleinheiten ist.

Die idealen Dissoziationsgleichungen lauten



Somit gilt $i = 2$ für Natriumchlorid und $i = 3$ für Magnesiumchlorid. Die gelösten Spezies sind das Natriumion (`[Na+]`), das Magnesiumion (`[Mg+2]`) und das Chloridion (`[Cl-]`); diese SMILES stellen ihre Hydrathüllen nicht dar.

Mit den üblichen Näherungswerten für die molaren Massen

$$M(\text{NaCl}) = 58.44 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{MgCl}_2) = 95.21 \text{ g mol}^{-1},$$

ergeben sich für die durch 150 g erzeugten Stoffmengen gelöster Teilchen

$$\begin{aligned}n_{\text{particles}}(\text{NaCl}) &= 2 \frac{150 \text{ g}}{58.44 \text{ g mol}^{-1}} = 5.13 \text{ mol}, \\ n_{\text{particles}}(\text{MgCl}_2) &= 3 \frac{150 \text{ g}}{95.21 \text{ g mol}^{-1}} = 4.73 \text{ mol}.\end{aligned}$$

Für gleiche Lösungsmittelmassen gilt

$$\frac{\Delta T_f(\text{MgCl}_2)}{\Delta T_f(\text{NaCl})} = \frac{4.73}{5.13} \approx 0.921.$$

Eine gleiche Masse Magnesiumchlorid liefert daher weniger gelöste Teilchen und eine geringere Gefrierpunktserniedrigung. Der Gefrierpunkt seiner Lösung ist **höher**, daher lautet die Antwort **Y**.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 29: Schwimmbecken

Ein sehr großes, mit Wasser einer Temperatur von 20 °C gefülltes Schwimmbecken wird 20 Minuten lang durch einen Widerstand mit einer Heizleistung von 500 W beheizt. Nehmen Sie an, dass das Wasser im Becken ausschließlich mit dem Widerstand in Kontakt steht, und bestimmen Sie:

- a) Die dem Wasser zugeführte Wärme.
- b) Ist die Entropieänderung des Widerstands positiv, negativ oder null?
- (i) $\Delta S_{\text{res}} > 0$ ()
- (ii) $\Delta S_{\text{res}} = 0$ ()
- (iii) $\Delta S_{\text{res}} < 0$ ()
- c) Ist die Entropieänderung des Wassers positiv, negativ oder null?
- i) $\Delta S_{\text{pool}} > 0$ ()
- (ii) $\Delta S_{\text{pool}} = 0$ ()
- (iii) $\Delta S_{\text{pool}} < 0$ ()
- d) Ist die Entropieänderung des Systems positiv, negativ oder null?
- (i) $\Delta S_{\text{total}} > 0$ ()
- (ii) $\Delta S_{\text{total}} = 0$ ()
- (iii) $\Delta S_{\text{total}} < 0$ ()
- e) Ist der Prozess reversibel? (Y) (N)

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **a)** $Q_{\text{water}} = 6.0 \times 10^5 \text{ J} = 6.0 \times 10^2 \text{ kJ}$.
- **b)** Wählen Sie **(ii)**: $\Delta S_{\text{res}} = 0$, unter der Annahme eines stationären Betriebs.
- **c)** Wählen Sie **(i)**: $\Delta S_{\text{pool}} > 0$.
- **d)** Wählen Sie **(i)**: $\Delta S_{\text{total}} > 0$.
- **e)** Wählen Sie **N**: Der Prozess ist irreversibel.

Lösung

a) Die zugeführte Wärme ist gleich der Heizleistung multipliziert mit der Betriebsdauer:

$$t = 20 \times 60 = 1200 \text{ s},$$

$$Q_{\text{water}} = Pt = (500 \text{ J s}^{-1})(1200 \text{ s}) = \boxed{6.0 \times 10^5 \text{ J}}.$$

b) Im hier zugrunde gelegten Modell eines stationären Betriebs wird dem Widerstand kontinuierlich elektrische Arbeit zugeführt, und er überträgt die daraus resultierende Energie als Wärme auf das Wasser. Seine Temperatur und sein thermodynamischer Zustand bleiben konstant. Da die Entropie eine Zustandsfunktion ist, gilt:

$$\Delta S_{\text{res}} = 0.$$

Dies bedeutet nicht, dass im Inneren des Widerstands keine Entropie erzeugt wird. Durch Joulesche Erwärmung wird Entropie erzeugt, die mit der Wärme kontinuierlich auf das Wasser übertragen wird; im Widerstand findet keine Nettoakkumulation statt.

c) Das Wasser nimmt Wärme auf, und seine Entropie steigt. Da das Becken sehr groß ist, ändert sich seine Temperatur nur vernachlässigbar wenig, sodass es näherungsweise als Wärmereservoir bei folgender Temperatur betrachtet werden kann:

$$T_{\text{pool}} = 20 + 273.15 = 293.15 \text{ K}.$$

Die Berechnung der Entropieänderung anhand eines reversiblen Wärmeübertragungswegs zwischen denselben Zuständen ergibt

$$\Delta S_{\text{pool}} \approx \frac{Q_{\text{water}}}{T_{\text{pool}}} = \frac{6.0 \times 10^5 \text{ J}}{293.15 \text{ K}} \approx 2.0 \times 10^3 \text{ J K}^{-1} > 0.$$

Somit gilt:

$$\Delta S_{\text{pool}} > 0.$$

Ein kleiner tatsächlicher Temperaturanstieg würde den Näherungswert ändern, nicht aber das positive Vorzeichen.

d) Betrachtet man das aus dem Widerstand und dem Becken bestehende System, so gilt:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{res}} + \Delta S_{\text{pool}} = 0 + \Delta S_{\text{pool}} > 0.$$

Daher gilt:

$$\Delta S_{\text{total}} > 0.$$

Elektrische Arbeit führt Energie zu, ohne Entropie zu übertragen. Die Zunahme der Gesamtentropie ergibt sich aus der irreversiblen Dissipation.

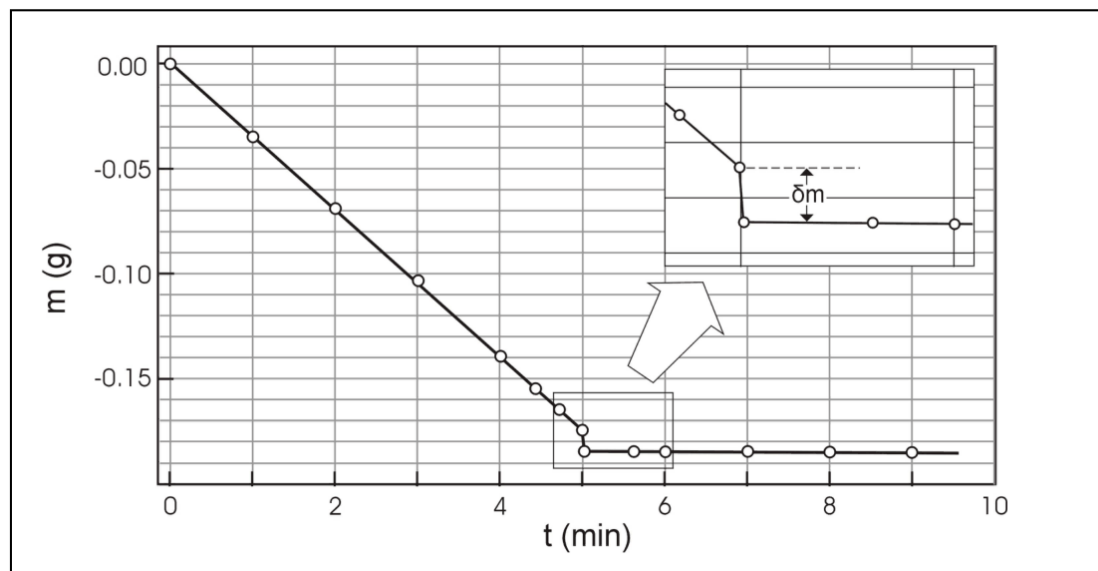
e) Ein reversibler Prozess erzeugt keine Entropie. Hier wird elektrische Energie durch Joulesche Erwärmung dissipiert, wodurch eine positive Gesamtentropieänderung entsteht. Daher ist der Prozess **irreversibel**, und **N** muss ausgewählt werden.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 30: Gasgeschwindigkeit

Das hier beschriebene Experiment bietet eine einfache Möglichkeit, die mittlere Geschwindigkeit u der Moleküle in der Gasphase einer flüchtigen Flüssigkeit zu bestimmen. Ein breites, flaches Gefäß (eine Petrischale), das zur Hälfte mit Ethanol gefüllt ist, wird zusammen mit dem

danebenliegenden Deckel auf eine elektronische Waage gestellt, und die Waage wird zum Zeitpunkt $t = 0$ auf null gestellt. Die Waagenanzeigen werden wie im Diagramm dargestellt aufgezeichnet.



Bei $t = 5$ min wird der Deckel auf die Schale gelegt. Die Flüssigkeit verdunstet nun nicht mehr, aber die eingeschlossenen Moleküle drücken gegen den Deckel, wodurch die Waagenanzeige um δm verringert wird. Die auf den Deckel ausgeübte Kraft beträgt daher $f = \delta m g$. Diese Kraft ist auch gleich der zeitlichen Änderungsrate des Impulses der verdunstenden Moleküle, d. h. $f = \frac{1}{2} u \frac{dm}{dt}$. Bestimmen Sie anhand der angegebenen Daten die mittlere Geschwindigkeit der Ethanolmoleküle bei 290 K. Nehmen Sie $g = 9.8 \text{ m s}^{-2}$ an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **30.** Die mittlere Molekülgeschwindigkeit von Ethanol bei 290 K beträgt ungefähr

$$u = 3.4 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}.$$

Lösung

30. Ethanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, hat den SMILES-Code cco.

Die Steigung des geradlinigen Abschnitts im Diagramm vor dem Auflegen des Deckels liefert die Verdunstungsrate. Die Waagenanzeige fällt innerhalb von 5.0 min von 0.000 g auf ungefähr -0.175 g . Für den positiven Betrag der Massenverlustrate ergibt sich:

$$\dot{m}_{\text{evap}} = \frac{0.175 \text{ g}}{5.0 \text{ min}} = 0.035 \text{ g min}^{-1} = \frac{0.035 \times 10^{-3}}{60} \text{ kg s}^{-1} = 5.83 \times 10^{-7} \text{ kg s}^{-1}.$$

Beim Schließen des Deckels fällt die Anzeige von ungefähr -0.175 g auf -0.185 g . Somit gilt:

$$\delta m = (-0.175) - (-0.185) = 0.010 \text{ g} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ kg}.$$

Mit der in der Aufgabe angegebenen Beziehung für die Kraft ergibt sich:

$$f = \delta m g = (1.0 \times 10^{-5} \text{ kg})(9.8 \text{ m s}^{-2}) = 9.8 \times 10^{-5} \text{ N}.$$

Durch Gleichsetzen mit der angegebenen Impulsübertragungsrate erhält man:

$$\delta m g = \frac{1}{2} u \dot{m}_{\text{evap}},$$

also

$$u = \frac{2\delta m g}{\dot{m}_{\text{evap}}} = \frac{2(9.8 \times 10^{-5} \text{ N})}{5.83 \times 10^{-7} \text{ kg s}^{-1}} = 3.36 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}.$$

Mit einer den grafischen Daten angemessenen Genauigkeit beträgt die mittlere Molekülgeschwindigkeit bei 290 K

$$u \approx 3.4 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 31: Identifizierung eines Esters

ABSCHNITT C: Organische Chemie

AUFGABE 31 Identifizierung eines Esters

2.81 g eines optisch aktiven Diesters **A**, der nur C, H und O enthält, wurden mit 30.00 cm³ einer 1.00 M NaOH-Lösung verseift. Nach der Verseifung wurden 6.00 cm³ einer 1.00 M HCl-Lösung benötigt, um ausschließlich das nicht verbrauchte NaOH in der Lösung zu titrieren. Die Verseifungsprodukte waren eine optisch inaktive Dicarbonsäure **B**, MeOH und ein optisch aktiver Alkohol **C**. Alkohol **C** reagierte mit I₂/NaOH unter Bildung eines gelben Niederschlags und von C₆H₅COONa. Die Dicarbonsäure **B** reagierte mit Br₂ in CCl₄ zu einem einzigen, optisch inaktiven Produkt (Verbindung **D**). Die Ozonolyse von **B** ergab nur ein Produkt.

- Bestimmen Sie die Molekülmasse der Verbindung **A**.
- Geben Sie die Strukturformeln von **A**, **B** und **C** ohne stereochemische Angaben an.
- Geben Sie die möglichen stereochemischen Formeln (mit ausgefüllten und gestrichelten Keilbindungen) für **C** an.
- Geben Sie die stereochemische Formel von **D** als Fischer-Projektion an.
- Geben Sie die stereochemische Formel von **B** an.

Der Diester **A** reagierte ebenfalls mit Br₂ in CCl₄ und wurde dabei in ein Gemisch zweier Verbindungen (**E**, **F**) umgewandelt, die beide optisch aktiv sind.

- Geben Sie alle möglichen stereochemischen Formeln für **E** und **F** als Fischer-Projektionen an. Kennzeichnen Sie in allen Formeln sämtliche stereogenen Zentren als *R* oder *S*.

Wenn wir für die Verseifung der Verbindung **A** Na¹⁸OH verwenden, würde das Sauerstoffisotop dann in eines oder beide der Produkte **B** und **C** eingebaut werden?

- Kreuzen Sie die richtige Antwort an:

i) Nur **B** ()

ii) Nur **C** ()

iii) Sowohl **B** als auch **C** ()

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **a)** $M_r(\mathbf{A}) = 234$, entsprechend einer molaren Masse von 234 g mol^{-1} .
- **b)** Strukturen ohne stereochemische Angaben:
 - **A:** Methyl(1-phenylethyl)but-2-endioat, COC(=O)C=CC(=O)OC(C)c1ccccc1.
 - **B:** But-2-endisäure, O=C(O)C=CC(=O)O.
 - **C:** 1-Phenylethanol, CC(O)c1ccccc1.
- **c)** Die Möglichkeiten sind **(R)-1-Phenylethanol**, C[C@H](O)c1ccccc1, und **(S)-1-Phenylethanol**, C[C@@H](O)c1ccccc1. Ihre Darstellungen mit ausgefüllten und gestrichelten Keilbindungen werden weiter unten beschrieben.
- **d)** **D** ist **meso-(2R,3S)-2,3-Dibrombutandisäure**, O=C(O)[C@H](Br)[C@@H](Br)C(=O)O. In ihrer Fischer-Projektion befinden sich beide Bromatome auf derselben Seite.
- **e)** **B** ist **Fumarsäure, (E)-But-2-endisäure**, O=C(O)/C=C/C(=O)O: Die Carboxylgruppen stehen trans zueinander.
- **f)** Wenn man die Butandioatkette vom Methylesterende aus nummeriert und das ursprüngliche Stereozentrum des Alkohols mit 1' bezeichnet, ergeben sich die vier möglichen Konfigurationen
 $(2R, 3S, 1'R), (2S, 3R, 1'R), (2R, 3S, 1'S), (2S, 3R, 1'S)$.
Für jede der beiden festgelegten Konfigurationen an 1' sind die beiden zugehörigen Produkte Diastereomere. Ihre vollständigen Namen, SMILES und Anordnungen in der Fischer-Projektion sind weiter unten angegeben.
- **g)** i) Nur B.

Lösung

a) Molekülmasse von A

Die Rücktitration bestimmt das verbleibende Natriumhydroxid:



Dabei ist Natriumhydroxid $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, Chlorwasserstoff Cl, Natriumchlorid $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ und Wasser O.

Die anfängliche und die verbleibende Stoffmenge der Base betragen

$$\begin{aligned}n_{\text{initial}}(\text{NaOH}) &= (30.00 \times 10^{-3} \text{ L})(1.00 \text{ mol L}^{-1}) = 0.0300 \text{ mol}, \\n_{\text{remaining}}(\text{NaOH}) &= (6.00 \times 10^{-3} \text{ L})(1.00 \text{ mol L}^{-1}) = 0.00600 \text{ mol}.\end{aligned}$$

Somit gilt

$$n_{\text{consumed}}(\text{NaOH}) = 0.0240 \text{ mol.}$$

Jedes Molekül eines Diesters verbraucht zwei Äquivalente Hydroxid:

$$n(\mathbf{A}) = \frac{0.0240}{2} = 0.0120 \text{ mol.}$$

Daher gilt

$$M(\mathbf{A}) = \frac{2.81 \text{ g}}{0.0120 \text{ mol}} = 234 \text{ g mol}^{-1}.$$

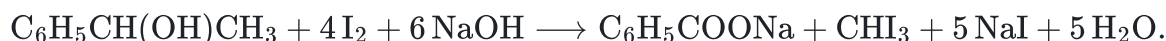
b) Konstitutionsformeln von A, B und C

Der gelbe Niederschlag ist **Iodoform**, $\text{IC}(\text{I})\text{I}$. Ein optisch aktiver Alkohol, der die Iodoformreaktion eingeht, enthält die Einheit $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}$. Die Bildung von **Natriumbenzoat**, $[\text{Na}^+]$. $[\text{O}^-]\text{C}(=\text{O})\text{c1ccccc1}$, weist den anderen Substituenten als Phenylgruppe aus.

Folglich ist **C 1-Phenylethanol**:



Die ausgeglichene Gleichung seiner Iodoformreaktion lautet



Iod hat den SMILES II ; Natriumiodid hat den SMILES $[\text{Na}^+].[\text{I}^-]$.

Der andere Alkohol ist **Methanol**, CO . Bei der Bildung des Diesters aus der Dicarbonsäure und den beiden Alkoholen werden zwei Wassermoleküle abgespalten, sodass gilt

$$M(\mathbf{A}) = M(\mathbf{B}) + M(\text{CH}_3\text{OH}) + M(\mathbf{C}) - 2M(\text{H}_2\text{O}).$$

Mit den nominalen Formelmassen ergibt sich

$$M(\mathbf{B}) \approx 234 + 2(18) - 32 - 122 = 116 \text{ g mol}^{-1}.$$

Eine Dicarbonsäure dieser Masse, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, hat die Summenformel $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. Ihr Doppelbindungsäquivalent beträgt

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 - 4}{2} = 3.$$

Zwei Einheiten entfallen auf die Carbonylgruppen der Carboxylgruppen; die dritte entspricht der Alken-Doppelbindung, die mit Brom reagiert. Dass bei der Ozonolyse nur ein organisches Produkt erhalten wird, zeigt, dass die beiden Alkenhälften gleichwertig sind:



Beispielsweise liefert eine übliche reduktive Ozonolyse zwei Moleküle **Glyoxylsäure (2-Oxoessigsäure)**, $\text{O}=\text{CC}(=\text{O})\text{O}$:



In dieser ausgeglichenen Gleichung wird Dimethylsulfid als Reagenz für die reduktive Aufarbeitung verwendet. Ozon ist $[\text{O}^-][\text{O}^+]=\text{O}$, Dimethylsulfid ist CSC und Dimethylsulfoxid ist $\text{CS}(\text{C})=\text{O}$. Die Aufarbeitung selbst ist in der Aufgabenstellung nicht angegeben.

Die Kombination von **B**, Methanol und **C** ergibt



Die Summenformel lautet $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$, in Übereinstimmung mit der gemessenen molaren Masse:

$$13(12) + 14(1) + 4(16) = 234.$$

Die ausgeglichene Verseifungsgleichung lautet



Das tatsächlich im alkalischen Medium entstehende Produkt ist **Dinatriumbut-2-endioat**, $[\text{Na}^+]$.

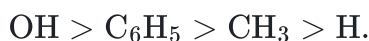
$[\text{Na}^+]$. $[\text{O}^-]\text{C}(=\text{O})\text{C}=\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$. Die Dicarbonsäure **B** wird durch anschließendes Ansäuern erhalten:



Dieses Ansäuern ist ein separater Schritt neben der angegebenen Rücktitration, bei der ausschließlich nicht verbrauchtes Hydroxid bestimmt wird.

c) Mögliche stereochemische Formeln von C

Das Kohlenstoffatom, das die Hydroxygruppe trägt, ist mit vier verschiedenen Gruppen verbunden. Seine CIP-Prioritäten lauten



Somit kann **C** entweder die *R*- oder die *S*-Konfiguration besitzen; die vorliegenden Angaben erlauben keine Entscheidung zwischen ihnen.

Für eine eindeutige Zeichnung mit ausgefüllten und gestrichelten Keilbindungen platzieren Sie das stereogene Kohlenstoffatom in der Mitte, die Phenylgruppe oben links und die Methylgruppe oben rechts, beide über gewöhnliche Bindungen in der Zeichenebene verbunden:

- **(R)-1-Phenylethanol:** Platzieren Sie OH unten links an einem **ausgefüllten, zum Betrachter gerichteten Keil** und H unten rechts an einem **gestrichelten, vom Betrachter weg gerichteten Keil**.
- **(S)-1-Phenylethanol:** Behalten Sie diese Positionen bei, vertauschen Sie jedoch die Keilarten: OH ist gestrichelt vom Betrachter weg gerichtet und H ausgefüllt zum Betrachter hin.

Dies sind die beiden Enantiomere, deren stereochemische SMILES unter „Antworten“ aufgeführt sind.

d) Fischer-Projektion von D

Bei der Bromierung werden zwei Bromatome an die Doppelbindung addiert:



Brom ist BrBr ; das Lösungsmittel Tetrachlormethan ist $\text{ClC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.

Die Addition erfolgt **anti**. Das einzige optisch inaktive Stereoisomer ist daher **meso-2,3-Dibrombutandisäure**.

Die Fischer-Projektion lässt sich wie folgt beschreiben:

- Ordnen Sie die Kette aus vier Kohlenstoffatomen senkrecht an, mit COOH sowohl oben als auch unten.
- Platzieren Sie an jedem der beiden stereogenen Kohlenstoffatome Br **links** und H **rechts**.
- Waagerechte Bindungen zeigen zum Betrachter hin; senkrechte Bindungen zeigen von ihm weg.

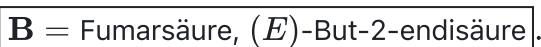
Bei Nummerierung von oben ergibt sich **C2 R** und **C3 S**. An beiden Zentren lauten die Prioritäten

Br > benachbartes bromtragendes Kohlenstoffatom > Carboxylkohlenstoffatom > H.

Die innere Symmetrie macht dieses Molekül trotz seiner beiden stereogenen Zentren achiral.

e) Stereochemische Formel von B

Die anti-Addition an das **trans**-Alken liefert das in Teil (d) ermittelte meso-Dibromid. Daher gilt

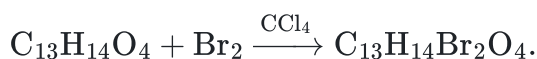


Zeichnen Sie die Doppelbindung waagrecht. Platzieren Sie COOH oberhalb des linken und unterhalb des rechten Alken-Kohlenstoffatoms; setzen Sie die beiden Wasserstoffatome an die verbleibenden Positionen.

Somit liegen die beiden Carboxylgruppen auf entgegengesetzten Seiten der Doppelbindung. Der stereochemische SMILES lautet O=C(O)/C=C/C(=O)O.

f) Alle möglichen stereochemischen Formeln von E und F

Bei der Verseifung bleibt die Konfiguration der Doppelbindung erhalten, sodass **A** ein gemischter Ester der Fumarsäure ist. Die ausgeglichene Summenformelgleichung seiner Bromierung lautet

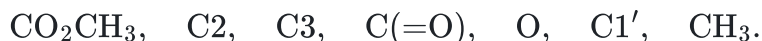


Durch die anti-Addition entstehen an den beiden neuen stereogenen Zentren die Konfigurationen (2*R*, 3*S*) oder (2*S*, 3*R*). Das bereits vorhandene Stereozentrum der 1-Phenylethylgruppe behält seine Konfiguration bei.

Nummerieren Sie die Butandioatkette vom **Methylesterende** aus und bezeichnen Sie das ursprüngliche Stereozentrum des Alkohols als **C1'**. Die nachstehenden Produktbezeichnungen sind willkürlich gewählt.

Produkt	Vollständiger Name	Stereochemischer SMILES
E_R	Methyl-[(1 <i>R</i>)-1-phenylethyl]-(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-2,3-dibrombutandioat	<chem>COC(=O)[C@H](Br)[C@@H](Br)C(=O)O[C@H](C)c1ccccc1</chem>
F_R	Methyl-[(1 <i>R</i>)-1-phenylethyl]-(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i>)-2,3-dibrombutandioat	<chem>COC(=O)[C@H](Br)[C@H](Br)C(=O)O[C@H](C)c1ccccc1</chem>
E_S	Methyl-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]-(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-2,3-dibrombutandioat	<chem>COC(=O)[C@@H](Br)[C@@H](Br)C(=O)O[C@@H](C)c1ccccc1</chem>
F_S	Methyl-[(1 <i>S</i>)-1-phenylethyl]-(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i>)-2,3-dibrombutandioat	<chem>COC(=O)[C@H](Br)[C@H](Br)C(=O)O[C@@H](C)c1ccccc1</chem>

Verwenden Sie für alle vier **Fischer-Projektionen** die folgende zusammenhängende senkrechte Abfolge von oben nach unten:



Dabei bezeichnet Ph die Phenylgruppe, C₆H₅. Ergänzen Sie die waagerechten Bindungen gemäß dieser Tabelle; jeder Eintrag gibt **links / rechts** an, gefolgt von der Konfiguration des Zentrums.

Produkt	An C2	An C3	An C1'
E_R	Br/H, <i>R</i>	Br/H, <i>S</i>	Ph/H, <i>R</i>
F_R	H/Br, <i>S</i>	H/Br, <i>R</i>	Ph/H, <i>R</i>
E_S	Br/H, <i>R</i>	Br/H, <i>S</i>	H/Ph, <i>S</i>

Produkt	An C2	An C3	An C1'
F_S	H/Br, S	H/Br, R	H/Ph, S

Wie üblich zeigen waagerechte Bindungen in der Fischer-Projektion zum Betrachter hin und senkrechte Bindungen von ihm weg.

Für ein Enantiomer von **A** mit $1'R$ sind die Produkte E_R und F_R ; für $1'S$ sind es E_S und F_S . Jedes Paar besteht aus Diastereomeren. Zwischen den beiden Paaren bilden E_R/F_S und F_R/E_S jeweils Enantiomerenpaare.

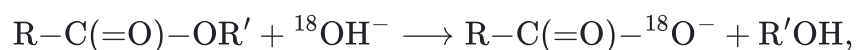
g) Einbau von Sauerstoff-18

Die richtige Wahl ist

i) Nur B.

Die Verseifung verläuft über eine nucleophile Acylsubstitution. Hydroxid greift das Carbonylkohlenstoffatom des Esters an; beim Zerfall des tetraedrischen Zwischenprodukts wird die Bindung zwischen dem Acylkohlenstoffatom und dem ursprünglichen Alkoxysauerstoffatom gespalten. Dieses ursprüngliche Sauerstoffatom verbleibt beim Alkohol.

Für jede der beiden Estergruppen ergibt sich folgende Isotopenbilanz:



wobei R und R' die entsprechenden organischen Gruppen bezeichnen.

Somit führt mit Sauerstoff-18 markiertes Natriumhydroxid, $[Na^+] \cdot [{}^{18}OH^-]$, Sauerstoff-18 in die Carboxylatgruppen von **B** ein. Eine Darstellung von **Dinatriumfumarat, das in jeder Carboxylatgruppe einmal markiert ist**, lautet

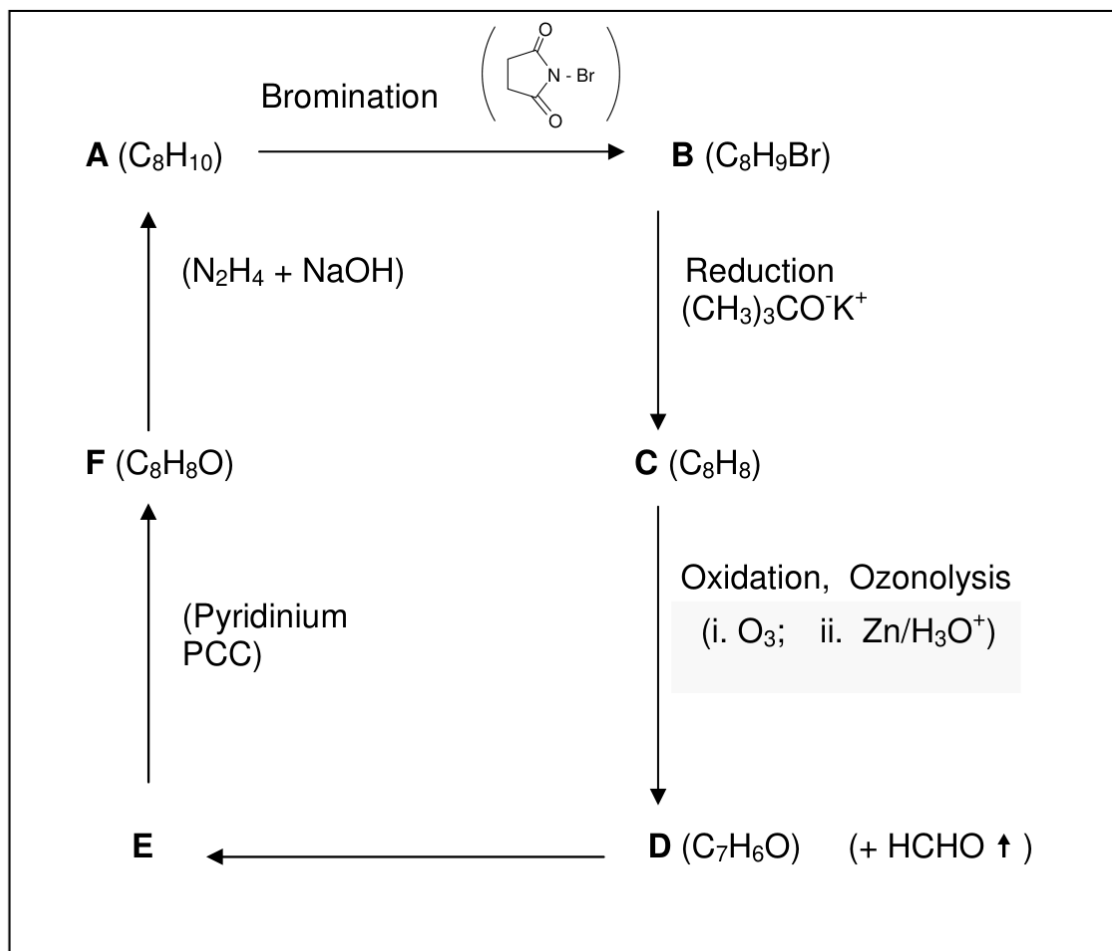


Beim Ansäuern bleiben die Markierungen in **B** erhalten. Alkohol **C** behält sein ursprüngliches Estersauerstoffatom und nimmt über diesen Mechanismus das Isotop nicht auf.

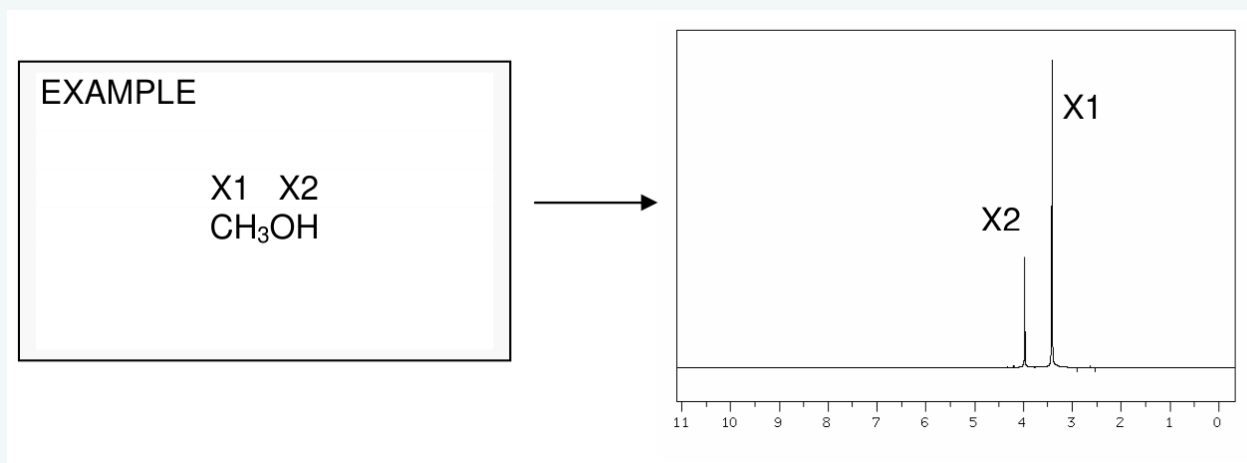
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen. Wo diese Lösung von der offiziellen Lösung abweicht, enthält die offizielle Lösung einen Fehler oder Druckfehler.

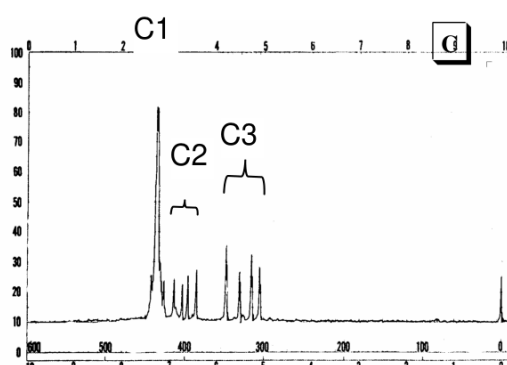
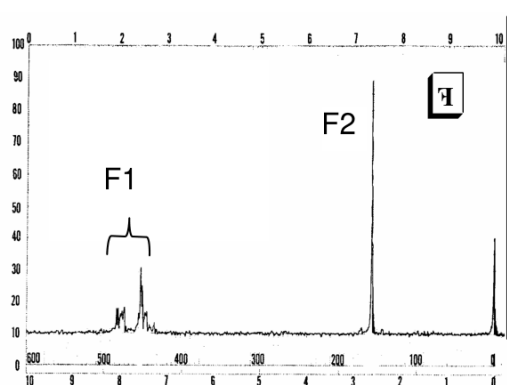
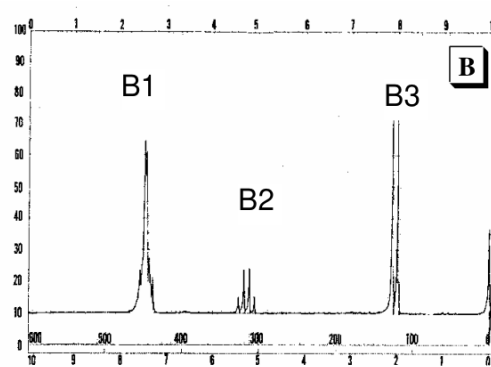
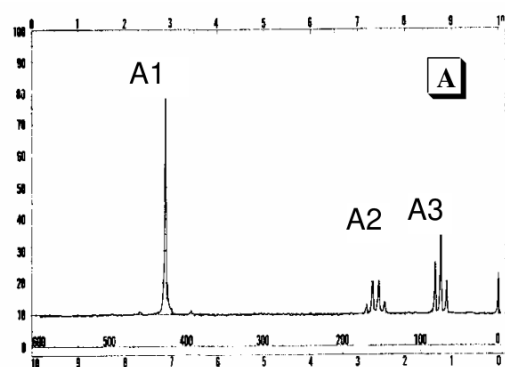
Aufgabe 32: NMR-Rätsel

Eine organische Verbindung **A** (C_8H_{10}) durchläuft die folgende Reaktionsfolge:

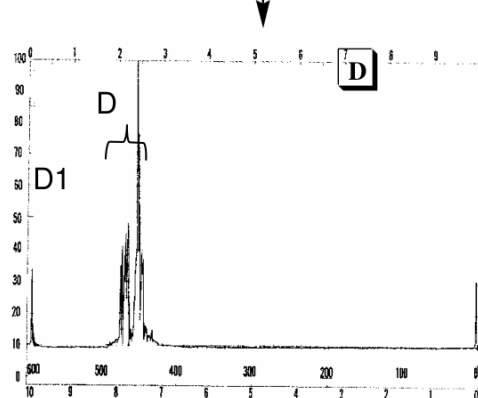
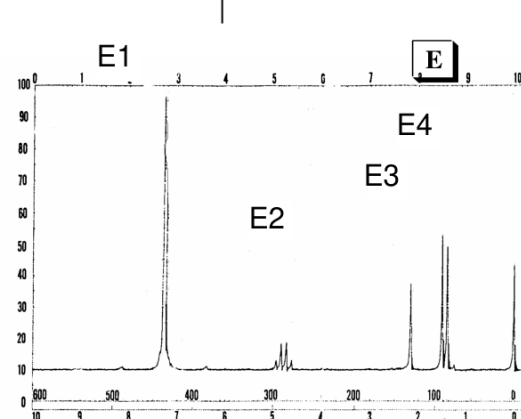


Zeichnen Sie anhand der angegebenen ^1H -NMR-Spektren die Strukturen der Verbindungen **A**, **B**, **C**, **D**, **E** und **F** und ordnen Sie die Gruppen der Wasserstoffatome jeder Verbindung den entsprechenden ^1H -NMR-Signalen zu, wie im Beispiel gezeigt.





Integration 5 : 1 : 2



Allgemeine Anmerkungen: Die NMR-Spektren wurden in CDCl_3 an einem 60-MHz-Spektrometer von Perkin Elmer aufgenommen. Unter normalen Bedingungen (Einwirkung von Luft, Licht und Wasserdampf) können in CDCl_3 -Lösungen saure Verunreinigungen entstehen, die einen schnellen Austausch bestimmter Protonen katalysieren.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Die vorliegende Aufgabe enthält weder nummerierte Teilaufgaben noch Angaben zur Punkteverteilung. Die Bezeichnungen der Verbindungen werden im Folgenden beibehalten.

- **A — Ethylbenzol**, $C_6H_5CH_2CH_3$, SMILES CCc1ccccc1. **A1**: fünf aromatische H; **A2**: benzyllische CH_2 -Gruppe, 2 H; **A3**: endständige CH_3 -Gruppe, 3 H.
- **B — (1-Bromethyl)benzol**, $C_6H_5CH(Br)CH_3$, als Racemat zu erwarten. SMILES der Enantiomere: C[C@H](Br)c1ccccc1 und C[C@@H](Br)c1ccccc1. **B1**: fünf aromatische H; **B2**: $CHBr$, 1 H; **B3**: CH_3 , 3 H.
- **C — Styrol (Ethenylbenzol)**, $C_6H_5CH=CH_2$, SMILES C=Cc1ccccc1. **C1**: fünf aromatische H; **C2**: dem Ring benachbarte vinyllische CH -Gruppe, 1 H; **C3**: die beiden nicht äquivalenten endständigen vinyllischen H, insgesamt 2 H.
- **D — Benzaldehyd**, C_6H_5CHO , SMILES O=Cc1ccccc1. **D1**: Aldehyd-H, 1 H; **D2** (die im Scan mit „D“ beschriftete Klammer im aromatischen Bereich): fünf aromatische H.
- **E — 1-Phenylethanol**, $C_6H_5CH(OH)CH_3$, Summenformel $C_8H_{10}O$, als Racemat zu erwarten. SMILES der Enantiomere: C[C@H](O)c1ccccc1 und C[C@@H](O)c1ccccc1. **E1**: fünf aromatische H; **E2**: $CH(OH)$, 1 H; **E3**: Hydroxyl-H, 1 H; **E4**: CH_3 , 3 H.
- **F — Acetophenon (1-Phenylethan-1-on)**, $C_6H_5COCH_3$, SMILES CC(=O)c1ccccc1. **F1**: fünf aromatische H; **F2**: der Carbonylgruppe benachbarte CH_3 -Gruppe, 3 H.

Lösung

Die folgenden chemischen Verschiebungen sind ungefähre, aus den vorliegenden Spektren abgelesene Werte in ppm. Jeder aromatische Signalbereich mit fünf Protonen umfasst die ortho-, meta- und para-Protonen eines monosubstituierten Benzolrings; die Zuordnung einer gemeinsamen Bezeichnung bedeutet nicht, dass alle fünf chemisch äquivalent sind.

A — Identifizierung des Ausgangskohlenwasserstoffs

Für C_8H_{10} beträgt der Ungesättigtheitsgrad

$$DBE = \frac{2(8) + 2 - 10}{2} = 4.$$

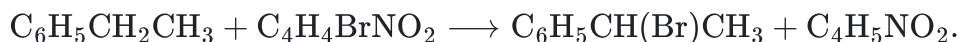
Dies ist mit einem Benzolring vereinbar. Das Spektrum zeigt, dass die verbleibenden beiden Kohlenstoffatome eine Ethylgruppe bilden:

Bezeichnung	Ungefähre δ / ppm	Zuordnung	Multiplizität
A1	7.2	Fünf aromatische H	Aromatischer Signalbereich
A2	2.6	Benzyllische CH_2 -Gruppe, 2 H	Quartett
A3	1.3	Endständige CH_3 -Gruppe, 3 H	Triplett

Das Signal der Methylenprotonen wird durch drei benachbarte Methylprotonen aufgespalten, während das Signal der Methylprotonen durch zwei Methylenprotonen aufgespalten wird. Somit **ist A Ethylbenzol**.

B — Benzyliche Bromierung

Das dargestellte Reagenz ist **N-Bromsuccinimid**, SMILES O=C1CCC(=O)N1Br. Es ersetzt ein benzyliches Wasserstoffatom durch Brom, wobei **(1-Bromethyl)benzol** entsteht. Die ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet



Das andere Produkt ist **Succinimid**, SMILES O=C1CCC(=O)N1.

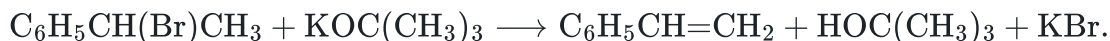
Bezeichnung	Ungefähre δ / ppm	Zuordnung	Multiplizität
B1	7.2–7.6	Fünf aromatische H	Multiplett
B2	5.2	CHBr, 1 H	Quartett
B3	2.0	CH ₃ , 3 H	Dublett

Der Ersatz eines benzylichen H durch elektronegatives Brom verschiebt das Signal des verbleibenden Methin-H deutlich zu tieferem Feld. Das Methinsignal wird durch drei Methyl-H aufgespalten, das Signal der Methylgruppe durch ein Methin-H.

Es entsteht ein stereogenes Zentrum. Unter achiralen Bedingungen der radikalischen Bromierung ist ein racemisches Produkt zu erwarten; die beiden Enantiomere weisen im angegebenen achiralen Lösungsmittel identische Spektren auf.

C — Eliminierung unter Bildung von Styrol

Kalium-tert-butanolat, SMILES CC(C)(C)[O-].[K+], entfernt ein Wasserstoffatom aus der Methylgruppe, während Bromid das benachbarte Kohlenstoffatom verlässt. Dies ist eine E2-Dehydrobromierung:



Die Nebenprodukte sind **tert-Butanol**, SMILES CC(C)(C)O, und **Kaliumbromid**, SMILES [K+].[Br-].

Der im Schema mit „Reduktion“ beschriftete Pfeil stellt daher eine **Eliminierung** dar. Das Produkt ist **Styrol**.

Bezeichnung	Ungefähre δ / ppm	Zuordnung	Multiplizität
C1	7.2–7.5	Fünf aromatische H	Multiplett
C2	6.7	Dem Ring benachbarte vinyliche CH-Gruppe, 1 H	Näherungsweise ein Dublett von Dubletts
C3	5.2 und 5.7	Endständige CH ₂ -Gruppe, jeweils 1 H bei jeder Verschiebung	Zwei näherungsweise als Dublett von Dubletts erscheinende Signalmuster

Dies ergibt das angegebene Integrationsverhältnis:

$$\boxed{\text{C1} : \text{C2} : \text{C3} = 5 : 1 : 2}.$$

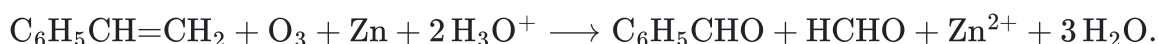
Die beiden endständigen Alkenwasserstoffatome sind nicht äquivalent: Das eine steht cis und das andere trans zu dem vinylichen Wasserstoffatom am ringbenachbarten Kohlenstoffatom. Sie weisen daher unterschiedliche chemische Verschiebungen und unterschiedliche vicinale Kopplungskonstanten auf. C2 koppelt mit beiden einzeln.

D — Reduktive Ozonolyse

Die Spaltung der Doppelbindung in der Seitenkette liefert aus jedem Alkenkohlenstoffatom eine Carbonylverbindung:

- Das dem Ring benachbarte Kohlenstoffatom liefert **Benzaldehyd, D**.
- Das endständige Kohlenstoffatom liefert **Methanal (Formaldehyd)**, SMILES C=O.

Eine ausgeglichene Nettogleichung unter Einbeziehung der Aufarbeitung mit Zink im sauren Milieu lautet



Bei der reduktiven Aufarbeitung bleiben die Aldehydprodukte erhalten.

Bezeichnung	Ungefähre δ / ppm	Zuordnung	Multiplizität
D1	10	Aldehydische CHO-Gruppe, 1 H	Näherungsweise ein Singulett
D2, als „D“ gedruckt	7.4–8.0	Fünf aromatische H	Multipletts

Die charakteristische Aldehydresonanz und die Formel $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ identifizieren **D als Benzaldehyd**.

E — Methyladdition an den Aldehyd

Das Spektrum von E enthält ein MethylDublett, ein Methinquartett und ein austauschbares Hydroxylproton. Zusammen mit fünf aromatischen Wasserstoffatomen weisen diese auf **1-Phenylethanol** hin.

Es wird aus D durch Addition von **Methylmagnesiumbromid**, SMILES C[Mg]Br, und anschließende saure Aufarbeitung erhalten:



Die Methylgruppe bildet eine Bindung zum Carbonylkohlenstoffatom des Aldehyds, und das dabei entstehende Alkoholat-Sauerstoffatom wird während der Aufarbeitung protoniert. Die Addition an beide Seiten der planaren Carbonylgruppe liefert unter achiralen Bedingungen die beiden Enantiomere in gleichen Mengen.

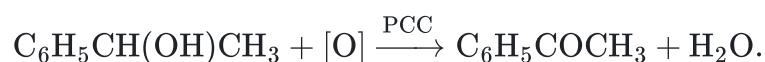
Bezeichnung	Ungefähre δ / ppm	Zuordnung	Multiplizität
E1	7.3	Fünf aromatische H	Aromatischer Signalbereich
E2	4.8	$\text{CH}(\text{OH})$, 1 H	Quartett
E3	2.2	Hydroxyl-H, 1 H	Singulett eines austauschbaren Protons
E4	1.5	CH_3 , 3 H	Dublett

Das Methinproton koppelt mit den drei Methylprotonen, während die Methylprotonen mit dem Methinproton koppeln. Der in der Aufgabenstellung erwähnte säurekatalysierte Austausch erklärt, warum das Hydroxylproton keine aufgelöste zusätzliche Aufspaltung hervorruft. Seine Verschiebung und Linienbreite hängen von den Austauschbedingungen ab.

F — Alkoholoxidation und Schließen des Reaktionszyklus

Pyridiniumchlorochromat (PCC), SMILES c1cc[nH+]cc1.[O-][Cr](=O)(=O)Cl, oxidiert den sekundären Alkohol E zum Keton **Acetophenon, F**.

Wenn [O] ein vom Oxidationsmittel bereitgestelltes Sauerstoffatom-Äquivalent bezeichnet, lautet die ausgeglichene Gleichung der organischen Umsetzung



Bezeichnung	Ungefähre δ / ppm	Zuordnung	Multiplizität
F1	7.4–8.0	Fünf aromatische H	Multipletts
F2	2.6	COCH_3 , 3 H	Singulett

Die Methylgruppe hat kein benachbartes Kohlenstoffatom, das Protonen trägt, sodass ihr Signal ein Singulett ist. Seine Lage bei tieferem Feld ist mit der Bindung an eine Carbonylgruppe vereinbar. Die Methin- und Hydroxylresonanzen von E verschwinden.

Schließlich bewirkt **Hydrazin**, SMILES NN, mit **Natriumhydroxid**, SMILES [Na+].[OH-], beim Erhitzen eine Wolff–Kishner-Reduktion:



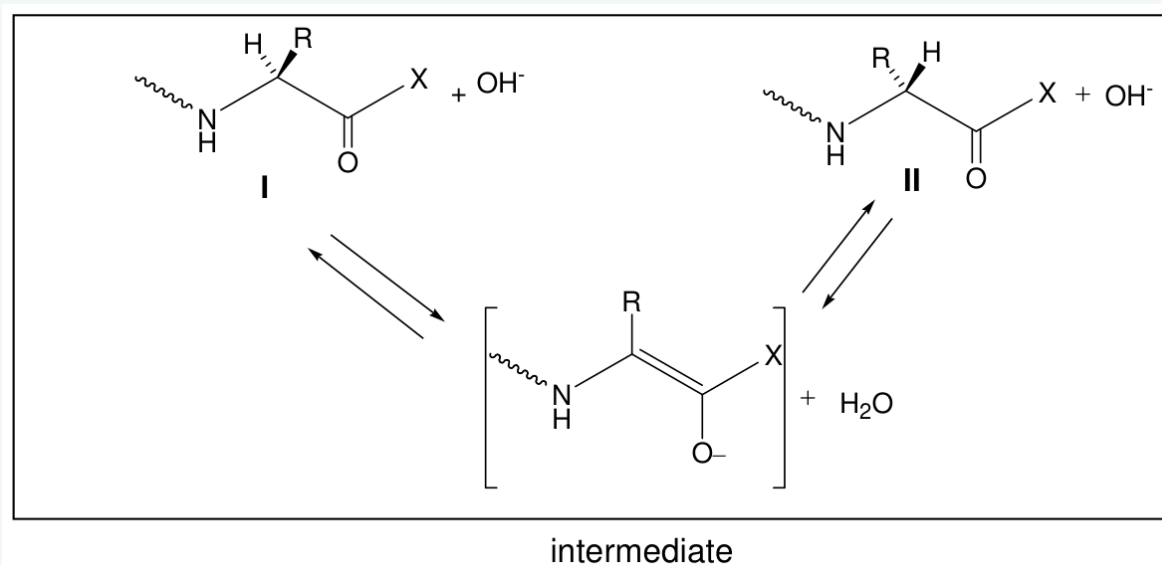
Die Carbonylgruppe wird zu einer Methylengruppe, wodurch **Ethylbenzol**, **A**, zurückgebildet wird. Die Nebenprodukte sind **Distickstoff**, SMILES N#N, und **Wasser**, SMILES O.

Der Vollständigkeit halber sind die übrigen Spezies in den ausgeglichenen Gleichungen der Aufarbeitung **Ozon** O=[O+][O-], **Zink** [Zn], **Oxonium** [OH3+], **Zink(II)-Ionen** [Zn+2], **Magnesium(II)-Ionen** [Mg+2] und **Bromidion** [Br-].

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 33: Peptide

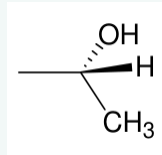
Die Racemisierung von α -Aminosäuren und Peptiden kann über einen α -Enolisierungsmechanismus erfolgen; sowohl Wärme als auch die Anwesenheit starker Basen beschleunigen den Vorgang erheblich:



1. Zeichnen Sie die stereochemischen Formeln **I** und **II** (mit ausgefüllten und gestrichelten Keilbindungen) der Aminosäurekomponenten des Gemisches, das durch den oben beschriebenen α -Enolisierungsmechanismus aus jeder der folgenden Hydroxyaminosäuren **A** und **B** im Gleichgewicht entsteht:

A: Serin ($R = -CH_2OH$)

B: (2*S*, 3*R*)-Threonin ($R =$

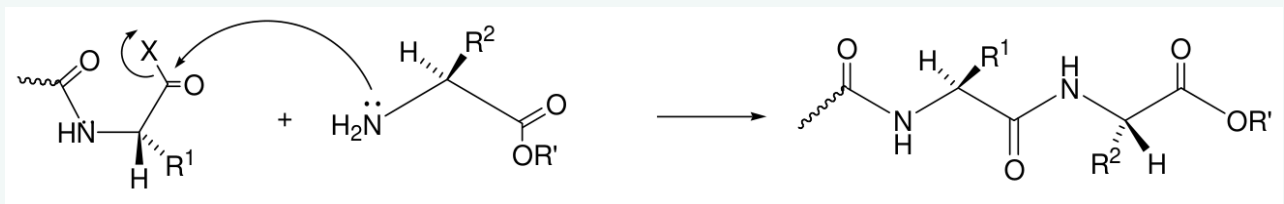


)

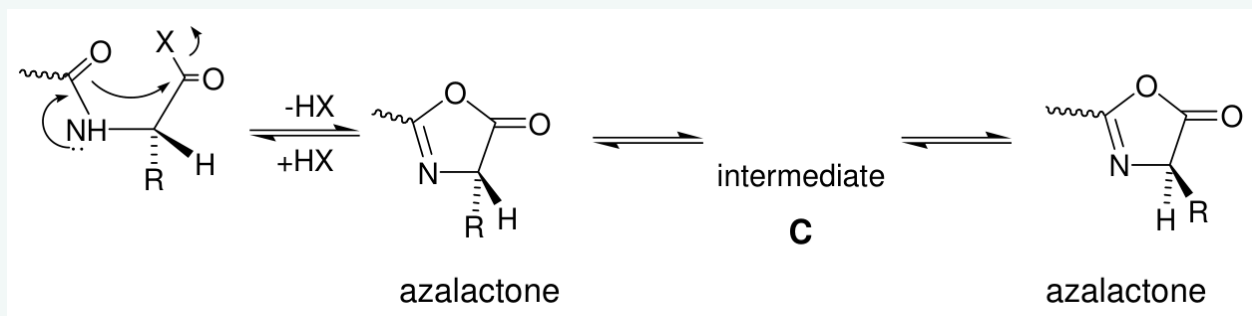
2. Kreuzen Sie das Kästchen an, das die Beziehung zwischen den von Ihnen gezeichneten Strukturen für die beiden obigen Fälle A und B korrekt bezeichnet.

	Enantiomere	Diastereomere
A_{I,II}	☐	☐
B_{I,II}	☐	☐

Bei der Peptidsynthese muss die Carboxylgruppe aktiviert werden, um eine neue Peptidbindung zu bilden; das heißt, sie muss eine gute Abgangsgruppe tragen, wie im folgenden vereinfachten Schema dargestellt:



In diesem Stadium der Synthese kann ein zweiter Racemisierungsmechanismus auftreten; das Carbonylsauerstoffatom der Amidgruppe ist fünf Atome von der aktivierten Carboxylgruppe entfernt und kann diese intramolekular angreifen. Dabei entsteht ein fünfgliedriges cyclisches Zwischenprodukt (ein Azlacton), dessen Wasserstoffatom am stereogenen Zentrum rasch eine Gleichgewichtseinstellung ermöglicht, wie im folgenden vereinfachten Schema dargestellt:



3. Geben Sie die Strukturformel des Zwischenprodukts **C** an, über das die beiden Azlactone ineinander übergehen und das somit die Aufhebung der stereochemischen Einheitlichkeit am stereogenen Zentrum erklärt.

Azlactone sind sehr reaktive Substanzen, die weiterhin mit der Aminogruppe einer Aminosäure reagieren können. Daher kann die Kupplungsreaktion vollständig ablaufen, wobei allerdings racemisierte oder epimerisierte Produkte entstehen.

4. Wird *N*-Benzoylglycin, $C_9H_9NO_3$, mit Essigsäureanhydrid auf $40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, so wird es in eine hochreaktive Substanz, $C_9H_7NO_2$ (**P₁**), umgewandelt.

a) Schlagen Sie eine Struktur für die Substanz **P₁** vor.

b) Geben Sie das Reaktionsprodukt bzw. die Reaktionsprodukte der Substanz **P₁** mit *S*-Alaninethylester (**P₂**) an (die Seitenkette R der Aminosäure Alanin ist eine Methylgruppe).

Verwenden Sie dabei stereochemische Formeln (mit ausgefüllten und gestrichelten Keilbindungen) sowohl für die Edukte als auch für das Produkt.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

1. **A — Serin:** - I: $(2S)$ -Serin, $N[C@@H](CO)C(=O)O$. - II: $(2R)$ -Serin, $N[C@H](CO)C(=O)O$.

B — Threonin: - I: $(2S, 3R)$ -Threonin, $N[C@@H](C[C@H](O)C)C(=O)O$. - II: $(2R, 3R)$ -allo-Threonin, $N[C@H](C[C@H](O)C)C(=O)O$.

Genaue Anweisungen zum Zeichnen mit ausgefüllten und gestrichelten Keilen sind weiter unten angegeben.

2. **A:** Enantiomere. **B:** Diastereomere, genauer gesagt Epimere an C2.

3. **C:** das planare Enol-Tautomer, ein **2,4-disubstituiertes 1,3-Oxazol-5-ol**, $*C1=NC(*)=C(O)O1$. Das erste * steht für den Substituenten aus der *N*-Acylgruppe; das zweite steht für die Aminosäureseitenkette R.

4. **(a) P₁: 2-Phenyl-1,3-oxazol-5(4H)-on**, das vom Glycin abgeleitete Azlacton, $O=C1CN=C(c2ccccc2)O1$.

(b) P₂: Ethyl-(2S)-2-aminopropanoat, $N[C@@H](C)C(=O)OCC$.

Das einzige Kupplungsprodukt ist **N-Benzoylglycyl-(S)-alaninethylester**, $O=C(c1ccccc1)NCC(=O)N[C@@H](C)C(=O)OCC$. Sein Alanin-Stereozentrum behält die Konfiguration *S*.

Lösung

1. Stereochemische Produkte der α -Enolisierung

Die Abspaltung des α -Wasserstoffatoms ergibt ein Zwischenprodukt, dessen α -Kohlenstoffatom trigonal-planar ist. Durch erneute Protonierung von einer der beiden Seiten entsteht wieder ein tetraedrisches Kohlenstoffatom, wobei an diesem Kohlenstoffatom jede der beiden Konfigurationen gebildet werden kann.

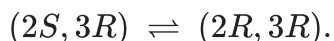
Für beide Aminosäuren lautet die Prioritätsreihenfolge an C2



Das Carboxylkohlenstoffatom hat eine höhere Priorität als das Kohlenstoffatom der Seitenkette, weil die Liste seiner gebundenen Atome unter Berücksichtigung der Carbonyldoppelbindung gemäß den CIP-Regeln (O, O, O) lautet. Die entsprechenden Listen für die Seitenketten von Serin und Threonin lauten (O, H, H) bzw. (O, C, H).

A: Serin. Serin besitzt nur ein stereogenes Zentrum. Durch Enolisierung gehen daher (*2S*)-Serin und (*2R*)-Serin ineinander über. In einem achiralen Medium ist ihr Gleichgewichtsgemisch racemisch.

B: Threonin. Bei dem angegebenen Mechanismus wird das Wasserstoffatom an C2 abgespalten. Die Konfiguration des Seitenkettenkohlenstoffatoms C3 wird dadurch nicht verändert. Folglich gilt



Die zweite Komponente ist (*2R, 3R*)-allo-Threonin. Die beiden Komponenten müssen im Gleichgewicht nicht in einem Verhältnis von 1 : 1 vorliegen, da sie Diastereomere sind.

Verwenden Sie für die geforderten Zeichnungen die folgende genaue Konvention. Gewöhnliche Bindungen liegen in der Zeichenebene; ein ausgefüllter Keil zeigt zum Betrachter hin, ein gestrichelter Keil vom Betrachter weg.

- Zeichnen Sie an C2 die Bindung zum Carboxylkohlenstoffatom nach links unten und die Bindung zur Seitenkette nach rechts unten, beide in der Zeichenebene.
- Zeichnen Sie für **I** NH₂ an einem ausgefüllten Keil nach rechts oben und H an einem gestrichelten Keil nach links oben. Dies ergibt *2S*.
- Zeichnen Sie für **II** NH₂ an einem gestrichelten Keil nach links oben und H an einem ausgefüllten Keil nach rechts oben. Dies ergibt *2R*.
- Setzen Sie die Zeichnung für Threonin an C3 fort: Zeichnen Sie dessen Bindung zu C2 nach links oben und dessen Bindung zu CH₃ nach rechts oben, beide in der Zeichenebene. Zeichnen Sie OH an einem ausgefüllten Keil nach rechts unten und H an einem gestrichelten Keil nach links unten. Behalten Sie diese Anordnung sowohl in **B-I** als auch in **B-II** bei: Sie ergibt *3R*.

Diese Strukturen sind in der neutralen Aminosäureform dargestellt; der Protonierungszustand ändert die stereochemischen Schlussfolgerungen nicht.

2. Beziehungen zwischen den Produkten

Bei Serin entsteht durch Inversion seines einzigen stereogenen Zentrums sein nicht zur Deckung zu bringendes Spiegelbild. Das Paar besteht aus **Enantiomeren**.

Bei Threonin wird C2 invertiert, während C3 seine Konfiguration beibehält. Die Produkte sind daher **Diastereomere**, genauer gesagt **C2-Epimere**.

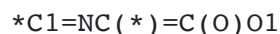
Die angekreuzten Kästchen sind:

	Enantiomere	Diastereomere
A_{I,II}	☒	☐
B_{I,II}	☐	☒

3. Zwischenprodukt C

Nummerieren Sie den Azlactonring fortlaufend als O1–C2–N3–C4–C5. Das α-Kohlenstoffatom der Aminosäure wird zum Ringkohlenstoffatom C4.

Durch Enolisierung wird das Wasserstoffatom an C4 auf das Carbonylsauerstoffatom übertragen, wobei die C4–C5-Bindung in eine Doppelbindung und die Carbonylgruppe an C5 in eine Hydroxygruppe umgewandelt wird. Das entstehende neutrale Zwischenprodukt ist das oben angegebene **2,4-disubstituierte 1,3-Oxazol-5-ol**:



Zeichnen Sie dazu einen fünfgliedrigen Ring mit den folgenden aufeinanderfolgenden Bindungen und Substituenten:

- O1–C2, mit dem ursprünglichen N-Acylsubstituenten an C2;
- C2=N3;
- N3–C4, mit der Seitenkette R an C4;
- C4=C5, mit OH an C5;
- C5–O1, wodurch der Ring geschlossen wird.

C4 trägt in diesem Tautomer kein Wasserstoffatom und ist planar; daher besitzt es keine ausgefüllte oder gestrichelte Keilbindung, die eine Konfiguration festlegt. Bei der Rückbildung der Carbonylform kann die Protonierung an C4 von beiden Seiten erfolgen.

Unter basischen Bedingungen führt das entsprechende **Azlacton-Enolat**, $*C1=NC(*)=C([O-])O1$, zum gleichen Verlust der Konfiguration an C4. Seine negative Ladung ist delokalisiert; der angegebene SMILES stellt die mesomere Grenzstruktur mit der Ladung am Sauerstoff dar.

4(a). Identifizierung und Bildung von P₁

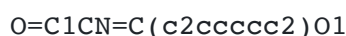
Die Ausgangssubstanz ist **N-Benzoylglycin (Hippursäure)**, $O=C(O)CNC(=O)c1ccccc1$.

Die Änderung der Summenformel



entspricht formal der Abspaltung eines Moleküls **Wasser**, H_2O . Dies steht mit einer Cyclodehydratisierung zu einem Azlacton im Einklang.

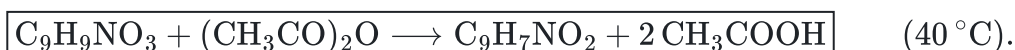
Essigsäureanhydrid, $CC(=O)OC(=O)C$, aktiviert die Carboxylgruppe. Das Carbonylsauerstoffatom der Benzamidgruppe greift das aktivierte Carboxylkohlenstoffatom intramolekular an. Durch Eliminierung und Protonenübertragung entsteht anschließend **2-Phenyl-1,3-oxazol-5(4H)-on**, P_1 :



Für die Zeichnung weist der fünfgliedrige Ring die aufeinanderfolgenden Atome und Bindungen O1–C2=N3–C4–C5–O1 auf. Fügen Sie an C2 eine Phenylgruppe an, zeichnen Sie C4 als CH_2 und ein Carbonylsauerstoffatom mit einer Doppelbindung an C5. In P_1 gibt es kein stereogenes Zentrum.

Unter Einbeziehung von Essigsäureanhydrid entsteht in der ausgeglichenen Gesamtreaktion

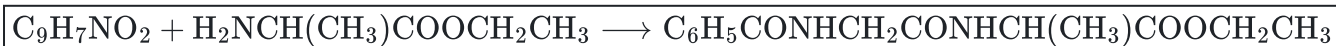
Essigsäure, $CC(=O)O$:



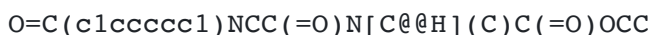
4(b). Reaktion mit S-Alaninethylester

Das Aminostickstoffatom von **Ethyl-(2S)-2-aminopropanoat**, P_2 , greift die Carbonylgruppe an C5 von P_1 an. Beim Zerfall des tetraedrischen Zwischenprodukts wird die C5–O1-Ringbindung gespalten. Protonenübertragungen stellen die Carbonylgruppe der Benzamidgruppe wieder her und ergeben das

Peptid:



Das Produkt ist **N-Benzoylglycyl-(S)-alaninethylester**:



Alle Atome der beiden Edukte bleiben erhalten. Die Summenformelbilanz lautet



Zeichnen Sie für die stereochemischen Darstellungen von P_2 und dem Produkt die Bindung des α -Kohlenstoffatoms des Alanins zum Estercarbonylkohlenstoffatom nach links unten und seine Bindung zu CH_3 nach rechts unten, beide in der Zeichenebene. Zeichnen Sie seine Bindung zum Stickstoff an einem ausgefüllten Keil nach rechts oben und seine Bindung zum Wasserstoff an einem gestrichelten Keil nach links oben. Dies ergibt in beiden Strukturen S . Der Stickstoff trägt in P_2 zwei Wasserstoffatome; im Produkt trägt er ein Wasserstoffatom und die Acylgruppe $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{NHC}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$.

Der Glycinrest bleibt CH_2 und kann kein stereogenes Zentrum bilden. Das Alanin-Stereozentrum bleibt während der Kupplung erhalten. Somit ergibt der angegebene Azlacton-Reaktionsweg **ein einziges stereochemisches Produkt**.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 34: Aluminium

ABSCHNITT D: Anorganische Chemie

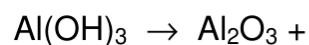
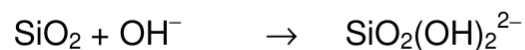
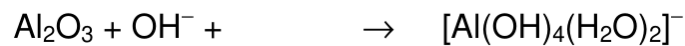
AUFGABE 34 Aluminium

Eine der größten Fabriken Griechenlands, die in der Nähe der antiken Stadt Delphi liegt, stellt Aluminiumoxid (Al_2O_3) und metallisches Aluminium aus dem Mineral Bauxit her, das im Parnassgebirge abgebaut wird. Bauxit ist ein gemischtes Aluminiumoxidhydroxid – $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$, wobei $0 < x < 1$.

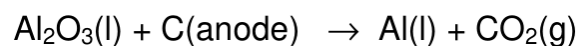
Die Herstellung von metallischem Al erfolgt in einem zweistufigen Verfahren:

(i) Bayer-Verfahren: Extraktion, Reinigung und Dehydratisierung von Bauxit (typische Zusammensetzungen industriell genutzter Bauxite sind Al_2O_3 40 – 60 %, H_2O 12 – 30 %, freies und gebundenes SiO_2 1 – 15 %, Fe_2O_3 7 – 30 %, TiO_2 3 – 4 %, F, P_2O_5 , V_2O_5 usw. 0.05 – 0.2 %). Dazu gehören das Auflösen in wässriger NaOH , die Abtrennung unlöslicher Verunreinigungen, die teilweise Fällung des Aluminiumhydroxids und das Erhitzen auf 1200°C .

Vervollständigen Sie die folgenden chemischen Reaktionsgleichungen und gleichen Sie sie aus:



ii) Hérault-Hall-Verfahren: Elektrolyse von reinem Aluminiumoxid, das in geschmolzenem Kryolith, Na_3AlF_6 , gelöst ist. Typische Zusammensetzungsbereiche des Elektrolyten sind Na_3AlF_6 (80 – 85 %), CaF_2 (5 – 7 %), AlF_3 (5 – 7 %), Al_2O_3 (2 – 8 %, in Abständen nachgefüllt). Die Elektrolyse wird bei 940°C unter einem konstanten Druck von 1 atm in einer mit Kohlenstoff ausgekleideten Stahlzelle (Kathode) mit Kohlenstoffanoden durchgeführt. Gleichen Sie die Hauptreaktion der Elektrolyse aus:



Da Kryolith ein recht seltenes Mineral ist, wird er gemäß der folgenden Reaktion hergestellt.

Vervollständigen Sie diese Reaktionsgleichung und gleichen Sie sie aus:



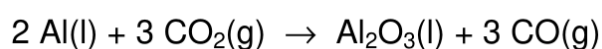
Während der Elektrolyse laufen mehrere Parallelreaktionen ab, die die Graphitanoden (C) abbauen oder die Ausbeute verringern.

iii) Bestimmen Sie mithilfe der unten angegebenen thermodynamischen Daten, die als temperaturunabhängig angenommen werden, die thermodynamischen Größen ΔH , ΔS und ΔG bei 940°C für die Reaktion:



	Al(s)	Al ₂ O ₃ (s)	C (Graphit)	CO (g)	CO ₂ (g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-1676	0	-111	-394	
S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	28	51	6	198	214	205
$\Delta_{\text{fus}} H$ (kJ mol ⁻¹)	11	109				

iv) Bestimmen Sie bei derselben Temperatur und mithilfe der Daten aus der Tabelle in Teil (iii) die Größen ΔH und ΔG für die Reaktion



wobei $\Delta S = -126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ gegeben ist. (Geben Sie Ihren Rechenweg an.)

v) Reines Aluminium ist ein silberweißes Metall mit einer kubisch flächenzentrierten (fcc) Kristallstruktur. Aluminium löst sich leicht in heißer konzentrierter Salzsäure unter Bildung des Kations $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ sowie in starken Basen bei Raumtemperatur unter Bildung des hydratisierten Tetrahydroxyaluminat-Anions, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- (\text{aq})$. In beiden Fällen wird H_2 freigesetzt. AlF_3 wird durch Behandlung von Al_2O_3 mit gasförmigem HF bei 700°C hergestellt, während die anderen Trihalogenide, AlX_3 , durch direkte exotherme Reaktion von Al mit dem entsprechenden Dihalogen hergestellt werden. Schreiben Sie alle 4 oben beschriebenen chemischen Reaktionsgleichungen auf.

vi) AlCl_3 ist ein kristalliner Feststoff mit einem Schichtgitter, in dem Al(III) sechsfach koordiniert ist. Am Schmelzpunkt (192.4°C) ändert sich die Struktur jedoch zu einem molekularen Dimer, Al_2Cl_6 , mit vierfach koordiniertem Aluminium. Das kovalent gebundene molekulare Dimer dissoziiert in der Gasphase bei hoher Temperatur zu trigonal-planaren AlCl_3 -Molekülen.

Für das molekulare Dimer Al_2Cl_6 wurden in der Gasphase zwei unterschiedliche $\text{Al}-\text{Cl}$ -Abstände (206 und 221 pm) gemessen. Zeichnen Sie die räumliche Struktur des Dimers und geben Sie die entsprechenden $\text{Al}-\text{Cl}$ -Abstände an.

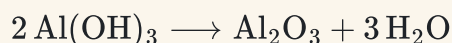
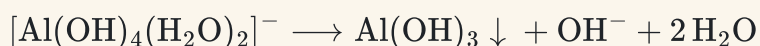
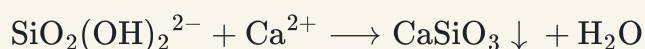
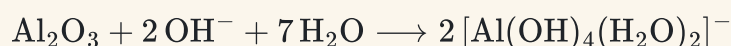
vii) Welche Hybridisierung weisen die Al -Atome in Al_2Cl_6 und AlCl_3 auf?

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

Die nachstehenden thermodynamischen Größen beziehen sich auf ein Mol Reaktionsumsatz gemäß der jeweils angegebenen Reaktionsgleichung bei $T = 1213.15 \text{ K}$. Namen und SMILES der Moleküle und Ionen sind in den entsprechenden Lösungsteilen angegeben.

- (i) Die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen, wobei die Fällung von Calciumsilicat als Netto-Ionengleichung geschrieben ist, lauten:



- (ii) Elektrolyse:



Herstellung von Kryolith:



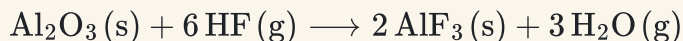
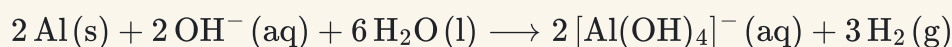
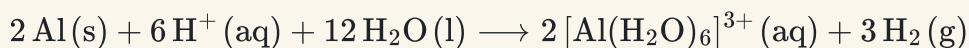
- (iii)

$\Delta H = +172 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta S = +176 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \quad \Delta G \approx -41.5 \text{ kJ mol}^{-1}$
--

- (iv)

$$\Delta H = -740 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta G \approx -587 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- (v) Die vier Reaktionstypen sind:



- (vi) Das Aluminiumchlorid-Dimer, Al_2Cl_6 , besitzt zwei verbrückende und vier terminale Chloratome. Jedes Aluminium ist annähernd tetraedrisch koordiniert:

$$d(\text{Al}-\text{Cl}_{\text{terminal}}) = 206 \text{ pm}, \quad d(\text{Al}-\text{Cl}_{\text{bridging}}) = 221 \text{ pm.}$$

SMILES mit koordinativen Bindungen: Cl[Al]1(Cl)<-Cl[Al](Cl)(Cl)<-Cl1.

- (vii) Im herkömmlichen Hybridisierungsmodell:

$$\text{Al}_2\text{Cl}_6 : \text{sp}^3 \text{ an jedem Aluminium; } \quad \text{AlCl}_3 \text{ Monomer} : \text{sp}^2.$$

Lösung

Für die nachstehenden Koordinationsverbindungen werden SMILES mit koordinativen Bindungen und Pfeilen vom Donor zum Akzeptor verwendet. Diese geben die Konnektivität an; die räumlichen Koordinationsgeometrien werden gesondert beschrieben. Für ausgedehnte Festkörperstrukturen, darunter Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Aluminiumhydroxid, Calciumsilicat, festes Aluminiumfluorid, Graphit und metallisches Aluminium, gibt es kein einzelnes molekulares SMILES.

(i) Bayer-Verfahren

Aluminiumoxid ist amphoter: Es löst sich in Hydroxidlösung unter Bildung des löslichen Aluminatkomplexes. Zwei Aluminiumatome erfordern zwei Produktanionen, sodass der Ladungsausgleich zwei Hydroxidionen erfordert. Die Sauerstoff- und Wasserstoffbilanz erfordert dann sieben Wassermoleküle:

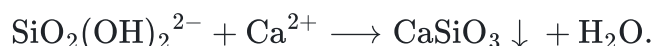


Auf jeder Seite stehen 12 Sauerstoffatome, 16 Wasserstoffatome und eine Gesamtladung von -2 .

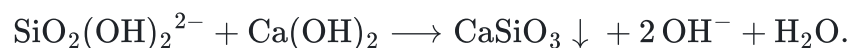
Siliciumdioxid ist ein saures Oxid. Die Addition zweier Hydroxidionen ergibt das vorgegebene zweifach geladene Silicat:



Calciumionen entfernen dieses gelöste Silicat durch Fällung:



Wird Calcium als Calciumhydroxid zugeführt, lautet die äquivalente Reaktionsgleichung mit diesem Reagenz



Somit wird durch die Kalkzugabe auch Hydroxid regeneriert.

Bei der teilweisen Fällung von Aluminiumhydroxid werden ein Hydroxidion und die beiden koordinierten Wassermoleküle freigesetzt:



Schließlich wird das Hydroxid durch Erhitzen dehydratisiert:



Die relevanten Moleküle und Ionen werden wie folgt bezeichnet und dargestellt:

Spezies	Name	SMILES
H_2O	Wasser	<code>o</code>
OH^-	Hydroxidion	<code>[OH-]</code>
$[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	Diaquatetrahydroxidoaluminat(III)-Ion	<code>[Al+3](<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH2])<-[OH2]</code>
$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$	Dihydrogenorthosilicat-Ion	<code>[O-][Si]([O-])(O)O</code>
Ca^{2+}	Calcium(II)-Ion	<code>[Ca+2]</code>

Das hydratisierte Aluminat besitzt sechs Sauerstoffdonoren um das Aluminium, was einer oktaedrischen Koordination entspricht; die Aufgabe legt keine cis/trans-Anordnung der Wasserliganden fest. Das Silicat weist eine tetraedrische Koordination um das Silicium auf. Calciumhydroxid hat für seine ionische Formeleinheit das SMILES `[Ca+2].[OH-].[OH-]`.

(ii) Elektrolyse und Herstellung von Kryolith

Bei der Elektrolyse geht jedes Aluminiumatom von der Oxidationsstufe +3 in die Oxidationsstufe 0 über und nimmt dabei drei Elektronen auf. Jedes Kohlenstoffatom geht von 0 in die Oxidationsstufe +4 im Kohlenstoffdioxid über und gibt dabei vier Elektronen ab. Die kleinste gemeinsame Elektronenzahl ist zwölf, wofür vier Aluminiumatome und drei Kohlenstoffatome erforderlich sind:



Damit sind auch alle sechs Sauerstoffatome ausgeglichen.

Eine Formeleinheit Kryolith erfordert ein Aluminiumatom, drei Natriumatome und sechs Fluoratom. Daher müssen die Edukte eine Formeleinheit Aluminiumhydroxid, drei Formeleinheiten Natriumhydroxid und sechs Moleküle Fluorwasserstoff umfassen. Der verbleibende Wasserstoff und Sauerstoff bilden sechs Wassermoleküle:



Fluorwasserstoff hat das SMILES `F`; Kohlenstoffdioxid hat das SMILES `O=C=O`.

Kryolith ist **Natriumhexafluoridoaluminat(III)**. Seine ionischen Bestandteile sind drei Natriumionen, `[Na+]`, und ein Hexafluoridoaluminat(III)-Ion, `[AlF6]3-`, mit dem SMILES mit koordinativen Bindungen `[Al+3](<-[F-])(<-[F-])(<-[F-])(<-[F-])(<-[F-])<-[F-]`. Die sechs Fluordonoren bilden eine oktaedrische Koordinationssphäre. Natriumhydroxid hat für seine ionische Formeleinheit das SMILES `[Na+].[OH-]`.

(iii) Reaktion von Graphit mit Kohlenstoffdioxid

Für



ist die Reaktionsenthalpie die Summe der Bildungsenthalpien der Produkte abzüglich derjenigen der Edukte:

$$\begin{aligned}\Delta H &= 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}) - [\Delta_f H^\circ(\text{C}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)] \\ &= 2(-111) - [0 + (-394)] \\ &= \boxed{+172 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Entsprechend gilt

$$\begin{aligned}\Delta S &= 2S^\circ(\text{CO}) - [S^\circ(\text{C}) + S^\circ(\text{CO}_2)] \\ &= 2(198) - (6 + 214) \\ &= \boxed{+176 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Die Temperatur beträgt

$$T = 940 + 273.15 = 1213.15 \text{ K}.$$

Nach Umrechnung der Entropie in $\text{kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ergibt sich

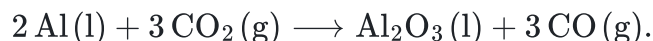
$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= 172 - (1213.15)(0.176) \\ &= -41.5144 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx \boxed{-41.5 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Die Reaktion ist endotherm, doch ihre positive Entropieänderung – im Einklang mit der Zunahme der Gasstoffmenge von einem auf zwei Mol – führt dazu, dass ihre Standard-Gibbs-Energie bei dieser Temperatur negativ ist. Sie stellt daher einen thermodynamisch begünstigten Reaktionsweg für den Verbrauch der Graphitanoden dar.

Kohlenstoffmonoxid hat das SMILES [C-]#[O+]; Kohlenstoffdioxid hat das SMILES O=C=O.

(iv) Oxidation von flüssigem Aluminium durch Kohlenstoffdioxid

Die Reaktion lautet



Die Bildungsenthalpien in der Tabelle beziehen sich auf festes Aluminium und festes Aluminiumoxid. Im Rahmen der in der Aufgabe verwendeten Näherung der Temperaturunabhängigkeit lauten die erforderlichen Enthalpien für den flüssigen Zustand

$$\Delta_f H(\text{Al(l)}) = 0 + 11 = 11 \text{ kJ mol}^{-1},$$

und

$$\Delta_f H(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})) = -1676 + 109 = -1567 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Folglich gilt

$$\begin{aligned}\Delta H &= [-1567 + 3(-111)] - [2(11) + 3(-394)] \\ &= -1900 - (-1160) \\ &= \boxed{-740 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Gleichwertig beträgt die Reaktionsenthalpie für die festen Zustände -827 kJ mol^{-1} , und die Nettokorrektur für das Schmelzen ist

$$109 - 2(11) = 87 \text{ kJ mol}^{-1},$$

woraus sich $-827 + 87 = -740 \text{ kJ mol}^{-1}$ ergibt.

Mit der vorgegebenen Reaktionsentropie

$$\Delta S = -126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -0.126 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

erhalten wir

$$\begin{aligned}\Delta G &= -740 - (1213.15)(-0.126) \\ &= -587.1431 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx \boxed{-587 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Diese stark negative Standard-Gibbs-Energie erklärt, wie der Kontakt mit Kohlenstoffdioxid das erzeugte Aluminium erneut oxidieren und seine Ausbeute verringern kann.

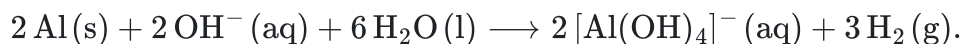
(v) Reaktionen von Aluminium und Herstellung seiner Halogenide

In saurer Lösung geben zwei Aluminiumatome insgesamt sechs Elektronen ab, während sechs Wasserstoffionen zu drei Wasserstoffmolekülen reduziert werden. Zwölf Wassermoleküle liefern die sechs Aqualiganden an jedem Aluminium:



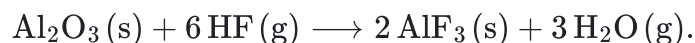
Chlorid ist in dieser Netto-Ionengleichung ein Zuschauerion.

In basischer Lösung wird Aluminium ebenfalls zu +3 oxidiert, doch das Produkt ist Tetrahydroxidoaluminat:



Beide Seiten enthalten zwei Aluminiumatome, acht Sauerstoffatome, vierzehn Wasserstoffatome und eine Gesamtladung von -2 .

Die Behandlung von Aluminiumoxid mit Fluorwasserstoff bei 700°C ist eine Säure-Base-Umsetzung ohne Änderung der Oxidationsstufe des Aluminiums:



Sechs Fluorwasserstoffmoleküle liefern die sechs Fluoratome für zwei Formeleinheiten Aluminiumfluorid und die sechs Wasserstoffatome für drei Wassermoleküle.

Bei Chlor, Brom und Iod ist die direkte Vereinigung eine Redoxreaktion:



Zwei Aluminiumatome geben sechs Elektronen ab, und die sechs Halogenatome nehmen jeweils eines auf.

Weitere Moleküle und Ionen werden wie folgt bezeichnet und dargestellt:

Spezies	Name	SMILES
HCl	Chlorwasserstoff; seine wässrige Lösung ist Salzsäure	Cl
H ⁺	Wasserstoffion, als Schreibweise für Säure in wässriger Lösung verwendet	[H+]
Cl ⁻	Chloridion	[Cl-]
H ₂	Wasserstoff	[H][H]

Spezies	Name	SMILES
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Hexaaquaaluminium(III)-Ion	<chem>[Al+3](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])</chem>
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	Tetrahydroxidoaluminat(III)-Ion	<chem>[Al+3](<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])</chem>
Cl_2	Chlor	<chem>ClCl</chem>
Br_2	Brom	<chem>BrBr</chem>
I_2	Iod	<chem>I I</chem>

Hexaaquaaluminium(III) ist oktaedrisch, während Tetrahydroxidoaluminat(III) tetraedrisch ist. Wasserstoffionen in wässriger Lösung sind solvatisiert; $[\text{H}^+]$ ist die herkömmliche Kurzschreibweise in der Netto-Ionengleichung.

Die **Konnektivitäten der Monomere** der Trihalogenide sind Aluminiumchlorid Cl[Al](Cl)Cl, Aluminiumbromid Br[Al](Br)Br und Aluminiumiodid I[Al](I)I. Diese Zeichenfolgen allein beschreiben weder die Aggregation zu Dimeren noch Strukturen in kondensierten Phasen.

(vi) Struktur und Bindungslängen des Dimers

Ein isoliertes Aluminiumchlorid-Monomer besitzt nur sechs Elektronen in der Valenzschale des Aluminiums. Durch Dimerisierung kann ein Chloratom jedes Monomers dem jeweils anderen Aluminium ein freies Elektronenpaar zur Verfügung stellen, wodurch zwei Chlorbrücken entstehen. Jedes Aluminium hat dann vier Chlornachbarn: zwei terminale und zwei verbrückende.

Das Aluminiumchlorid-Dimer hat folgendes SMILES mit koordinativen Bindungen: Cl[Al]1(Cl)<-Cl[Al](Cl)<-Cl1.

Die geforderte räumliche Struktur sollte wie folgt gezeichnet werden:

1. Platzieren Sie die beiden Aluminiumatome an den linken und rechten Eckpunkten einer Raute und die beiden verbrückenden Chloratome an deren oberen und unteren Eckpunkten. Verbinden Sie jedes verbrückende Chloratom mit beiden Aluminiumatomen. Dadurch entsteht ein ebener, viergliedriger zentraler Ring.
2. Fügen Sie jedem Aluminium zwei terminale Chloratome hinzu, die vom Ring nach außen gerichtet sind: eines an einem ausgefüllten Keil zum Betrachter hin und eines an einem gestrichelten Keil vom Betrachter weg.
3. Beschriften Sie alle vier terminalen Bindungen mit **206 pm** und alle vier Bindungen zwischen Aluminium und verbrückendem Chlor mit **221 pm**. Es gibt keine direkte Aluminium–Aluminium-Bindung.

Dies entspricht zwei verzerrten Koordinationstetraedern, die sich die durch die beiden verbrückenden Chloratome definierte Kante teilen. Die Brückenkontakte sind länger als die terminalen Bindungen, weil jedes verbrückende Chloratom an Bindungen zu zwei Aluminiumzentren beteiligt ist.

Die Donorpfeile im SMILES dienen der formalen Darstellung der Bindungsverhältnisse; sie implizieren keine unterschiedlichen Längen für die vier symmetrieäquivalenten Brückenkontakte.

(vii) Hybridisierung

Im Dimer besitzt jedes Aluminium vier annähernd tetraedrisch angeordnete Bindungsrichtungen. Die herkömmliche Zuordnung lautet daher



Das gasförmige Aluminiumchlorid-Monomer, $Cl[Al](Cl)Cl$, besitzt drei in einer Ebene liegende Bindungen mit Bindungswinkeln von ungefähr 120° . Seine herkömmliche Zuordnung lautet



mit einem leeren p -Orbital senkrecht zur Molekülebene.

Diese Zuordnungen beziehen sich auf das in Teil (vi) beschriebene molekulare Dimer und Monomer, nicht auf die sechsfach koordinierten Aluminiumplätze im kristallinen Feststoff.

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 35: Kinetik

Für die säurekatalysierte Reaktion $CH_3COCH_3 + I_2 \longrightarrow CH_3COCH_2I + HI$ wurde festgestellt, dass sie bezüglich der Wasserstoffionen von erster Ordnung ist. Bei konstanter Wasserstoffionenkonzentration wurde für verschiedene Konzentrationen der Reaktanten die Zeit gemessen, die benötigt wird, bis die Iodkonzentration um $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ abgenommen hat.

Bearbeiten Sie anhand der Angaben in der Tabelle die folgenden Aufgaben:

$[CH_3COCH_3]$	$[I_2]$	Zeit
(mol dm^{-3})	(mol dm^{-3})	(min)
0.25	0.050	7.2
0.50	0.050	3.6
1.00	0.050	1.8
0.50	0.100	3.6
0.25	0.100	...
1.50	...	...
...	...	0.36

- Leiten Sie das Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion her und berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante.
- Berechnen Sie die Zeit, die benötigt wird, bis bei einem Überschuss an I_2 75 % des CH_3COCH_3 reagiert haben.
- Stellen Sie die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von $[CH_3COCH_3]$ und von $[I_2]$ bei jeweils konstanter Anfangskonzentration der anderen Reagenzien grafisch dar.
- Wenn sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung um 10°C ausgehend von 298 K verdoppelt, berechnen Sie die Aktivierungsenergie dieser Reaktion.

Antworten

- **a)** Das Geschwindigkeitsgesetz lautet

$$v = k[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

Bei der konstanten Wasserstoffionenkonzentration gilt

$$k_{\text{obs}} \equiv k[\text{H}^+] \simeq 5.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Die vollständige Geschwindigkeitskonstante k lässt sich ohne $[\text{H}^+]$ nicht numerisch bestimmen. Die fehlenden Zeiten betragen **7.2 min** und **1.2 min**; die fehlende Acetonkonzentration beträgt 5.0 mol dm^{-3} . Die fehlenden Iodkonzentrationen sind nicht eindeutig bestimmbar.

- **b)** Bei derselben konstanten Wasserstoffionenkonzentration gilt

$$t_{75\%} \simeq 2.5 \times 10^2 \text{ min} \simeq 4.2 \text{ h}.$$

- **c)** Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Acetonkonzentration: **eine Gerade durch den Ursprung** mit der Steigung k_{obs} . Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Iodkonzentration: **eine horizontale Gerade** in dem Bereich, in dem die Reaktion bezüglich Iod von nullter Ordnung ist.

- **d)**

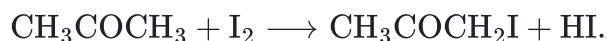
$$E_a \simeq 53 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Lösung

a) Geschwindigkeitsgesetz und Geschwindigkeitskonstante

Die beteiligten Spezies sind Aceton (Propan-2-on), $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$; molekulares Iod, I_2 ; Iodaceton (1-Iodpropan-2-on), $\text{CC}(=\text{O})\text{CI}$; Iodwasserstoff, $[\text{H}]\text{I}$; und die als Katalysator wirkenden Wasserstoffionen, $[\text{H}^+]$.

Die ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet



Aus ihrer 1 : 1-Stöchiometrie folgt

$$v = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt}.$$

Da vorgegeben ist, dass die Reaktion bezüglich der Wasserstoffionen von erster Ordnung ist, setzen wir an:

$$v = k[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COCH}_3]^m[\text{I}_2]^n.$$

Jede Messung entspricht derselben Abnahme der Iodkonzentration, sodass für die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit gilt:

$$\bar{v} = \frac{0.010 \text{ mol dm}^{-3}}{t}.$$

Die Acetonkonzentration ändert sich in den ersten vier Versuchen nur um 1–4%, sodass diese mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten näherungsweise den Anfangsgeschwindigkeiten entsprechen.

Bei konstanter Iodkonzentration halbiert eine Verdopplung der Acetonkonzentration die Zeit:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{7.2}{3.6} = 2 = \left(\frac{0.50}{0.25} \right)^m.$$

Somit gilt $m = 1$, was auch durch die nächste Verdopplung von 0.50 auf 1.00 mol dm⁻³ bestätigt wird.

Bei konstanter Acetonkonzentration bleibt die Zeit bei einer Verdopplung der Iodkonzentration unverändert:

$$\frac{v_4}{v_2} = \frac{3.6}{3.6} = 1 = \left(\frac{0.100}{0.050} \right)^n.$$

Somit gilt $n = 0$.

Daraus folgt

$$v = k[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

Die Reaktion ist bezüglich Aceton von erster Ordnung, bezüglich Wasserstoffionen von erster Ordnung und bezüglich Iod von nullter Ordnung: Die Gesamtreaktionsordnung beträgt zwei.

Bei konstanter Wasserstoffionenkonzentration definieren wir

$$k_{\text{obs}} = k[\text{H}^+], \quad v = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

Mit den Daten des zweiten Versuchs ergibt sich

$$k_{\text{obs}} \simeq \frac{0.010 \text{ mol dm}^{-3}}{(3.6 \text{ min})(0.50 \text{ mol dm}^{-3})} = 5.56 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Die vollständige Geschwindigkeitskonstante ist

$$k = \frac{k_{\text{obs}}}{[\text{H}^+]},$$

mit der Einheit dm³ mol⁻¹ min⁻¹. Für ihren Zahlenwert wird die Wasserstoffionenkonzentration benötigt.

Mit derselben Näherung für kurze Zeitintervalle gilt

$$[\text{CH}_3\text{COCH}_3] t = \frac{0.010 \text{ mol dm}^{-3}}{k_{\text{obs}}} = 1.8 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}.$$

Damit ergeben sich für die unvollständigen Zeilen:

[CH ₃ COCH ₃] / mol dm ⁻³	[I ₂] / mol dm ⁻³	Zeit / min
0.25	0.100	7.2
1.50	Nicht bestimmt	1.2
5.0	Nicht bestimmt	0.36

Die nicht angegebenen Iodkonzentrationen müssen die genannte Konzentrationsabnahme ermöglichen und in dem Bereich liegen, in dem die Reaktion bezüglich Iod von nullter Ordnung ist.

b) Zeit für 75% Umsatz

Bei Iodüberschuss und konstant gehaltener Wasserstoffionenkonzentration gilt

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

Integration ergibt

$$\ln\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_t}\right) = k_{\text{obs}}t.$$

Nachdem 75% reagiert haben, verbleiben 25%:

$$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_t = 0.25[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0.$$

Daher gilt

$$t_{75\%} = \frac{\ln 4}{k_{\text{obs}}} = \frac{1.3863}{5.5556 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}} = 249.5 \text{ min}.$$

Somit ergibt sich

$$t_{75\%} \simeq 250 \text{ min} \simeq 4.2 \text{ h}.$$

c) Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Reaktantenkonzentrationen

Tragen Sie in beiden Diagrammen die Konzentration in mol dm^{-3} auf der horizontalen Achse und die Reaktionsgeschwindigkeit in $\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ auf der vertikalen Achse auf.

- **Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Acetonkonzentration:** Bei konstant gehaltenen Wasserstoffionen- und Iodkonzentrationen gilt

$$v = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

Zeichnen Sie eine Gerade durch den Ursprung mit der Steigung $5.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Repräsentative Punkte sind

$$(0.25, 1.39 \times 10^{-3}), \quad (0.50, 2.78 \times 10^{-3}), \quad (1.00, 5.56 \times 10^{-3}).$$

- **Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Iodkonzentration:** Bei konstant gehaltenen Wasserstoffionen- und Acetonkonzentrationen gilt

$$v = k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_{\text{fixed}}.$$

Zeichnen Sie eine horizontale Gerade. Beispielsweise liegt sie bei einer Acetonkonzentration von 0.50 mol dm^{-3} auf der Höhe $2.78 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$, auch bei den Iodkonzentrationen 0.050 und $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$. Dieser Zusammenhang gilt nicht mehr, sobald das Iod vollständig verbraucht ist.

d) Aktivierungsenergie

Bei unveränderten Reaktantenkonzentrationen bedeutet eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit eine Verdopplung der Geschwindigkeitskonstante. Die Temperaturen betragen

$$T_1 = 298 \text{ K}, \quad T_2 = 308 \text{ K}.$$

Aus der Arrhenius-Gleichung folgt

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Mit $k_2/k_1 = 2$ und $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ergibt sich

$$E_a = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln 2}{(1/298 - 1/308) \text{ K}^{-1}} = 5.289 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

Daher gilt

$$E_a \simeq 53 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.