

IChO 2004

Theorieaufgaben und Lösungen · Kiel, Deutschland · 8 Theorieaufgaben mit vollständigen Lösungen

eulersolve.org/icho/2004/

Aufgabe 1: Thermodynamik

Für seine Geburtstagsfeier zum 18th Geburtstag im Februar plant Peter, eine Hütte im Garten seiner Eltern in ein Schwimmbad mit künstlichem Strand umzuwandeln. Um die Kosten für das Erwärmen des Wassers und das Beheizen des Hauses abzuschätzen, beschafft sich Peter Angaben zur Zusammensetzung und zum Preis von Erdgas.

1.1 Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die vollständige Verbrennung der in Tabelle 1 aufgeführten Hauptbestandteile von Erdgas, Methan und Ethan, auf. Nehmen Sie an, dass Stickstoff unter den gewählten Bedingungen inert ist.

Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie, die Reaktionsentropie und die Gibbs-Energie unter Standardbedingungen ($1.013 \cdot 10^5$ Pa, 25.0°C) für die Verbrennung von Methan und Ethan gemäß den obigen Gleichungen unter der Annahme, dass alle Produkte gasförmig sind.

Die thermodynamischen Eigenschaften und die Zusammensetzung des Erdgases sind in Tabelle 1 angegeben.

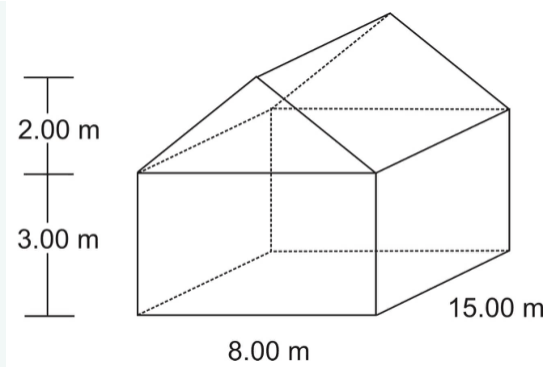
1.2 Die Dichte des Erdgases beträgt laut dem öffentlichen Versorgungsunternehmen PUC 0.740 g dm^{-3} (1.013×10^5 Pa, 25.0°C).

a) Berechnen Sie die Stoffmengen von Methan und Ethan (in Mol) in 1.00 m^3 Erdgas (Erdgas, Methan und Ethan sind keine idealen Gase!).

b) Berechnen Sie die Verbrennungsenergie, die beim Verbrennen von 1.00 m^3 Erdgas unter Standardbedingungen als Wärmeenergie freigesetzt wird, unter der Annahme, dass alle Produkte gasförmig sind. (Falls Ihnen die Stoffmenge aus 1.2a) nicht vorliegt, nehmen Sie an, dass 1.00 m^3 Erdgas 40.00 mol Erdgas entspricht.)

Laut PUC beträgt die Verbrennungsenergie 9.981 kWh pro m^3 Erdgas, wenn alle Produkte gasförmig sind. Wie groß ist die Abweichung (in Prozent) von dem Wert, den Sie in b) erhalten haben?

Das Schwimmbecken im Haus ist 3.00 m breit, 5.00 m lang und 1.50 m tief (unterhalb des Fußbodens). Die Temperatur des Leitungswassers beträgt 8.00°C , und die Lufttemperatur im Haus (Abmessungen siehe Abbildung unten) beträgt 10.0°C . Nehmen Sie eine Wasserdichte von $\rho = 1.00\text{ kg dm}^{-3}$ an und betrachten Sie Luft als ideales Gas.



1.3 Berechnen Sie die Energie (in MJ), die benötigt wird, um das Wasser im Becken auf $22.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu erwärmen, sowie die Energie, die benötigt wird, um die anfänglich vorhandene Luftmenge ($21.0\text{ }\%$ O_2 , $79.0\text{ }\%$ N_2) bei einem Druck von $1.013 \times 10^5\text{ Pa}$ auf $30.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu erwärmen.

Im Februar beträgt die Außentemperatur in Norddeutschland etwa $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Da die Betonwände und das Dach des Hauses relativ dünn sind (20.0 cm), treten Energieverluste auf. Diese Energie wird an die Umgebung abgegeben (Wärmeverluste an das Wasser und/oder den Boden sind zu vernachlässigen). Die Wärmeleitfähigkeit der Wände und des Daches beträgt $1.00\text{ W K}^{-1}\text{ m}^{-1}$.

1.4 Berechnen Sie die Energie (in MJ), die benötigt wird, um die Temperatur im Haus während der Feier (12 Stunden) auf $30.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu halten.

1.00 m^3 Erdgas von PUC kostet 0.40 € , und 1.00 kWh Strom kostet 0.137 € . Die Miete für die Gasheizgeräte beträgt etwa 150.00 € , während die entsprechenden elektrischen Heizgeräte nur 100.00 € kosten.

1.5 Wie hoch ist der in 1.3 und 1.4 berechnete Gesamtenergiebedarf (in MJ) für Peters „Winterschwimmbad“? Wie viel Erdgas benötigt er, wenn die Gasheizung einen Wirkungsgrad von $90.0\text{ }\%$ hat? Welche Kosten entstehen jeweils bei der Verwendung von Erdgas bzw. Strom? Verwenden Sie für Ihre Berechnungen die von PUC angegebenen Werte und nehmen Sie für die elektrische Heizung einen Wirkungsgrad von $100\text{ }\%$ an.

Tabelle 1: Zusammensetzung von Erdgas

Chemischer Stoff	Stoffmengenanteil x	$\Delta_f H^0\text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}^{-1}$	$S^0\text{ (J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}\text{)}^{-1}$	$C_p^0\text{ (J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}\text{)}^{-1}$
$\text{CO}_2\text{ (g)}$	0.0024	-393.5	213.8	37.1
$\text{N}_2\text{ (g)}$	0.0134	0.0	191.6	29.1
$\text{CH}_4\text{ (g)}$	0.9732	-74.6	186.3	35.7
$\text{C}_2\text{H}_6\text{ (g)}$	0.0110	-84.0	229.2	52.5
$\text{H}_2\text{O (l)}$	–	-285.8	70.0	75.3
$\text{H}_2\text{O (g)}$	–	-241.8	188.8	33.6
$\text{O}_2\text{ (g)}$	–	0.0	205.2	29.4

Gleichung:

$$J = E \times (A \times \Delta t)^{-1} = \lambda_{\text{wall}} \times \Delta T \times d^{-1}$$

J Energiefluss E entlang eines Temperaturgradienten (Wandrichtung z) pro Fläche A und Zeit Δt

d Wanddicke

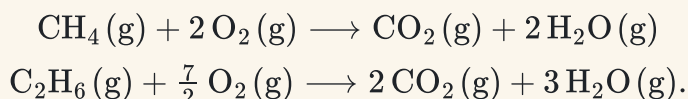
λ_{wall} Wärmeleitfähigkeit

ΔT Temperaturdifferenz zwischen dem Inneren und dem Äußeren des Hauses

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 1.1 Die ausgeglichenen Verbrennungsgleichungen lauten



Die thermodynamischen Größen bei 298.15 K, **pro Mol Brennstoff**, betragen:

Brennstoff	$\Delta_r H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
Methan c	-802.5	-5.3	-800.9
Ethan cc	-1428.4	+46.6	-1442.3

- 1.2(a) In 1.00 m³ Erdgas:

$$n(\text{CH}_4) = 43.9 \text{ mol}, \quad n(\text{C}_2\text{H}_6) = 0.496 \text{ mol}.$$

- 1.2(b) Die freigesetzte Wärme beträgt

$$Q = 35.9 \text{ MJ} = 9.97 \text{ kWh}.$$

Bei Verwendung ungerundeter Zwischenwerte liegt der Wert von PUC um ungefähr 0.086% **höher**, also um etwa 0.1%.

- 1.3

$$Q_{\text{water}} = 1.32 \times 10^3 \text{ MJ}, \quad Q_{\text{air}} = 12.0 \text{ MJ}.$$

- 1.4

$$Q_{\text{loss}} = 1.56 \times 10^3 \text{ MJ}.$$

- 1.5 Der Gesamtwärmebedarf und das benötigte Erdgasvolumen betragen

$$Q_{\text{total}} = 2.88 \times 10^3 \text{ MJ}, \quad V_{\text{gas}} = 89.2 \text{ m}^3.$$

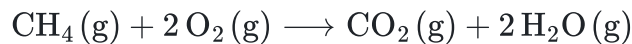
Einschließlich der Gerätemiete betragen die geschätzten Kosten **185.68 € für Gas** und **209.77 € für Strom**. Mit der Gasheizung werden ungefähr **24.09 €** eingespart.

Lösung

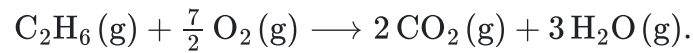
Die durchgehend verwendeten Moleküle sind Methan c (CH₄), Ethan cc (C₂H₆), Sauerstoff o=o (O₂), Kohlenstoffdioxid o=c=o (CO₂), Wasser o (H₂O) und Stickstoff N#N (N₂). SMILES geben den Aggregatzustand nicht an; gasförmiges und flüssiges Wasser werden durch die Phasenangaben unterschieden.

1.1 — Verbrennungsgleichungen und thermodynamische Größen

Bei der vollständigen Verbrennung werden die Kohlenstoffatome in Kohlenstoffdioxid und die Wasserstoffatome in Wasser überführt. Der Ausgleich von Kohlenstoff, Wasserstoff und anschließend Sauerstoff ergibt



und



Stickstoff bleibt unter der genannten Annahme unverändert. Jede Gleichung ist für ein Mol Brennstoff formuliert.

Für beide Reaktionen gilt

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}H^{\circ} &= \sum_{\text{products}} \nu_i \Delta_{\text{f}}H_i^{\circ} - \sum_{\text{reactants}} \nu_i \Delta_{\text{f}}H_i^{\circ}, \\ \Delta_{\text{r}}S^{\circ} &= \sum_{\text{products}} \nu_i S_i^{\circ} - \sum_{\text{reactants}} \nu_i S_i^{\circ},\end{aligned}$$

und bei $T = 25.0 + 273.15 = 298.15 \text{ K}$

$$\Delta_{\text{r}}G^{\circ} = \Delta_{\text{r}}H^{\circ} - T\Delta_{\text{r}}S^{\circ}.$$

Für **Methan** ergibt sich unter Verwendung der Daten für gasförmiges Wasser

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}H^{\circ} &= [-393.5 + 2(-241.8)] - [-74.6 + 2(0)] \\ &= \boxed{-802.5 \text{ kJ mol}^{-1}}, \\ \Delta_{\text{r}}S^{\circ} &= [213.8 + 2(188.8)] - [186.3 + 2(205.2)] \\ &= \boxed{-5.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}, \\ \Delta_{\text{r}}G^{\circ} &= -802.5 - (298.15)(-5.3 \times 10^{-3}) \\ &= \boxed{-800.9 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Für **Ethan** ergibt sich

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}H^{\circ} &= [2(-393.5) + 3(-241.8)] - [-84.0 + \frac{7}{2}(0)] \\ &= \boxed{-1428.4 \text{ kJ mol}^{-1}}, \\ \Delta_{\text{r}}S^{\circ} &= [2(213.8) + 3(188.8)] - [229.2 + \frac{7}{2}(205.2)] \\ &= \boxed{+46.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}, \\ \Delta_{\text{r}}G^{\circ} &= -1428.4 - (298.15)(46.6 \times 10^{-3}) \\ &= \boxed{-1442.3 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

1.2(a) — Stoffmengen von Methan und Ethan

Aus der angegebenen Dichte ergibt sich unmittelbar die Masse:

$$m = \rho V = (0.740 \text{ g dm}^{-3})(1000 \text{ dm}^3) = 740 \text{ g}.$$

Wir verwenden die üblichen molaren Massen

$$\begin{aligned}M(\text{CO}_2) &= 44.01 \text{ g mol}^{-1}, & M(\text{N}_2) &= 28.02 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{CH}_4) &= 16.04 \text{ g mol}^{-1}, & M(\text{C}_2\text{H}_6) &= 30.07 \text{ g mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Die mittlere molare Masse ist der mit den Stoffmengenanteilen gewichtete Mittelwert unter Einbeziehung der nicht brennbaren Bestandteile:

$$\begin{aligned}\overline{M} &= \sum_i x_i M_i \\ &= 0.0024(44.01) + 0.0134(28.02) + 0.9732(16.04) + 0.0110(30.07) \\ &= 16.42199 \text{ g mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Daraus folgt

$$n_{\text{total}} = \frac{740}{16.42199} = 45.0615 \text{ mol}.$$

Die einzelnen Stoffmengen betragen

$$\begin{aligned}n(\text{CH}_4) &= x_{\text{CH}_4} n_{\text{total}} = 0.9732(45.0615) = 43.8539 \text{ mol} \approx \boxed{43.9 \text{ mol}}, \\ n(\text{C}_2\text{H}_6) &= x_{\text{C}_2\text{H}_6} n_{\text{total}} = 0.0110(45.0615) = 0.495677 \text{ mol} \approx \boxed{0.496 \text{ mol}}.\end{aligned}$$

Diese Beziehungen zwischen Masse und Stoffmengenanteilen setzen kein ideales Gasverhalten voraus.

1.2(b) — Verbrennungswärme und Vergleich mit PUC

Bei konstantem Druck ist die freigesetzte Wärme gleich dem Negativen der Verbrennungsenthalpie. Nur Methan und Ethan tragen zur Verbrennungswärme bei:

$$\begin{aligned}Q_{\text{released}} &= -[n(\text{CH}_4)\Delta_r H_{\text{CH}_4}^\circ + n(\text{C}_2\text{H}_6)\Delta_r H_{\text{C}_2\text{H}_6}^\circ] \\ &= (43.8539)(802.5) + (0.495677)(1428.4) \\ &= 35900.8 \text{ kJ} \\ &= 35.9008 \text{ MJ}.\end{aligned}$$

Da 1 kWh = 3.600 MJ, gilt

$$Q_{\text{released}} = \frac{35.9008}{3.600} = 9.97243 \text{ kWh}.$$

Auf drei signifikante Stellen gerundet ergibt sich somit

$$\boxed{Q_{\text{released}} = 35.9 \text{ MJ} = 9.97 \text{ kWh}}.$$

Wird wie gefordert der berechnete Wert als Bezugswert verwendet, ergibt sich

$$\begin{aligned}\text{Abweichung} &= \frac{Q_{\text{PUC}} - Q_{\text{calculated}}}{Q_{\text{calculated}}} \times 100\% \\ &= \frac{9.981 - 9.97243}{9.97243} \times 100\% \\ &= \boxed{0.0859\%}.\end{aligned}$$

Der Wert von PUC liegt somit um ungefähr 0.09% höher; diese sehr kleine Differenz beträgt etwa 0.1%.

1.3 — Erwärmen des Wassers und der anfänglich vorhandenen Luft

Die angegebenen Wärmekapazitäten werden über die jeweiligen Temperaturintervalle als konstant betrachtet.

Für das **Beckenwasser** gilt

$$V_{\text{water}} = (3.00)(5.00)(1.50) = 22.5 \text{ m}^3 = 2.25 \times 10^4 \text{ dm}^3.$$

Seine Masse beträgt

$$m_{\text{water}} = (1.00 \text{ kg dm}^{-3})(2.25 \times 10^4 \text{ dm}^3) = 2.25 \times 10^4 \text{ kg}.$$

Mit $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.02 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich

$$n_{\text{water}} = \frac{2.25 \times 10^7 \text{ g}}{18.02 \text{ g mol}^{-1}} = 1.24861 \times 10^6 \text{ mol}.$$

Die Temperaturerhöhung beträgt

$$\Delta T_{\text{water}} = 22.0 - 8.00 = 14.0 \text{ K}.$$

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} Q_{\text{water}} &= n_{\text{water}} C_{p,\text{water}} \Delta T_{\text{water}} \\ &= (1.24861 \times 10^6)(75.3)(14.0) \text{ J} \\ &= 1316.29 \text{ MJ} \\ &\approx \boxed{1.32 \times 10^3 \text{ MJ}}. \end{aligned}$$

Für die **Luft** wird berücksichtigt, dass das Gebäude aus einem Quader mit einem daraufgesetzten dreieckigen Prisma besteht. Sein Volumen beträgt

$$\begin{aligned} V_{\text{air}} &= (8.00)(15.00)(3.00) + \frac{1}{2}(8.00)(2.00)(15.00) \\ &= 360 + 120 \\ &= 480 \text{ m}^3. \end{aligned}$$

Das Becken liegt unterhalb des Fußbodens, daher wird sein Volumen nicht abgezogen.

Bei der Anfangstemperatur $T_i = 283.15 \text{ K}$ ergibt die ideale Gasgleichung mit $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$n_{\text{air}} = \frac{pV}{RT_i} = \frac{(1.013 \times 10^5)(480)}{(8.314)(283.15)} = 2.06549 \times 10^4 \text{ mol}.$$

Die molare Wärmekapazität des Gemisches beträgt

$$\begin{aligned} C_{p,\text{air}} &= 0.210 C_p(\text{O}_2) + 0.790 C_p(\text{N}_2) \\ &= 0.210(29.4) + 0.790(29.1) \\ &= 29.163 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

Die Aufgabe verlangt das Erwärmen der anfänglich vorhandenen Luftmenge bei konstantem Druck, daher ist C_p zu verwenden:

$$\begin{aligned} Q_{\text{air}} &= n_{\text{air}} C_{p,\text{air}} (30.0 - 10.0) \\ &= (2.06549 \times 10^4)(29.163)(20.0) \text{ J} \\ &= 12.0472 \text{ MJ} \\ &\approx \boxed{12.0 \text{ MJ}}. \end{aligned}$$

1.4 — Wärmeverlust während der Feier

Wärme wird durch die vier Wände einschließlich der beiden dreieckigen Giebel sowie durch die beiden geneigten Dachflächen übertragen.

Die rechteckige Wandfläche beträgt

$$A_{\text{rectangular}} = 2(15.00)(3.00) + 2(8.00)(3.00) = 138.0 \text{ m}^2.$$

Die Gesamtfläche der dreieckigen Giebel beträgt

$$A_{\text{gables}} = 2 \left[\frac{1}{2} (8.00)(2.00) \right] = 16.0 \text{ m}^2.$$

Die schräge Strecke von einer Traufe bis zum First beträgt

$$s = \sqrt{(8.00/2)^2 + (2.00)^2} = \sqrt{20.00} = 4.47214 \text{ m}.$$

Damit beträgt die Dachfläche

$$A_{\text{roof}} = 2(15.00)(4.47214) = 134.164 \text{ m}^2.$$

Die gesamte Fläche, durch die Wärme nach außen geleitet wird, beträgt

$$A = 138.0 + 16.0 + 134.164 = 288.164 \text{ m}^2.$$

Die Temperaturdifferenz, die Dicke und die Dauer betragen

$$\Delta T = 30.0 - 5 = 25 \text{ K}, \quad d = 0.200 \text{ m}, \quad \Delta t = 12(3600) = 43200 \text{ s}.$$

Durch Umstellen der angegebenen Gleichung für den Wärmefluss erhält man

$$Q_{\text{loss}} = \frac{\lambda A \Delta T \Delta t}{d}.$$

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} Q_{\text{loss}} &= \frac{(1.00)(288.164)(25)(43200)}{0.200} \text{ J} \\ &= 1.556086 \times 10^9 \text{ J} \\ &= 1556.09 \text{ MJ} \\ &\approx \boxed{1.56 \times 10^3 \text{ MJ}}. \end{aligned}$$

Dies ist die Wärme, die während der Feier zugeführt werden muss, um die Innentemperatur aufrechtzuerhalten.

1.5 — Gesamtenergie, Gasverbrauch und Kosten

Durch Addition der Ergebnisse ohne vorzeitiges Runden erhält man

$$\begin{aligned} Q_{\text{total}} &= Q_{\text{water}} + Q_{\text{air}} + Q_{\text{loss}} \\ &= 1316.287 + 12.047 + 1556.086 \\ &= 2884.42 \text{ MJ} \\ &\approx \boxed{2.88 \times 10^3 \text{ MJ}}. \end{aligned}$$

Für die **Gasheizung** wird der von PUC angegebene Energiegehalt verwendet:

$$q_{\text{gas}} = 9.981 \text{ kWh m}^{-3} = 35.9316 \text{ MJ m}^{-3}.$$

Bei einem Wirkungsgrad von 90.0% liefert jeder Kubikmeter

$$q_{\text{useful}} = 0.900(35.9316) = 32.33844 \text{ MJ m}^{-3}.$$

Daraus folgt

$$V_{\text{gas}} = \frac{2884.42}{32.33844} = 89.1948 \text{ m}^3 \approx \boxed{89.2 \text{ m}^3}.$$

Die Brennstoffkosten betragen

$$C_{\text{gas,fuel}} = (89.1948 \text{ m}^3)(0.40 \text{ € m}^{-3}) = 35.68 \text{ €}.$$

Einschließlich der Gerätemiete ergibt sich

$$C_{\text{gas,total}} \approx 35.68 + 150.00 = 185.68 \text{ €}.$$

Für die **elektrische Heizung** ergibt sich bei einem Wirkungsgrad von 100% die benötigte elektrische Energie zu

$$E_{\text{electricity}} = \frac{2884.42}{3.600} = 801.228 \text{ kWh.}$$

Die Stromkosten betragen

$$C_{\text{electricity,energy}} = (801.228)(0.137) = 109.77 \text{ €}.$$

Einschließlich der Gerätemiete ergibt sich

$$C_{\text{electricity,total}} \approx 109.77 + 100.00 = 209.77 \text{ €}.$$

Die geschätzte Ersparnis bei der Wahl von Gas beträgt

$$209.77 - 185.68 = 24.09 \text{ €}.$$

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 2: Kinetik an Katalysatoroberflächen

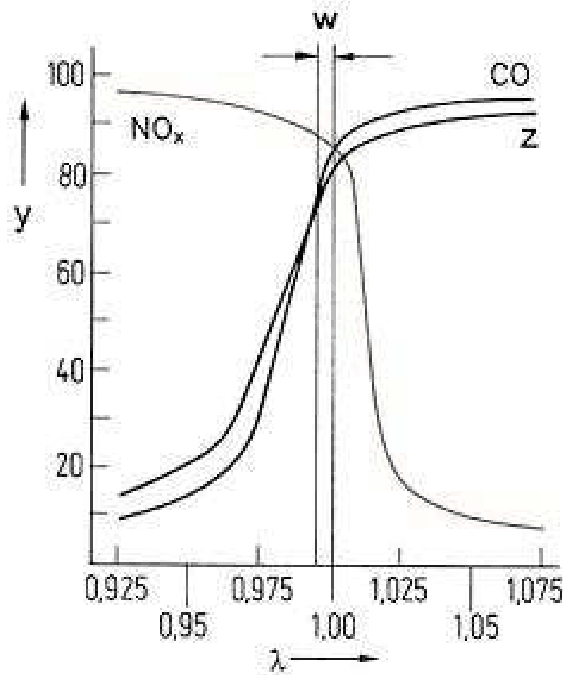
Die Abgase eines Ottomotors enthalten neben anderen Verbindungen die Hauptschadstoffe Kohlenstoffmonoxid, Stickstoffmonoxid und unverbrannte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Octan. Um ihre Emissionen zu minimieren, werden sie in einem geregelten Drei-Wege-Katalysator zu Kohlenstoffdioxid, Stickstoff und Wasser umgesetzt.

2.1 Vervollständigen Sie die chemischen Reaktionsgleichungen für die Reaktionen der Hauptschadstoffe im Katalysator.

Um die Hauptschadstoffe optimal aus dem Abgas eines Ottomotors zu entfernen, wird der λ -Wert durch ein elektrochemisches Element, die sogenannte Lambdasonde, bestimmt. Diese befindet sich im Abgasstrom zwischen Motor und Drei-Wege-Katalysator.

Der Lambdawert ist definiert als

$$\lambda = \frac{\text{zugeführte Luftmenge}}{\text{für die vollständige Verbrennung erforderliche Luftmenge}}.$$



w: λ -window

y: conversion efficiency (%)

z: Hydrocarbons

2.2 Beantworten Sie die Fragen auf dem Antwortblatt zur λ -Sonde.

Die Adsorption von Gasmolekülen an einer festen Oberfläche lässt sich in einem einfachen Modell mithilfe der Langmuir-Isotherme beschreiben:

$$\theta = \frac{K \times p}{1 + K \times p}$$

Dabei ist θ der Anteil der Oberflächenplätze, die von Gasmolekülen besetzt sind, p der Gasdruck und K eine Konstante.

Die Adsorption eines Gases bei 25 °C lässt sich mithilfe der Langmuir-Isotherme mit $K = 0.85 \text{ kPa}^{-1}$ beschreiben.

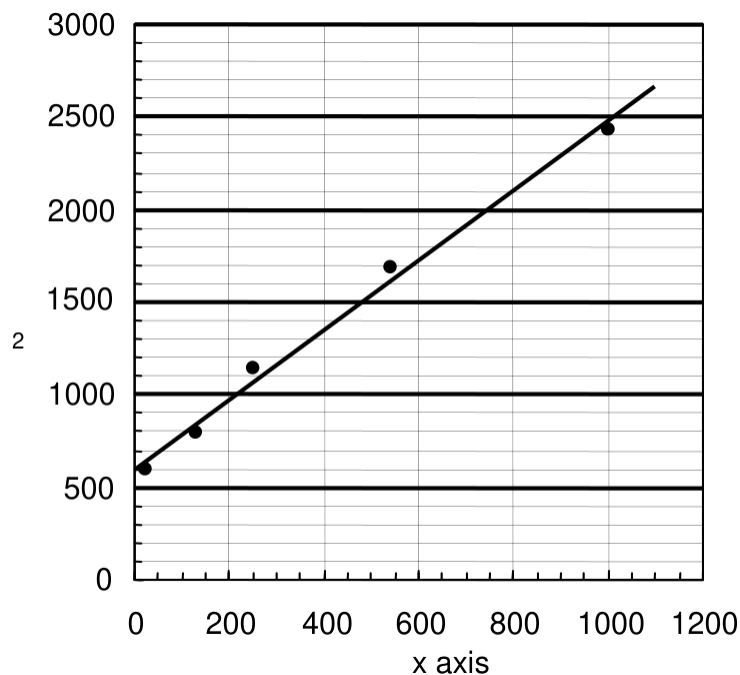
2.3 a) Bestimmen Sie den Bedeckungsgrad θ bei einem Druck von 0.65 kPa.

b) Bestimmen Sie den Druck p , bei dem 15 % der Oberfläche bedeckt sind.

c) Die Geschwindigkeit r der Zersetzung von Gasmolekülen an einer festen Oberfläche hängt vom Bedeckungsgrad θ ab (die Rückreaktion wird vernachlässigt): $r = k\theta$

Geben Sie die Ordnung der Zersetzungsreaktion bei niedrigen und bei hohen Gasdrücken an, unter der Annahme, dass die oben angegebene Langmuir-Isotherme gilt (die Produkte sind zu vernachlässigen).

d) Daten zur Adsorption eines anderen Gases an einer Metalloberfläche (bei 25 °C)



x axis: $p \cdot (\text{Pa})^{-1}$

y axis: $p \cdot V_a^{-1} \cdot (\text{Pa cm}^{-3})^{-1}$

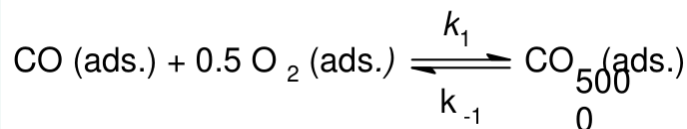
V_a is the gas volume that has been adsorbed.

Bestimmen Sie, sofern die Langmuir-Isotherme anwendbar ist, das für eine vollständige Bedeckung der Metalloberfläche erforderliche Gasvolumen $V_{a,\text{max}}$ und das Produkt $KV_{a,\text{max}}$.

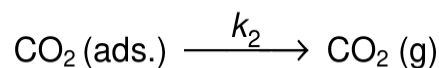
Hinweis: Setzen Sie $\theta = V_a/V_{a,\text{max}}$.

Nehmen Sie an, dass die katalytische Oxidation von CO an einer Pd-Oberfläche mit gleichwertigen Oberflächenplätzen folgendermaßen abläuft:

In einem ersten Schritt bilden adsorbiertes CO und adsorbiertes O₂ in einem schnellen Gleichgewicht adsorbiertes CO₂,



In einem langsamen zweiten Schritt wird CO₂ anschließend von der Oberfläche desorbiert:



2.4 Leiten Sie die Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von CO₂ (g) als Funktion der Partialdrücke der Reaktionskomponenten her.

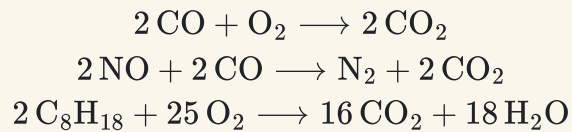
Hinweis: Verwenden Sie die Langmuir-Isotherme mit der entsprechenden Anzahl an Gaskomponenten

$$\theta_i = \frac{K_i \times p_i}{1 + \sum_j K_j \times p_j} \quad \text{j: relevante Gaskomponenten}$$

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- 2.1



- 2.2 Die gleichzeitige Entfernung der drei Schadstoffe erfordert einen Betrieb innerhalb des schmalen λ -Fensters nahe $\lambda = 1$, im Diagramm leicht auf der kraftstoffreichen Seite.

$\lambda < 1$: kraftstoffreich, Luftmangel.

$\lambda > 1$: kraftstoffarm, Luftüberschuss.

Die Sonde liefert eine vom Sauerstoffgehalt abhängige Spannung, die zur Regelung des Luft-Kraftstoff-Verhältnisses verwendet wird. Die einzelnen Aussagen des Antwortblatts liegen nicht vor.

- 2.3(a) $\theta \approx 0.36$, oder ein Bedeckungsgrad von ungefähr 36%.

- 2.3(b) $p \approx 0.21 \text{ kPa}$.

- 2.3(c) Erste Ordnung bei niedrigem Druck, $Kp \ll 1$; nullte Ordnung bei hohem Druck, $Kp \gg 1$.

- 2.3(d) Aus der eingezeichneten Geraden:

$$V_{a,\max} \approx 0.53 \text{ cm}^3, \quad KV_{a,\max} \approx 1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ Pa}^{-1}.$$

- 2.4

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} \sqrt{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}}{D^{3/2}}$$

Für die kompetitive Adsorption ausschließlich der Edukte gilt

$$D = 1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}.$$

Wird gasförmiges Kohlenstoffdioxid ebenfalls als konkurrierendes Adsorbat berücksichtigt, verwendet man

$$D = 1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}.$$

Der Unterschied wird weiter unten erläutert.

Lösung

Die in der Lösung verwendeten Moleküle und Ionen sind:

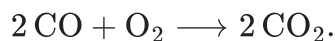
Name	Formel	SMILES
Kohlenstoffmonoxid	CO	[C-]#[O+]
Stickstoffmonoxid, auch Stickoxid genannt	NO	[N]=O
Octan, dargestellt durch <i>n</i> -Octan	C ₈ H ₁₈	CCCCCCCC
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	O=C=O

Name	Formel	SMILES
Distickstoff	N ₂	N#N
Wasser	H ₂ O	o
Disauerstoff	O ₂	O=O
Oxidion	O ²⁻	[O-2]

Alle Octanisomere haben dieselbe Verbrennungsstöchiometrie. Diese SMILES beschreiben die Identität der Moleküle; sie legen keine Adsorptionsgeometrien auf Palladium fest. Die konventionelle SMILES-Darstellung von Disauerstoff legt auch dessen elektronischen Triplett-Grundzustand nicht fest.

2.1 — Reaktionen im Katalysator

Kohlenstoffmonoxid wird zu Kohlenstoffdioxid oxidiert:



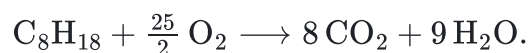
Die Oxidationszahl des Kohlenstoffs ändert sich von +2 zu +4.

Stickstoffmonoxid wird zu Stickstoff reduziert, wobei Kohlenstoffmonoxid die Reduktionsäquivalente liefert:

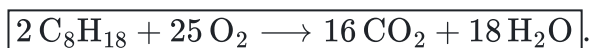


Die Oxidationszahl jedes Stickstoffatoms ändert sich von +2 zu 0, wobei es zwei Elektronen aufnimmt. Die Oxidationszahl jedes Kohlenstoffatoms ändert sich von +2 zu +4, wobei es zwei Elektronen abgibt. Somit beträgt das erforderliche Stoffmengenverhältnis von Stickstoffmonoxid zu Kohlenstoffmonoxid 1 : 1.

Bei der vollständigen Oxidation eines Octanmoleküls entstehen acht Kohlenstoffdioxidmoleküle und neun Wassermoleküle:



Die Produkte enthalten $16 + 9 = 25$ Sauerstoffatome. Durch Multiplikation mit zwei erhält man ganzzahlige Koeffizienten:



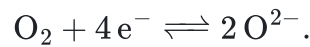
2.2 — Lambdasonde und Betriebsfenster

Aus der Definition von λ ergibt sich unmittelbar:

Bedingung	Luft-Kraftstoff-Gemisch	Auswirkung auf die Umsetzung
$\lambda < 1$	Fett; weniger Luft als für die vollständige Verbrennung erforderlich	Die Reduktion von Stickstoffmonoxid wird begünstigt, die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenwasserstoffen wird jedoch durch die Verfügbarkeit von Sauerstoff begrenzt.
$\lambda \approx 1$	Annähernd stöchiometrisch	Ein enger Bereich ermöglicht eine effiziente gleichzeitige Oxidation und Reduktion.
$\lambda > 1$	Mager; Luftüberschuss	Die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenwasserstoffen wird begünstigt, während die Reduktion von Stickstoffmonoxid ineffizient wird.

Im Diagramm ist das Betriebsfenster der schmale Bereich zwischen den beiden markierten senkrechten Linien unmittelbar unterhalb von und ungefähr bei $\lambda = 1$. Die fallende Kurve steht für Stickstoffoxide; die beiden ansteigenden Kurven stehen für Kohlenstoffmonoxid und Kohlenwasserstoffe.

Eine herkömmliche sauerstoffionenleitende Lambdasonde ist eine elektrochemische Sauerstoffkonzentrationszelle. Ihr Elektrodengleichgewicht lautet



Oxidionen bewegen sich durch den Festelektrolyten, Elektronen durch den äußeren Stromkreis.

Mit Referenzluft auf der einen Seite und Abgas auf der anderen beträgt die ideale Zellspannung, wenn die Referenzelektrode als positiv angenommen wird,

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2, \text{reference}}}{p_{\text{O}_2, \text{exhaust}}} \right).$$

Dabei ist T die Betriebstemperatur der Sonde.

Das Abgas eines fetten Gemisches hat einen sehr niedrigen Sauerstoffpartialdruck und liefert eine relativ hohe Spannung. Das Abgas eines mageren Gemisches hat einen höheren Sauerstoffpartialdruck und liefert eine niedrigere Spannung. Dieses Signal ermöglicht es der Motorsteuerung, die Kraftstoffzufuhr anzupassen und λ innerhalb des Betriebsfensters zu halten.

2.3(a) — Bedeckungsgrad

Unter Verwendung von

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp},$$

beträgt das dimensionslose Produkt

$$Kp = (0.85 \text{ kPa}^{-1})(0.65 \text{ kPa}) = 0.5525.$$

Daher gilt

$$\theta = \frac{0.5525}{1.5525} = 0.35588.$$

Auf zwei signifikante Stellen gerundet:

$$\boxed{\theta = 0.36, \quad \text{Bedeckungsgrad} = 36\%}.$$

2.3(b) — Druck für einen Bedeckungsgrad von 15 %

Durch Umstellen der Langmuir-Gleichung erhält man

$$\begin{aligned} \theta(1 + Kp) &= Kp, \\ \theta &= Kp(1 - \theta), \end{aligned}$$

also

$$p = \frac{\theta}{K(1 - \theta)}.$$

Bei $\theta = 0.15$ gilt

$$p = \frac{0.15}{(0.85 \text{ kPa}^{-1})(0.85)} = 0.20761 \text{ kPa}.$$

Somit ergibt sich

$$p = 0.21 \text{ kPa}.$$

2.3(c) — Reaktionsordnungen in den Grenzfällen

Einsetzen der Langmuir-Isotherme in $r = k\theta$ ergibt

$$r = \frac{kKp}{1 + Kp}.$$

Bei niedrigem Druck, $Kp \ll 1$:

$$r \approx kKp.$$

Die Geschwindigkeit ist proportional zum Druck, daher ist die Reaktion **erster Ordnung**.

Bei hohem Druck, $Kp \gg 1$:

$$r \approx k.$$

Die Oberfläche ist nahezu vollständig bedeckt. Eine Druckerhöhung führt praktisch zu keiner weiteren Zunahme des Bedeckungsgrads oder der Geschwindigkeit, daher ist die Reaktion **nullter Ordnung**.

Der kontinuierliche Übergang lässt sich durch die scheinbare Reaktionsordnung ausdrücken:

$$n = \frac{d \ln r}{d \ln p} = \frac{1}{1 + Kp}.$$

2.3(d) — Maximales adsorbiertes Volumen

Mit der vorgegebenen Zuordnung

$$\theta = \frac{V_a}{V_{a,\max}},$$

wird die Langmuir-Gleichung zu

$$V_a = V_{a,\max} \frac{Kp}{1 + Kp}.$$

Durch Umstellen erhält man die Geradengleichung

$$\frac{p}{V_a} = \frac{1}{KV_{a,\max}} + \frac{p}{V_{a,\max}}.$$

Somit hat eine Auftragung von p/V_a gegen p

$$\text{Steigung } m = \frac{1}{V_{a,\max}}, \quad \text{Ordinatenabschnitt } b = \frac{1}{KV_{a,\max}}.$$

Die Abszisse des Diagramms gibt den Druck in Pascal an, die Ordinate p/V_a in Pa cm^{-3} . Aus der eingezeichneten Geraden liest man näherungsweise ab:

$$b \approx 600 \text{ Pa cm}^{-3},$$

und unter Verwendung ihres Ordinatenwerts nahe $p = 1000 \text{ Pa}$ erhält man

$$m \approx \frac{(2500 - 600) \text{ Pa cm}^{-3}}{1000 \text{ Pa}} = 1.9 \text{ cm}^{-3}.$$

Folglich gilt

$$V_{a,\max} = \frac{1}{m} \approx \frac{1}{1.9 \text{ cm}^{-3}} = \boxed{0.53 \text{ cm}^3},$$

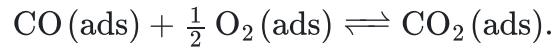
und

$$KV_{a,\max} = \frac{1}{b} \approx \frac{1}{600 \text{ Pa cm}^{-3}} = \boxed{1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ Pa}^{-1}}.$$

Dies sind grafisch ermittelte Näherungswerte für das zweite Gas.

2.4 — Geschwindigkeit der Bildung von Kohlenstoffdioxid

Das vorgegebene Oberflächengleichgewicht lautet



Bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf dieses Gleichgewicht lauten die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion

$$v_1 = k_1 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2}, \quad v_{-1} = k_{-1} \theta_{\text{CO}_2}.$$

Da dieser Schritt im Vergleich zur Desorption schnell ist, gilt

$$k_1 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2} \approx k_{-1} \theta_{\text{CO}_2},$$

woraus folgt:

$$\theta_{\text{CO}_2} = \frac{k_1}{k_{-1}} \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2}.$$

Der langsame Schritt lautet



also gilt bei derselben auf den Bedeckungsgrad bezogenen Definition der Geschwindigkeit wie in 2.3(c)

$$r = k_2 \theta_{\text{CO}_2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2}.$$

Den gemeinsamen Nenner der kompetitiven Adsorption schreiben wir als

$$D = 1 + \sum_j K_j p_j.$$

Die angegebene Isotherme liefert dann

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}}}{D}, \quad \theta_{\text{O}_2} = \frac{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}{D}.$$

Einsetzen ergibt

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} \sqrt{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}}{D^{3/2}}.$$

Der Exponent im Nenner ist $1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$.

Für die kompetitive Langmuir-Näherung, die ausschließlich die Edukte berücksichtigt, gilt

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} \sqrt{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2})^{3/2}}.$$

Wenn die Angabe „relevante Gaskomponenten“ die kompetitive Adsorption von gasförmigem Kohlenstoffdioxid einschließt, lautet der formale Ausdruck für drei Komponenten stattdessen

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} \sqrt{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}}}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2})^{3/2}}.$$

Setzt man den Beitrag der Produktadsorption gleich null, erhält man wieder den Ausdruck, der ausschließlich die Edukte berücksichtigt.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 3: Verbindungen einwertiger Erdalkalimetalle?

In der Vergangenheit gab es mehrere Berichte über Verbindungen des einwertigen Calciums. Bis vor Kurzem war die Natur dieser „Verbindungen“ nicht bekannt, doch sie sind für Festkörperchemiker nach wie vor von großem Interesse.

Es wurden Versuche unternommen, CaCl_2 zu CaCl zu reduzieren, und zwar mit

(a) Calcium (b) Wasserstoff (c) Kohlenstoff

3.1 Geben Sie die entsprechenden Reaktionsgleichungen an, die möglicherweise zur Bildung von CaCl führen könnten.

Nach einem Versuch, CaCl_2 mit der stöchiometrischen Stoffmenge an Ca im molaren Verhältnis 1 : 1 zu reduzieren, erhält man eine inhomogene graue Substanz. Eine genauere Betrachtung unter dem Mikroskop zeigt silbrig glänzende Metallteilchen und farblose Kristalle.

3.2 Aus welchen Substanzen bestehen die Metallteilchen und die farblosen Kristalle?

Beim Versuch, CaCl_2 mit elementarem Wasserstoff zu reduzieren, entsteht ein weißes Produkt. Die Elementaranalyse zeigt, dass die Probe 52.36 Massen-% Calcium und 46.32 Massen-% Chlor enthält.

3.3 Bestimmen Sie die Verhältnisformel der gebildeten Verbindung.

Beim Versuch, CaCl_2 mit elementarem Kohlenstoff zu reduzieren, entsteht ein rotes kristallines Produkt. Das durch Elementaranalyse bestimmte Stoffmengenverhältnis von Ca und Cl beträgt $n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) = 1.5 : 1$. Bei der Hydrolyse der roten kristallinen Substanz wird dasselbe Gas freigesetzt wie bei der Hydrolyse von Mg_2C_3 .

3.4 a) Stellen Sie die beiden acyclischen Konstitutionsisomere des Gases dar, die bei der Hydrolyse entstehen.

b) Welche Verbindung entsteht bei der Reaktion von CaCl_2 mit Kohlenstoff?

(Unter der Voraussetzung, dass einwertiges Calcium nicht existiert.)

Da keiner dieser Versuche zur Bildung von CaCl führt, muss die hypothetische Struktur von CaCl näher betrachtet werden. Man kann annehmen, dass CaCl wahrscheinlich in einer einfachen Kristallstruktur kristallisiert.

Das Radienverhältnis von Kation $r(\text{M}^{m+})$ und Anion $r(\text{X}^{x-})$ in Salzen bestimmt häufig die Kristallstruktur einer bestimmten Verbindung, wie in der folgenden Tabelle für MX -Verbindungen gezeigt.

Koordinationszahl von M	Anordnung der umgebenden X	Radienverhältnis r_M/r_X	Strukturtyp	Geschätzte $\Delta_L H^0$ für CaCl
3	Dreieckig	0.155 – 0.225	BN	$-663.8 \text{ kJ mol}^{-1}$
4	Tetraedrisch	0.225 – 0.414	ZnS	$-704.8 \text{ kJ mol}^{-1}$
6	Oktaedrisch	0.414 – 0.732	NaCl	$-751.9 \text{ kJ mol}^{-1}$
8	Kubisch	0.732 – 1.000	CsCl	$-758.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_L H^0(\text{CaCl})$ ist für die Reaktion $\text{Ca}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{CaCl}(\text{s})$ definiert.

3.5 a) Welchen Strukturtyp hat CaCl wahrscheinlich?

$[r(\text{Ca}^+) \approx 120 \text{ pm (geschätzt)}, r(\text{Cl}^-) \approx 167 \text{ pm}]$

Für die Entscheidung, ob CaCl thermodynamisch stabil ist oder nicht, ist nicht nur die Gitterenergie $\Delta_L H^0$ von CaCl wichtig. Um zu entscheiden, ob es gegenüber dem Zerfall in seine Elemente stabil ist, muss die Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^0$ von CaCl bekannt sein.

b) Berechnen Sie den Wert von $\Delta_f H^0(\text{CaCl})$ mithilfe eines Born-Haber-Kreisprozesses.

Schmelzenthalpie	$\Delta_{\text{fusion}} H^0(\text{Ca})$		9.3 kJ mol^{-1}
Ionisierungsenthalpie	$\Delta_{1. \text{IE}} H(\text{Ca})$	$\text{Ca} \longrightarrow \text{Ca}^+$	$589.7 \text{ kJ mol}^{-1}$
Ionisierungsenthalpie	$\Delta_{2. \text{IE}} H(\text{Ca})$	$\text{Ca}^+ \longrightarrow \text{Ca}^{2+}$	$1145.0 \text{ kJ mol}^{-1}$
Verdampfungsenthalpie	$\Delta_{\text{vap}} H^0(\text{Ca})$		$150.0 \text{ kJ mol}^{-1}$
Dissoziationsenergie	$\Delta_{\text{diss}} H(\text{Cl}_2)$	$\text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{Cl}$	$240.0 \text{ kJ mol}^{-1}$
Bildungsenthalpie	$\Delta_f H^0(\text{CaCl}_2)$		$-796.0 \text{ kJ mol}^{-1}$
Elektronenaffinität	$\Delta_{\text{EA}} H(\text{Cl})$	$\text{Cl} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-$	$-349.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

Um zu entscheiden, ob CaCl thermodynamisch stabil gegenüber der Disproportionierung zu Ca und CaCl_2 ist, muss die Standardenthalpie dieses Vorgangs berechnet werden. (Die Entropieänderung ΔS ist in diesem Fall sehr klein, sodass ihr Einfluss vernachlässigbar ist.)

3.6 Findet die Disproportionierung von CaCl aus thermodynamischer Sicht statt? Begründen Sie Ihre Entscheidung durch eine Berechnung!

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **3.1 (a)** $\text{CaCl}_2 + \text{Ca} \longrightarrow 2 \text{CaCl}$.
- **3.1 (b)** $2 \text{CaCl}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{CaCl} + 2 \text{HCl}$.
- **3.1 (c)** $4 \text{CaCl}_2 + \text{C} \longrightarrow 4 \text{CaCl} + \text{CCl}_4$.
- **3.2** Metallteilchen: Calcium, Ca. Farblose Kristalle: Calciumchlorid, CaCl_2 .
- **3.3** Calciumhydridchlorid, $\boxed{\text{CaHCl}}$, das zweiwertiges Calcium enthält.
- **3.4 (a)** Propin, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, SMILES $\text{CC}\# \text{C}$; und Propadien (Allen), $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$, SMILES $\text{C}=\text{C}=\text{C}$.
- **3.4 (b)** Calciumcarbidchlorid, $\boxed{\text{Ca}_3\text{C}_3\text{Cl}_2}$.

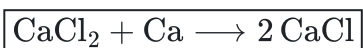
- **3.5 (a)** Die NaCl-Struktur (Steinsalzstruktur) mit der Koordinationszahl 6 und oktaedrischer Koordination.
- **3.5 (b)** $\Delta_f H^\circ(\text{CaCl}) = -231.9 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **3.6** Ja. Für $2 \text{ CaCl}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ca}(\text{s}) + \text{CaCl}_2(\text{s})$ gilt $\Delta_r H^\circ = -332.2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Bei dem angegebenen vernachlässigbaren Entropiebeitrag ist die Disproportionierung thermodynamisch begünstigt.

Lösung

Die folgenden SMILES beschreiben diskrete Moleküle oder formale konstituierende Ionen. Sie geben nicht die ausgedehnten Kristallgitter der Feststoffe an.

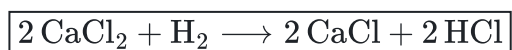
3.1 — Hypothetische Reaktionen zur Bildung von Calcium(I)-chlorid

(a) Calcium



Calcium in der Oxidationsstufe $+II$ nimmt ein Elektron auf, während elementares Calcium ein Elektron abgibt. Beide würden somit zu Calcium(I) werden.

(b) Wasserstoff



Die beiden Wasserstoffatome wechseln von der Oxidationsstufe 0 zu $+I$ und liefern damit die zwei Elektronen, die zur Reduktion zweier Calciumatome von $+II$ zu $+I$ benötigt werden.

Die molekularen Spezies sind Wasserstoff, SMILES $[\text{H}][\text{H}]$, und Chlorwasserstoff, SMILES $[\text{H}]\text{Cl}$.

(c) Kohlenstoff



Kohlenstoff wechselt von der Oxidationsstufe 0 zu $+IV$ und liefert damit vier Elektronen zur Reduktion von vier Calciumatomen von $+II$ zu $+I$. Tetrachlormethan hat die SMILES $\text{ClC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.

Diese Gleichungen beschreiben die vorgeschlagene Bildung von CaCl; sie belegen nicht, dass diese tatsächlich stattfindet.

3.2 — Identifizierung der beiden Phasen

Die silbrig glänzenden Teilchen sind **metallisches Calcium**, Ca , und die farblosen Kristalle sind **Calciumchlorid**, CaCl_2 .

Ein Gemisch, das jeweils ein Mol beider Substanzen enthält, enthält zwei Mol Calciumatome und zwei Mol Chloratome. Sein gesamtes Atomverhältnis beträgt somit 1 : 1, obwohl es aus getrennten Phasen von elementarem Calcium und Calciumchlorid besteht. Dieses Verhältnis in der Gesamtprobe allein ist kein Nachweis für eine homogene CaCl-Verbindung.

Calciumchlorid enthält Calcium(II)-Ionen, Ca^{2+} , SMILES $[\text{Ca}+2]$, und Chloridionen, Cl^- , SMILES $[\text{Cl}-]$.

3.3 – Verhältnisformel des weißen Produkts

Der Massenanteil, der nicht auf Calcium und Chlor entfällt, wird Wasserstoff zugeordnet:

$$w(\text{H}) = 100.00 - 52.36 - 46.32 = 1.32\%.$$

Unter Verwendung der üblichen Näherungswerte für die molaren Atommassen, $M(\text{Ca}) = 40.08$, $M(\text{Cl}) = 35.45$ und $M(\text{H}) = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$, enthält eine Probe von 100.00 g:

Element	Masse	Stoffmenge
Calcium	52.36 g	$52.36/40.08 = 1.306 \text{ mol}$
Chlor	46.32 g	$46.32/35.45 = 1.307 \text{ mol}$
Wasserstoff	1.32 g	$1.32/1.008 = 1.31 \text{ mol}$

Folglich gilt

$$n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) : n(\text{H}) \approx 1 : 1 : 1,$$

und die Verhältnisformel lautet

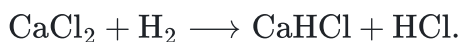


Dies ist **Calciumhydridchlorid**. Seine konstituierenden Ionen sind Calcium(II), Chlorid und Hydrid, H^- , SMILES [H-]. Ihre Ladungen gleichen sich wie folgt aus:

$$(+2) + (-1) + (-1) = 0.$$

Eine formale ionische SMILES für diese Zusammensetzung lautet [Ca+2].[H-].[Cl-].

Die entsprechende ausgeglichene Reaktionsgleichung lautet

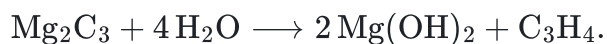


Wasserstoff bildet sowohl Hydrid als auch Chlorwasserstoff; Calcium verbleibt in der Oxidationsstufe $+II$.

3.4 (a) – Die beiden acyclischen Hydrolyseprodukte

In Magnesiumcarbid, Mg_2C_3 , erfordern zwei Magnesium(II)-Ionen eine Carbideinheit aus drei Kohlenstoffatomen mit der Gesamtladung $4-$. Formal handelt es sich dabei um das **Tricarbon(4-)-Ion**, C_3^{4-} ; eine SMILES in Lewis-Darstellung lautet [C-2]=C=[C-2]. Diese Darstellung gibt eine formale Zuordnung von Bindungen und Ladungen an, nicht die Koordination im Feststoff.

Durch Hydrolyse werden dieser Einheit vier Wasserstoffatome zugeführt:



Hier hat Wasser die SMILES O; Magnesium(II), Mg^{2+} , hat die SMILES [Mg+2]; und Hydroxid, OH^- , hat die SMILES [OH-].

Der Kohlenwasserstoff hat somit die Summenformel C_3H_4 . Sein Ungesättigtheitsgrad beträgt

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

Für ein acyclisches Molekül mit drei Kohlenstoffatomen bestehen die beiden Möglichkeiten in einer Dreifachbindung oder zwei kumulierten Doppelbindungen:

Name	Struktur	SMILES
Propin	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	<chem>cc\#c</chem>

Name	Struktur	SMILES
Propadien (Allen)	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{C}=\text{C}=\text{C}$

Der Molekülabschnitt von Propin mit der Dreifachbindung ist linear. In Propadien ist das Gerüst aus drei Kohlenstoffatomen linear, und die beiden endständigen CH_2 -Gruppen liegen in zueinander senkrechten Ebenen; die SMILES allein zeigt diese Geometrie nicht.

3.4 (b) — Formel der roten kristallinen Verbindung

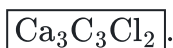
Das gemessene Verhältnis von Calcium zu Chlor beträgt

$$n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) = 1.5 : 1 = 3 : 2.$$

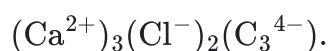
Drei Calcium(II)-Ionen und zwei Chloridionen haben die Nettoladung

$$3(+2) + 2(-1) = +4.$$

Das Hydrolyseergebnis identifiziert das verbleibende Anion als eine C_3^{4-} -Einheit. Eine solche Einheit gleicht diese Ladung genau aus, sodass sich ergibt:



Das Produkt ist somit ein **Calcium(II)-carbidchlorid** mit der formalen ionischen Zusammensetzung



Seine ausgeglichene Hydrolysegleichung lässt sich wie folgt schreiben:



Dies erklärt sowohl das Elementverhältnis als auch den freigesetzten Kohlenwasserstoff mit drei Kohlenstoffatomen.

3.5 (a) — Vorhergesagte Kristallstruktur

Mit den angegebenen Radien erhält man

$$\frac{r(\text{Ca}^+)}{r(\text{Cl}^-)} = \frac{120 \text{ pm}}{167 \text{ pm}} = 0.719.$$

Dies liegt innerhalb des in der Tabelle angegebenen Intervalls

$$0.414 \leq \frac{r_{\text{M}}}{r_{\text{X}}} \leq 0.732.$$

Die vorhergesagte Struktur ist daher die **NaCl- oder Steinsalzstruktur**. Jedes Calcium(I)-Ion ist oktaedrisch von sechs Chloridionen umgeben, und jedes Chloridion hat sechs Calcium(I)-Ionen als nächste Nachbarn.

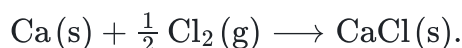
Calcium(I), Ca^+ , hat die SMILES $[\text{Ca}^+]$. Die formale ionische Zusammensetzung des hypothetischen Calcium(I)-chlorids lautet $[\text{Ca}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$; seine oktaedrische Koordination im Kristall muss gesondert beschrieben werden.

Die zugehörige Gitterbildungsenthalpie beträgt

$$\boxed{\Delta_{\text{L}}H^\circ = -751.9 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

3.5 (b) — Born–Haber-Berechnung

Die Standardbildungsreaktion lautet



Molekulares Chlor hat die SMILES `c1c1`; ein gasförmiges Chloratom wird durch `[Cl]` und ein gasförmiges Calciumatom durch `[Ca]` dargestellt.

Die folgenden Schritte ergeben in der Summe die Bildungsreaktion:

Schritt	Reaktion	Enthalpiebeitrag, kJ mol^{-1}
Schmelzen von Calcium	$\text{Ca(s)} \longrightarrow \text{Ca(l)}$	+9.3
Verdampfen von Calcium	$\text{Ca(l)} \longrightarrow \text{Ca(g)}$	+150.0
Erste Ionisierung von Calcium	$\text{Ca(g)} \longrightarrow \text{Ca}^+(\text{g}) + \text{e}^-$	+589.7
Atomisierung eines halben Mols Chlor	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Cl(g)}$	$+\frac{1}{2}(240.0) = +120.0$
Elektronenanlagerung an Chlor	$\text{Cl(g)} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$	-349.0
Bildung des Ionengitters	$\text{Ca}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{CaCl(s)}$	-751.9

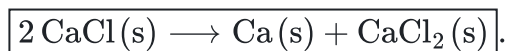
Nach dem Satz von Hess gilt

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H^\circ(\text{CaCl}) &= \Delta_{\text{fusion}} H^\circ + \Delta_{\text{vap}} H^\circ + \Delta_{1. \text{IE}} H \\
 &\quad + \frac{1}{2} \Delta_{\text{diss}} H(\text{Cl}_2) + \Delta_{\text{EA}} H(\text{Cl}) + \Delta_L H^\circ \\
 &= 9.3 + 150.0 + 589.7 + 120.0 - 349.0 - 751.9 \\
 &= \boxed{-231.9 \text{ kJ mol}^{-1}}.
 \end{aligned}$$

Die zweite Ionisierungsenthalpie wird nicht verwendet, da die hypothetische Verbindung Calcium(I) enthält.

3.6 – Disproportionierung

Die ausgeglichene Disproportionierungsreaktion lautet



Ein Calcium(I)-Zentrum wird zu elementarem Calcium reduziert, während das andere zu Calcium(II) oxidiert wird.

Die Standardbildungsenthalpie von elementarem Calcium in seinem Standardzustand ist null. Daher gilt

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{Ca}) + \Delta_f H^\circ(\text{CaCl}_2) - 2\Delta_f H^\circ(\text{CaCl}) \\
 &= 0 - 796.0 - 2(-231.9) \\
 &= \boxed{-332.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.
 \end{aligned}$$

Dieser Wert gilt pro Mol Reaktionsumsatz gemäß der angegebenen Gleichung, wobei zwei Mol CaCl verbraucht werden; gleichbedeutend damit beträgt er -166.1 kJ pro Mol CaCl .

Unter der in der Aufgabe getroffenen Annahme eines vernachlässigbaren Entropiebeitrags gilt

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \approx -332.2 \text{ kJ mol}^{-1} < 0.$$

Somit ist die **Disproportionierung thermodynamisch begünstigt**. Obwohl die Bildung von hypothetischem CaCl aus seinen Elementen exotherm ist, ist das Gemisch aus metallischem Calcium und Calciumchlorid noch günstiger.

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

Aufgabe 4: Bestimmung von Atommassen

Die Reaktion des Elements X mit Wasserstoff führt zu einer Verbindungsklasse, die den Kohlenwasserstoffen analog ist. Aus 5.000 g X entstehen 5.628 g eines Gemisches der stöchiometrischen X-Analoga von Methan und Ethan im Stoffmengenverhältnis 2 : 1.

4.1 Bestimmen Sie anhand dieser Angaben die molare Masse von X. Geben Sie das chemische Symbol von X sowie die räumliche Struktur der beiden Produkte an.

Der folgende komplexere Fall ist von großem historischem Interesse.

Das Mineral Argyrodit ist eine stöchiometrische Verbindung, die Silber (Oxidationsstufe +1), Schwefel (Oxidationsstufe -2) und ein unbekanntes Element Y (Oxidationsstufe +4) enthält. Das Verhältnis der Massen von Silber und Y in Argyrodit beträgt $m(\text{Ag}) : m(\text{Y}) = 11.88 : 1$. Y bildet ein rötlich braunes niederes Sulfid (Oxidationsstufe von Y: +2) und ein weißes höheres Sulfid (Oxidationsstufe von Y: +4). Das farbige niedere Sulfid ist das Sublimat, das beim Erhitzen von Argyrodit in einem Wasserstoffstrom erhalten wird. Zurück bleiben Ag_2S und H_2S . Zur vollständigen Umsetzung von 10.0 g Argyrodit werden bei 400 K und 100 kPa 0.295 dm^3 Wasserstoff benötigt.

4.2 Bestimmen Sie anhand dieser Angaben die molare Masse von Y. Geben Sie das chemische Symbol von Y sowie die Verhältnisformel von Argyrodit an.

Die Atommassen stehen mit spektroskopischen Eigenschaften in Zusammenhang. Zur Bestimmung der als Wellenzahl ausgedrückten Schwingungsfrequenz $\tilde{\nu}$ chemischer Bindungen in IR-Spektren verwenden Chemiker das Hookesche Gesetz, das die Frequenz der Schwingung beschreibt (achten Sie auf die Einheiten!):

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\tilde{\nu}$ - Schwingungsfrequenz der Bindung, als Wellenzahl (cm^{-1})

c - Lichtgeschwindigkeit

k - Kraftkonstante als Maß für die Stärke der Bindung ($\text{N m}^{-1} = \text{kg s}^{-2}$)

μ reduzierte Masse in AB_4 , gegeben durch

$$\mu = \frac{3 m(A) m(B)}{3 m(A) + 4 m(B)}$$

$m(A)$, $m(B)$ - die Massen der beiden an der Bindung beteiligten Atome

Die Schwingungsfrequenz der C—H-Bindung in Methan beträgt bekanntermaßen 3030.00 cm^{-1} .

Die Schwingungsfrequenz des Z-Analogons von Methan beträgt bekanntermaßen 2938.45 cm^{-1} . Die Bindungsenthalpie einer C–H-Bindung in Methan beträgt $438.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Bindungsenthalpie einer Z–H-Bindung im Z-Analogon von Methan beträgt bekanntermaßen $450.2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

4.3 Bestimmen Sie mithilfe des Hookeschen Gesetzes die Kraftkonstante k einer C–H-Bindung.

Schätzen Sie die Kraftkonstante k einer Z–H-Bindung unter der Annahme ab, dass zwischen Kraftkonstante und Bindungsenthalpie eine lineare Proportionalität besteht.

Bestimmen Sie anhand dieser Angaben die Atommasse von Z.

Geben Sie das chemische Symbol von Z an.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **4.1:** $M(X) \approx 28.1 \text{ g mol}^{-1}$; $X = \text{Si}$, Silicium. Die Produkte sind **Silan**, SiH_4 , SMILES `[SiH4]`, mit tetraedrischer Geometrie, und **Disilan**, Si_2H_6 , SMILES `[SiH3][SiH3]`, mit annähernd tetraedrischer Koordination an jedem Siliciumatom und einer bevorzugten gestaffelten Konformation.
- **4.2:** $M(Y) \approx 72.6 \text{ g mol}^{-1}$; $Y = \text{Ge}$, Germanium. Argyrodit hat die Verhältnisformel Ag_8GeS_6 .
- **4.3:** $k_{\text{C-H}} = 490.4 \text{ N m}^{-1}$; $k_{\text{Z-H}} \approx 503.6 \text{ N m}^{-1}$. Die geschätzte Atommasse beträgt $m(Z) \approx 73.4 \text{ u}$, womit $Z = \text{Ge}$ identifiziert wird. Sein Methanalogon ist **German**, GeH_4 , SMILES `[GeH4]`.

Lösung

Die Aufgabenstellung enthält keine Tabelle mit Konstanten. Für die Berechnungen werden die üblichen Referenzwerte der molaren Massen verwendet:

$$M(\text{H}) = 1.008, \quad M(\text{C}) = 12.01, \quad M(\text{Ag}) = 107.87, \quad M(\text{S}) = 32.06 \text{ g mol}^{-1},$$

zusammen mit

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad c = 2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, \quad 1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}.$$

4.1

Methan, CH_4 , SMILES `c`, und Ethan, C_2H_6 , SMILES `cc`, haben die stöchiometrischen X-Analoga XH_4 bzw. X_2H_6 .

Ihre Stoffmengen seien $2t$ bzw. t . Das Gemisch enthält daher

$$n(X) = 2t + 2t = 4t, \quad n(\text{H-Atome}) = 4(2t) + 6t = 14t.$$

Die Massenzunahme entspricht der Masse des Wasserstoffs:

$$m(\text{H}) = 5.628 - 5.000 = 0.628 \text{ g}.$$

Folglich gilt

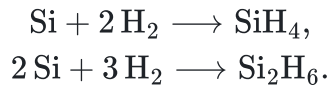
$$t = \frac{0.628 \text{ g}}{14(1.008 \text{ g mol}^{-1})} = 0.04450 \text{ mol},$$

und

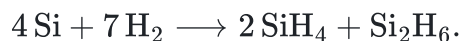
$$M(X) = \frac{5.000 \text{ g}}{4t} = 28.09 \text{ g mol}^{-1} \approx \boxed{28.1 \text{ g mol}^{-1}}.$$

Damit ist **Silicium**, $\boxed{\text{Si}}$, identifiziert.

Die ausgeglichenen Bildungsgleichungen mit Wasserstoff H_2 , SMILES $[\text{H}][\text{H}]$, lauten



Für das angegebene Gemisch ergibt sich daraus die Gesamtstöchiometrie



Die gesuchten räumlichen Strukturen sind:

- **Silan**, SiH_4 , SMILES $[\text{SiH}_4]$: Das Siliciumatom liegt im Zentrum eines regelmäßigen Tetraeders, die vier Wasserstoffatome befinden sich an dessen Ecken. Die Bindungswinkel betragen etwa 109.5° .
- **Disilan**, Si_2H_6 , SMILES $[\text{SiH}_3][\text{SiH}_3]$: Eine Silicium–Silicium-Einfachbindung verbindet zwei Gruppen, in denen jeweils ein Siliciumatom an drei Wasserstoffatome gebunden ist. Jedes Siliciumatom weist eine annähernd tetraedrische Koordination auf. In der bevorzugten gestaffelten Konformation sind bei Betrachtung entlang der Silicium–Silicium-Bindung die drei hinteren Wasserstoffatome gegenüber den drei vorderen Wasserstoffatomen um 60° verdreht.

Die SMILES geben die Konnektivität an; die tetraedrische Geometrie und die gestaffelte Konformation werden durch diese Beschreibungen angegeben.

4.2

Y wird von der Oxidationsstufe $+4$ auf $+2$ reduziert, wofür zwei Elektronen pro Y-Atom erforderlich sind. Die Oxidation eines Wasserstoffmoleküls liefert diese beiden Elektronen. Somit gilt

$$n(\text{Y}) = n(\text{H}_2).$$

Mit der idealen Gasgleichung und $1 \text{ kPa dm}^3 = 1 \text{ J}$ erhält man

$$n(\text{H}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{(100 \text{ kPa})(0.295 \text{ dm}^3)}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(400 \text{ K})} = 8.8706 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Es seien $n = n(\text{Y})$ und $M = M(\text{Y})$. Aus dem Massenverhältnis folgt

$$m(\text{Y}) = nM, \quad m(\text{Ag}) = 11.88nM,$$

also

$$n(\text{Ag}) = \frac{11.88nM}{M(\text{Ag})}.$$

Aufgrund der Elektroneutralität müssen die Stoffmengen der Atome im Mineral unter Verwendung der angegebenen Oxidationsstufen die folgende Beziehung erfüllen:

$$n(\text{Ag}) + 4n(\text{Y}) = 2n(\text{S}).$$

Daraus folgt

$$n(\text{S}) = n \left(\frac{11.88M}{2M(\text{Ag})} + 2 \right).$$

Die Addition der Massen aller drei Elemente ergibt

$$10.0 \text{ g} = nM + 11.88nM + n \left(\frac{11.88M}{2M(\text{Ag})} + 2 \right) M(\text{S}).$$

Somit gilt

$$M = \frac{\frac{10.0 \text{ g}}{n} - 2M(\text{S})}{12.88 + \frac{11.88M(\text{S})}{2M(\text{Ag})}} \approx \boxed{72.6 \text{ g mol}^{-1}}.$$

Damit ist **Germanium**, $\boxed{\text{Ge}}$, identifiziert. Das rötlich braune niedere Sulfid ist Germanium(II)-sulfid, GeS , und das weiße höhere Sulfid ist Germanium(IV)-sulfid, GeS_2 .

Das Atomanzahlverhältnis von Silber zu Germanium beträgt

$$\frac{n(\text{Ag})}{n(\text{Ge})} = \frac{11.88M(\text{Ge})}{M(\text{Ag})} \approx \frac{11.88(72.6)}{107.87} \approx 8.$$

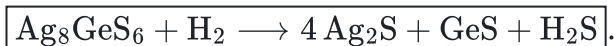
Aus der Elektroneutralität folgt dann

$$\frac{n(\text{S})}{n(\text{Ge})} = \frac{8 + 4}{2} = 6.$$

Die Verhältnisformel lautet somit



Die ausgeglichene Reaktionsgleichung der Umsetzung lautet



Hierbei ist Ag_2S Silber(I)-sulfid und H_2S Schwefelwasserstoff, SMILES s. Die festen Sulfide und Argyrodit besitzen ausgedehnte Strukturen, sodass ein SMILES für ein diskretes Molekül ihre Festkörperstrukturen nicht beschreiben würde.

4.3

Für Methan wird der für AB_4 angegebene Ausdruck für die reduzierte Masse verwendet:

$$\mu_{\text{CH}_4} = \frac{3m(\text{C})m(\text{H})}{3m(\text{C}) + 4m(\text{H})}.$$

Einsetzen der Atommassen ergibt

$$\mu_{\text{CH}_4} = \frac{3(12.01)(1.008)}{3(12.01) + 4(1.008)} \text{ u} = 0.9065508 \text{ u} = 1.50536 \times 10^{-27} \text{ kg}.$$

Durch Umstellen des Hookeschen Gesetzes erhält man

$$k = 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}^2 \mu.$$

Da die Wellenzahl in cm^{-1} angegeben ist, wird c in cm s^{-1} eingesetzt:

$$k_{\text{C-H}} = 4\pi^2 (2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})^2 (3030.00 \text{ cm}^{-1})^2 (1.50536 \times 10^{-27} \text{ kg}).$$

Damit ergibt sich

$$k_{\text{C-H}} = 490.4 \text{ N m}^{-1}.$$

Unter der angenommenen Proportionalität zwischen Kraftkonstante und Bindungsenthalpie gilt

$$\frac{k_{\text{Z-H}}}{k_{\text{C-H}}} = \frac{450.2}{438.4}.$$

Unter Verwendung des ungerundeten ersten Ergebnisses erhält man

$$k_{\text{Z-H}} \approx 503.6 \text{ N m}^{-1}.$$

Die reduzierte Masse des Z-Analogons folgt aus

$$\frac{\mu_{\text{ZH}_4}}{\mu_{\text{CH}_4}} = \frac{k_{\text{Z-H}}}{k_{\text{C-H}}} \left(\frac{\tilde{\nu}_{\text{C-H}}}{\tilde{\nu}_{\text{Z-H}}} \right)^2.$$

Somit gilt

$$\mu_{\text{ZH}_4} = 0.9065508 \left(\frac{450.2}{438.4} \right) \left(\frac{3030.00}{2938.45} \right)^2 \text{ u} = 0.9898645 \text{ u}.$$

Mit den Bezeichnungen $m_Z = m(\text{Z})$ und $m_H = m(\text{H})$ gilt

$$\mu_{\text{ZH}_4} = \frac{3m_Z m_H}{3m_Z + 4m_H}.$$

Auflösen nach m_Z ergibt

$$m_Z = \frac{4\mu_{\text{ZH}_4} m_H}{3(m_H - \mu_{\text{ZH}_4})}.$$

Da der Nenner eine kleine Differenz enthält, werden zusätzliche Stellen zur Vermeidung von Rundungsfehlern beibehalten:

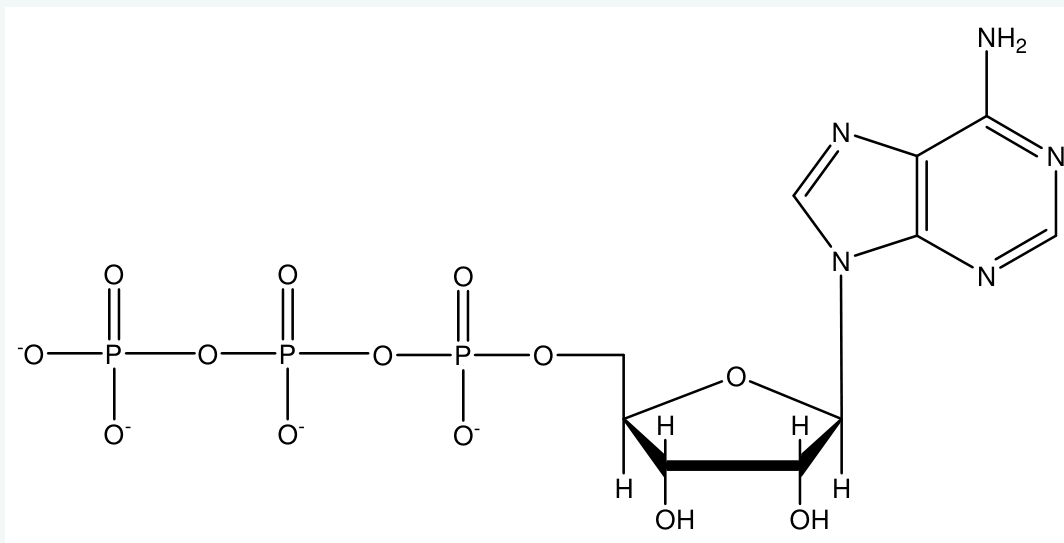
$$m_Z = \frac{4(0.9898645)(1.008)}{3(1.008 - 0.9898645)} \text{ u} \approx \boxed{73.4 \text{ u}}.$$

Diese geschätzte Masse identifiziert $\boxed{\text{Z} = \text{Ge}}$, im Einklang mit der in 4.2 bestimmten Masse von Germanium. Das Methanalogon ist **German**, GeH_4 , SMILES `[GeH4]`, mit tetraedrischer Geometrie.

Die ermittelten 73.4 u sind ein Schätzwert: Die angenommene Proportionalität zwischen Bindungsenthalpie und Kraftkonstante gilt nur näherungsweise.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 5: Biochemie mit Thermodynamik



Struktur von ATP^{4-}

Verschiebung chemischer Gleichgewichte mit ATP:

Tiere nutzen die freie Enthalpie aus der Oxidation ihrer Nahrung, um die Konzentrationen von ATP, ADP und Phosphat weit vom Gleichgewicht entfernt zu halten. In roten Blutkörperchen wurden folgende Konzentrationen gemessen:

$$\begin{aligned}c(\text{ATP}^{4-}) &= 2.25 \text{ mmol dm}^{-3} \\c(\text{ADP}^{3-}) &= 0.25 \text{ mmol dm}^{-3} \\c(\text{HPO}_4^{2-}) &= 1.65 \text{ mmol dm}^{-3}\end{aligned}$$

Die in ATP gespeicherte freie Enthalpie kann durch die folgende Reaktion freigesetzt werden:



Da der pH-Wert in den meisten lebenden Zellen nahe bei 7 liegt, verwenden Biochemiker $\Delta G'^{\circ}$ anstelle von ΔG° . Der Standardzustand von $\Delta G'^{\circ}$ ist durch einen konstanten pH-Wert von 7 definiert. In Gleichungen mit $\Delta G'^{\circ}$ und K' für Reaktionen bei $pH = 7$ wird die Konzentration von H^+ daher weggelassen. Die Standardkonzentration beträgt 1 mol dm^{-3} .

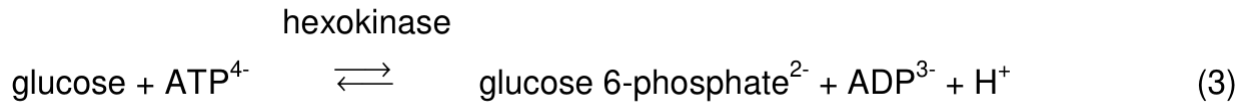
5.1 Berechnen Sie die tatsächliche freie Reaktionsenthalpie $\Delta G'$ der Reaktion (1) im roten Blutkörperchen bei 25°C und $pH = 7$.

In lebenden Zellen laufen viele sogenannte „anabole“ Reaktionen ab, die auf den ersten Blick wegen eines positiven ΔG thermodynamisch ungünstig sind. Die Phosphorylierung von Glucose ist ein Beispiel:



5.2 Berechnen Sie zunächst die Gleichgewichtskonstante K' der Reaktion (2) und anschließend das Verhältnis $c(\text{Glucose-6-phosphat})/c(\text{Glucose})$ im roten Blutkörperchen im chemischen Gleichgewicht bei 25°C und $pH = 7$.

Um das Gleichgewicht zu einer höheren Konzentration von Glucose-6-phosphat zu verschieben, wird Reaktion (2) mit der Hydrolyse von ATP gekoppelt:



5.3 Berechnen Sie $\Delta G'^{\circ}$ und K' der Reaktion (3).

Wie groß ist nun das Verhältnis $c(\text{Glucose-6-phosphat})/c(\text{Glucose})$ im roten Blutkörperchen im chemischen Gleichgewicht bei 25°C und $pH = 7$?

ATP-Synthese:

Ein erwachsener Mensch nimmt mit der Nahrung täglich etwa 8000 kJ an Energie ($\Delta G'$) auf.

5.4 a) Welche Masse an ATP wird pro Tag produziert, wenn die Hälfte dieser Energie für die ATP-Synthese verwendet wird? Nehmen Sie für Reaktion (1) ein $\Delta G'$ von -52 kJ mol^{-1} und für ATP eine molare Masse von 503 g mol^{-1} an.

b) Welche Masse an ATP enthält der menschliche Körper im Durchschnitt, wenn die mittlere Lebensdauer eines ATP-Moleküls bis zu seiner Hydrolyse 1 min beträgt?

c) Was geschieht mit dem Rest der freien Enthalpie, der nicht für die ATP-Synthese verwendet wird? Kreuzen Sie dies auf dem Antwortbogen an.

Bei Tieren wird die durch die Oxidation der Nahrung gewonnene Energie dazu verwendet, Protonen aus spezialisierten Membranvesikeln, den Mitochondrien, herauszupumpen. Die ATP-Synthase, ein Enzym, ermöglicht den Protonen den Wiedereintritt in die Mitochondrien, wenn gleichzeitig ATP aus ADP und Phosphat synthetisiert wird.

5.5 a) Wie viele Protonen (H^+) befinden sich bei $pH = 7$ in einem kugelförmigen Mitochondrium mit einem Durchmesser von $1 \mu\text{m}$?

b) Wie viele Protonen müssen über die ATP-Synthase in jedes der 1000 Mitochondrien einer Leberzelle eintreten, um die Produktion einer Masse von 0.2 fg ATP pro Zelle zu ermöglichen? Nehmen Sie an, dass für die Synthese von 1 ATP-Molekül 3 Protonen eintreten müssen.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **5.1:** $\Delta G' = -51.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **5.2:** $K'_2 = 3.82 \times 10^{-3}$; $c(\text{Glucose-6-phosphat})/c(\text{Glucose}) = 6.31 \times 10^{-6}$.
- **5.3:** $\Delta G'_3 = -16.7 \text{ kJ mol}^{-1}$; $K'_3 = 8.43 \times 10^2$;
 $c(\text{Glucose-6-phosphat})/c(\text{Glucose}) \approx 7.6 \times 10^3$.
- **5.4(a):** Pro Tag werden ungefähr 39 kg ATP produziert.
- **5.4(b):** Im Durchschnitt sind ungefähr 27 g ATP vorhanden.

- **5.4(c):** Die verbleibende Energie wird als Wärme abgegeben.
- **5.5(a):** Ungefähr **32 freie Protonen** pro Mitochondrium.
- **5.5(b):** Ungefähr 7.2×10^2 **Protonen** müssen in jedes Mitochondrium eintreten.

Lösung

Verwendet werden

$$T = 298.15 \text{ K}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Die Aktivitäten werden durch $a_i = c_i/c^\circ$ mit $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ angenähert; Wasser hat die Aktivität eins. Beim festgelegten pH-Wert von 7 ist die Protonenaktivität bereits in den mit einem Strich gekennzeichneten thermodynamischen Größen berücksichtigt.

Die im Folgenden verwendeten chemischen Spezies haben die folgenden Strukturdarstellungen. Die SMILES für Glucose zeigen die offenkettigen D-Formen, wodurch eine willkürliche Wahl des Anomers vermieden wird.

Spezies	SMILES
Adenosin-5'-triphosphat(4-), ATP ⁴⁻	<chem>Nc1ncnc2c1ncn2[C@@H]1O[C@H](COP(=O)([O-])OP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-])[C@H](O)[C@H]1O</chem>
Adenosin-5'-diphosphat(3-), ADP ³⁻	<chem>Nc1ncnc2c1ncn2[C@@H]1O[C@H](COP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-])[C@H](O)[C@H]1O</chem>
Hydrogenphosphat, HPO ₄ ²⁻	<chem>O=P([O-])([O-])O</chem>
D-Glucose, C ₆ H ₁₂ O ₆	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-Glucose-6-phosphat(2-), C ₆ H ₁₁ O ₉ P ²⁻	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>
Wasser, H ₂ O	<chem>O</chem>
Proton, H ⁺	<chem>[H+]</chem>

5.1 — Tatsächliche freie Enthalpie der ATP-Hydrolyse

Reaktion (1) lautet



Ihr transformierter Reaktionsquotient ist

$$Q'_1 = \frac{[c(\text{ADP}^{3-})/c^\circ][c(\text{HPO}_4^{2-})/c^\circ]}{c(\text{ATP}^{4-})/c^\circ}.$$

Nach Umrechnung der angegebenen Konzentrationen in mol dm^{-3} ergibt sich

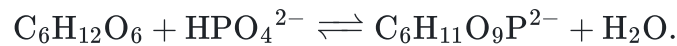
$$Q'_1 = \frac{(0.25 \times 10^{-3})(1.65 \times 10^{-3})}{2.25 \times 10^{-3}} = 1.833 \times 10^{-4}.$$

Daher gilt

$$\begin{aligned} \Delta G'_1 &= \Delta G_1^{\circ'} + RT \ln Q'_1 \\ &= -30.5 + (8.314 \times 10^{-3})(298.15) \ln(1.833 \times 10^{-4}) \\ &= \boxed{-51.8 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

5.2 — Ungekoppelte Phosphorylierung von Glucose

Mit Summenformeln geschrieben lautet Reaktion (2)



Aus der freien Standardreaktionsenthalpie folgt

$$\Delta G_2^{\circ'} = -RT \ln K_2',$$

also

$$K_2' = \exp\left(-\frac{13800}{8.314 \times 298.15}\right) = \boxed{3.82 \times 10^{-3}}.$$

Dies ist eine dimensionslose Gleichgewichtskonstante:

$$K_2' = \frac{c(\text{Glucose-6-phosphat})/c^\circ}{[c(\text{Glucose})/c^\circ][c(\text{HPO}_4^{2-})/c^\circ]}.$$

Bei der angegebenen Phosphatkonzentration gilt

$$\begin{aligned} \frac{c(\text{Glucose-6-phosphat})}{c(\text{Glucose})} &= K_2' \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c^\circ} \\ &= (3.821 \times 10^{-3})(1.65 \times 10^{-3}) \\ &= \boxed{6.31 \times 10^{-6}}. \end{aligned}$$

Das Gleichgewicht liegt unter diesen Bedingungen somit stark auf der Seite der nicht phosphorylierten Glucose.

5.3 — Mit der ATP-Hydrolyse gekoppelte Phosphorylierung von Glucose

Bei der Addition der Reaktionen (1) und (2) kürzen sich Wasser und Hydrogenphosphat heraus. Die resultierende, durch Hexokinase katalysierte Reaktion lautet



Freie Standardreaktionsenthalpien sind additiv:

$$\begin{aligned} \Delta G_3^{\circ'} &= \Delta G_1^{\circ'} + \Delta G_2^{\circ'} \\ &= -30.5 + 13.8 \\ &= \boxed{-16.7 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Folglich gilt

$$K_3' = \exp\left(\frac{16700}{8.314 \times 298.15}\right) = \boxed{8.43 \times 10^2}.$$

Bei festgelegtem pH-Wert gilt

$$K_3' = \frac{c(\text{Glucose-6-phosphat}) c(\text{ADP}^{3-})}{c(\text{Glucose}) c(\text{ATP}^{4-})}.$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned}\frac{c(\text{Glucose-6-phosphat})}{c(\text{Glucose})} &= K'_3 \frac{c(\text{ATP}^{4-})}{c(\text{ADP}^{3-})} \\ &= (8.431 \times 10^2) \frac{2.25}{0.25} \\ &= 7.588 \times 10^3 \\ &\approx \boxed{7.6 \times 10^3}.\end{aligned}$$

Diese Verhältnisse beschreiben das Gleichgewicht der jeweiligen Reaktion bei Aufrechterhaltung der angegebenen Metabolitkonzentrationen. Die Kopplung verändert die Nettoreaktion und ihre freie Enthalpie; Hexokinase katalysiert diese Reaktion, ohne ihre Gleichgewichtskonstante zu verändern.

5.4(a) — Tägliche ATP-Produktion

Die ATP-Synthese kehrt Reaktion (1) um:



Ihr angenommener Bedarf an freier Enthalpie beträgt daher

$$\Delta G'_{\text{Synthese}} = +52 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Die täglich für die Synthese bereitgestellte Energie beträgt

$$E_{\text{Synthese}} = \frac{8000}{2} = 4000 \text{ kJ}.$$

Somit gilt

$$n_{\text{ATP, täglich}} = \frac{4000 \text{ kJ}}{52 \text{ kJ mol}^{-1}} = 76.9 \text{ mol},$$

und

$$\begin{aligned}m_{\text{ATP, täglich}} &= (76.9 \text{ mol})(503 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 3.87 \times 10^4 \text{ g} \\ &\approx \boxed{39 \text{ kg}}.\end{aligned}$$

Dies ist die Masse, die durch wiederholten Umsatz im Laufe eines Tages synthetisiert wird.

5.4(b) — Durchschnittliche ATP-Masse im Körper

Im stationären Zustand ist die durchschnittlich vorhandene Menge gleich der Produktionsrate multipliziert mit der mittleren Lebensdauer:

$$m_{\text{Vorrat}} = \dot{m}_{\text{Synthese}} \tau.$$

Da ein Tag 1440 min umfasst, gilt

$$m_{\text{Vorrat}} = \frac{3.869 \times 10^4 \text{ g}}{1440 \text{ min}} (1 \text{ min}) = 26.9 \text{ g} \approx \boxed{27 \text{ g}}.$$

5.4(c) — Verbleib der restlichen freien Enthalpie

Die verbleibende Energie, in diesem Modell etwa 4000 kJ pro Tag, wird **als Wärme abgegeben** und trägt damit zur Aufrechterhaltung der Körpertemperatur bei. Diese Antwort ist auf dem fehlenden Antwortbogen auszuwählen.

5.5(a) — Freie Protonen im Inneren eines Mitochondriums

Bei pH 7 gilt

$$c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Der Radius beträgt

$$r = \frac{1 \mu\text{m}}{2} = 5.0 \times 10^{-7} \text{ m}.$$

Das Kugelvolumen beträgt

$$\begin{aligned} V &= \frac{4\pi r^3}{3} \\ &= \frac{4\pi}{3} (5.0 \times 10^{-7} \text{ m})^3 \\ &= 5.236 \times 10^{-19} \text{ m}^3 \\ &= 5.236 \times 10^{-16} \text{ dm}^3. \end{aligned}$$

Die mittlere Anzahl freier Protonen beträgt

$$\begin{aligned} N(\text{H}^+) &= c(\text{H}^+) V N_A \\ &= (10^{-7}) (5.236 \times 10^{-16}) (6.022 \times 10^{23}) \\ &= 31.5. \end{aligned}$$

Somit gibt es ungefähr

$32 \text{ freie Protonen pro Mitochondrium}$

im Durchschnitt.

5.5(b) — Für die ATP-Produktion erforderlicher Protoneneintritt

Die pro Zelle produzierte ATP-Masse beträgt

$$0.2 \text{ fg} = 0.2 \times 10^{-15} \text{ g}.$$

Die entsprechende Anzahl an ATP-Molekülen beträgt

$$N_{\text{ATP, Zelle}} = \frac{0.2 \times 10^{-15} \text{ g}}{503 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 2.394 \times 10^5.$$

Für jedes Molekül müssen drei Protonen eintreten. Bei gleichmäßiger Verteilung der Produktion auf 1000 Mitochondrien ergibt sich

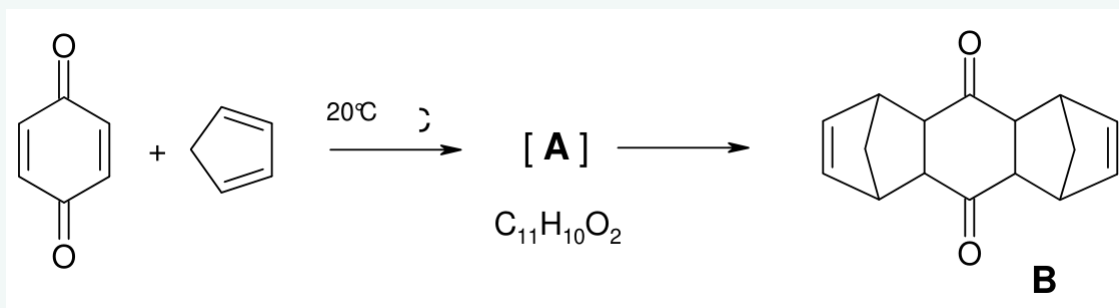
$$\begin{aligned} N_{\text{Protonen, je Mitochondrium}} &= \frac{3N_{\text{ATP, Zelle}}}{1000} \\ &= \frac{3(2.394 \times 10^5)}{1000} \\ &= 7.18 \times 10^2 \\ &\approx \boxed{7.2 \times 10^2 \text{ Protonen}}. \end{aligned}$$

Dies ist der kumulierte Protoneneintritt während der ATP-Produktion. Das Pumpen von Protonen und die Pufferung machen ihn mit der in 5.5(a) berechneten kleinen Anzahl momentan vorhandener freier Protonen vereinbar.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

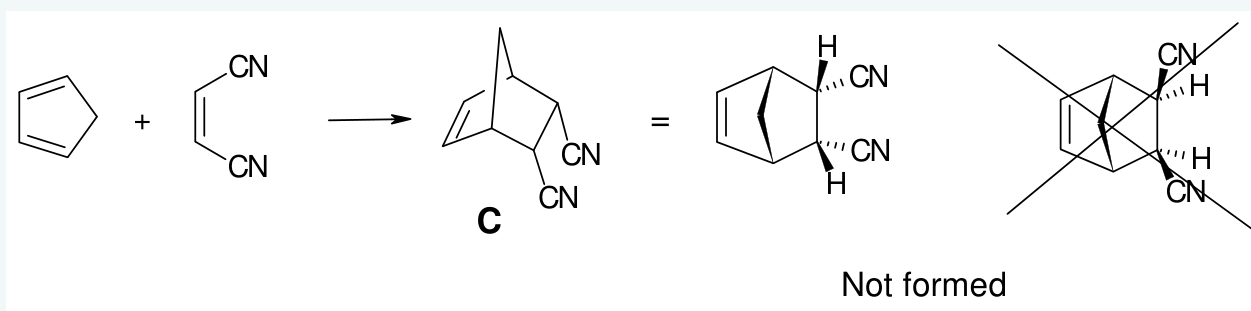
Aufgabe 6: Diels-Alder-Reaktionen

Die Diels-Alder-Reaktion, eine konzertierte [4+2]-Cycloaddition zwischen einem Dien und einem Olefin unter Bildung eines Cyclohexens, wurde 1928 hier in Kiel entdeckt. Prof. Otto Diels und sein Mitarbeiter Kurt Alder mischten *p*-Benzochinon mit einem Überschuss an Cyclopentadien und erhielten folgendes Ergebnis:



6.1 Zeichnen Sie die Struktur von **A** (ohne stereochemische Angaben).

Die Diels-Alder-Reaktion ist eine konzertierte, einstufige Reaktion, die mit hoher Stereospezifität verläuft. Beispielsweise entsteht bei der folgenden Reaktion nur ein einziges Stereoisomer **C**



Wenn Sie stattdessen das *E*-Isomer des Alkens verwenden, erhalten Sie zwei andere Stereoisomere **D1** und **D2**.

6.2 Geben Sie die Strukturen von **D1** und **D2** an.

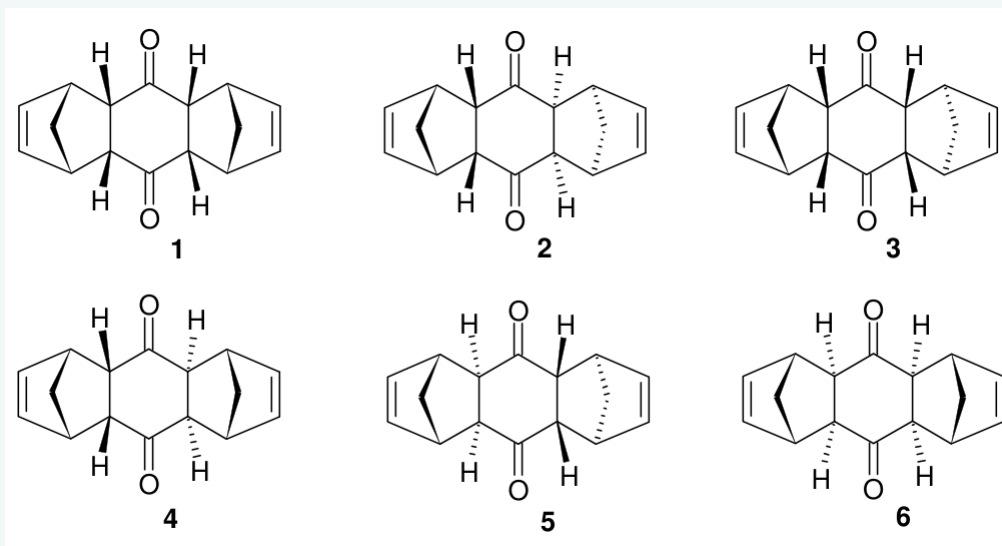
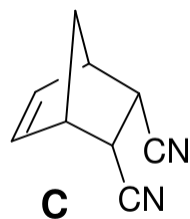
Dementsprechend fanden Diels und Alder bei der ursprünglichen Reaktion (Bildung von **B** aus Cyclopentadien und Benzochinon) nur eines der folgenden sechs denkbaren Stereoisomere von **B** (siehe nächste Seite).

Hinweise:

- Beachten Sie die stereospezifische Bildung von **C**

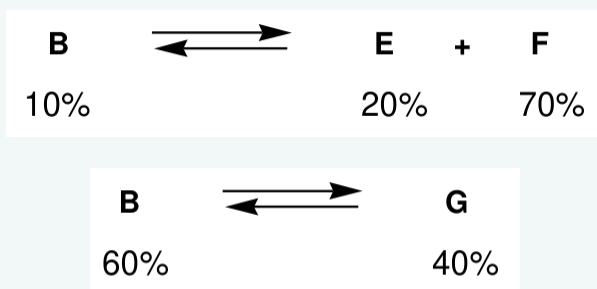
und

- es entsteht das sterisch weniger gehinderte Isomer.



6.3 Welches einzelne Isomer der sechs oben gezeigten Stereoisomere 1-6 von **B** isolierten sie?

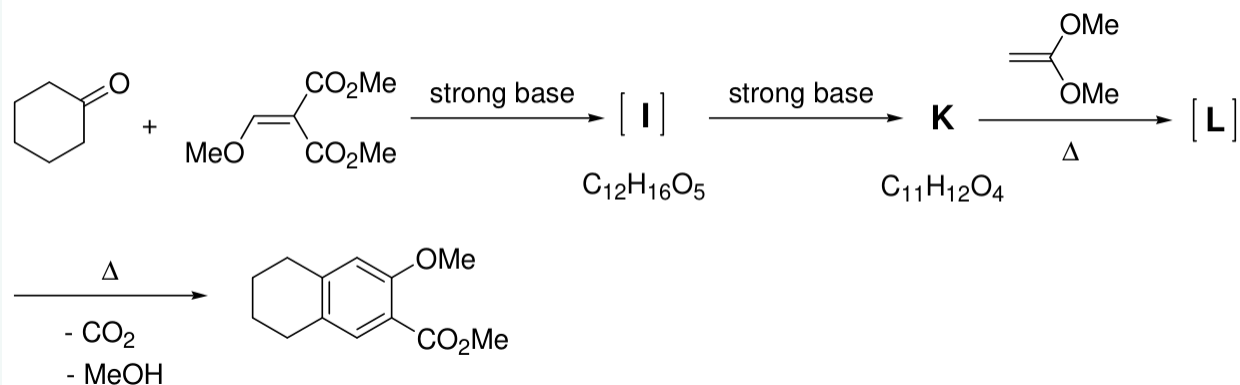
Nach längerem Erhitzen (15h, 120 °C) des ursprünglich isolierten Stereoisomers **B** (Schmelzpunkt Smp.: 157 °C) erhielten Diels und Alder zwei neue Stereoisomere **E** (Smp.: 153 °C) und **F** (Smp.: 163 °C). Die Gleichgewichtseinstellung von **B** mit einer katalytischen Menge einer starken Base bei 25 °C ergab ein weiteres Stereoisomer **G** (Smp.: 184 °C).



6.4 Beantworten Sie die Fragen auf dem Antwortblatt zur Diels-Alder-Reaktion.

Hinweis: Um diese Frage zu beantworten, müssen Sie nicht wissen, welches der sechs (oben gezeigten) Stereoisomere 1 – 6 jeweils **E**, **F** oder **G** entspricht.

Die Diels-Alder-Reaktion spielt auch in der folgenden Reaktionssequenz eine wichtige Rolle.



6.5 Zeichnen Sie die Strukturen von **I**, **K** und **L**.

Hinweise:

- **K** besitzt nur eine Methylgruppe.
- **L** ist das Diels-Alder-Addukt aus **K** und dem gezeigten Alken.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

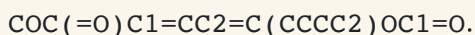
- **6.1 — A:** Das Mono-Diels-Alder-Addukt, **Tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-4,9-dien-3,6-dion**, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$.
SMILES, ohne Stereochemie: O=C1C=CC(=O)C2C3C=CC(C3)C12.
- **6.2 — D1 und D2:** Die beiden Enantiomere von **trans-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonitril**, die als Racemat entstehen. Jedes besitzt eine endo- und eine exo-Cyanogruppe.
 • **D1**, das (2*R*, 3*R*)-Enantiomer: N#C[C@H]1[C@H](C#N)[C@H]2C=C[C@@H]1C2.
 • **D2**, das (2*S*, 3*S*)-Enantiomer: N#C[C@@H]1[C@@H](C#N)[C@H]2C=C[C@@H]1C2.
 Die Bezeichnungen D1 und D2 können vertauscht werden.
- **6.3 — B:** Isomer **2**, das **anti-endo,endo-Bis(cyclopentadien)-Addukt von *p*-Benzochinon**, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Seine beiden Methylenbrücken liegen auf entgegengesetzten Seiten.
Stereochemischer SMILES: O=C1[C@H]2[C@H]3C=C[C@H](C3)[C@H]2C(=O)[C@@H]2[C@@H]3C=C[C@@H](C3)[C@H]12.
- **6.4:** Die beabsichtigte Interpretation ist eine **kinetische endo-Selektivität bei der anfänglichen Bildung von B**, gefolgt von einer **reversiblen Gleichgewichtseinstellung beim Erhitzen**. Bei 120 °C gilt für die Gleichgewichtsanteile **F > E > B**; bei 25 °C ist **B gegenüber G begünstigt**. Die Schmelzpunkte bestimmen diese Reihenfolge im Gleichgewicht nicht. Die genauen Fragen des Antwortblatts liegen nicht vor.

- **6.5:**

- **I: Dimethyl-2-[(2-oxocyclohexyl)methyliden]propandioat**, $C_{12}H_{16}O_5$, in seiner Ketoform dargestellt:



- **K: Methyl-2-oxo-5,6,7,8-tetrahydro-2H-chromen-3-carboxylat**, ein anelliertes α -Pyrone, $C_{11}H_{12}O_4$:



- **L: Das racemische tricyclische Lacton-Diels–Alder-Addukt aus K und 1,1-Dimethoxyethen**, $C_{15}H_{20}O_6$. Das Kohlenstoffatom, das beide Methoxygruppen trägt, bindet an das estertragende Ende des Diens von K. Seine beiden enantiomeren SMILES sind:



Lösung

6.1 — Bildung des Monoaddukts A

Die Edukte sind **Cyclopenta-1,3-dien**, $C1=CC=CC1$, und **1,4-Benzochinon**, $O=C1C=CC(=O)C=C1$.

Eine Doppelbindung des Benzochinons fungiert als Dienophil. Bei der Cycloaddition entstehen zwei Kohlenstoff–Kohlenstoff- σ -Bindungen, während die beiden inneren Kohlenstoffatome des ursprünglichen Diens eine Doppelbindung behalten. Die andere Doppelbindung des Benzochinons bleibt für die zweite Cycloaddition verfügbar.

Die Atombilanz lautet



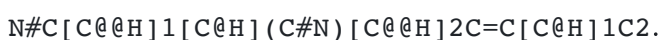
Somit ist **A** das unter Antworten angegebene Monoaddukt.

Behalten Sie beim Zeichnen den sechsgliedrigen Chinonring mit beiden Carbonylgruppen bei. Wandeln Sie eine seiner Doppelbindungen in die gemeinsame Einfachbindung einer anellierten Norbornen-Einheit um; lassen Sie die gegenüberliegende Chinon-Doppelbindung unverändert. Fügen Sie keine stereochemischen Keile oder gestrichelten Bindungen hinzu.

6.2 — Erhaltung der Alkenkonfiguration

Das dargestellte Dienophil ist **Maleonitril**, auch **(Z)-But-2-endinitril** genannt, $N\#C/C=C\backslash C\#N$. Seine beiden Cyanogruppen stehen cis zueinander.

Das dargestellte Produkt **C** ist **cis-endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonitril**:



Eine Diels–Alder-Reaktion verläuft an beiden reagierenden π -Systemen suprafacial. Daher bleiben Substituenten, die am Dienophil cis zueinander stehen, im Produkt cis, und trans-Substituenten bleiben trans.

Das alternative Reagenz ist **Fumaronitril**, auch **(E)-But-2-endinitril** genannt, $N\#C/C=C/C\#N$. Es liefert daher ein Norbornen-Produkt mit **trans-ständigen Cyanogruppen**:



Eine Cyanogruppe steht endo, die andere exo. Die beiden möglichen Produkte sind Spiegelbilder, **D1 und D2**, deren stereochemische SMILES oben angegeben sind. Mit achiralen Reagenzien und unter achiralen Bedingungen entstehen sie in gleichen Mengen.

Verwenden Sie für die geforderten Zeichnungen dasselbe Norbornen-Gerüst wie bei C:

- Zeichnen Sie in einer Darstellung die obere Cyanogruppe an einem ausgefüllten Keil und die untere an einem gestrichelten Keil.
- Kehren Sie in der anderen Darstellung diese beiden Orientierungen der Cyanogruppen um.
- An jedem substituierten Kohlenstoffatom zeigt das Wasserstoffatom in die entgegengesetzte Richtung zu seiner Cyanogruppe.

Die Erhaltung der cis/trans-Beziehung ist **Stereospezifität**. Die bevorzugte Bildung des bestimmten cis-Produkts C gegenüber der anderen cis-Anordnung ist die zusätzliche **endo-Selektivität**, die durch die Aufgabe veranschaulicht wird.

6.3 — Auswahl von Isomer 2

Ein zweites Cyclopentadien-Molekül addiert an die verbleibende, vom Chinon stammende Doppelbindung:



Die Gesamtreaktion lautet



Wendet man die durch C veranschaulichte endo-Beziehung auf beide Additionen an, bleiben **die Isomere 1 und 2** als endo,endo-Möglichkeiten übrig.

Kandidat	Beziehung zwischen den beiden Methylenbrücken	Folge
1	Gleiche Seite, syn	Stärkere sterische Hinderung
2	Entgegengesetzte Seiten, anti	Geringere sterische Hinderung

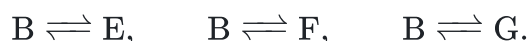
Das zweite Cyclopentadien nähert sich der weniger abgeschirmten Seite des Monoaddukts. Daher gilt

$$\boxed{\text{B} = \text{Isomer 2}}.$$

In der vorgegebenen Projektion von Isomer 2 sind die linke Brücke und beide linken Wasserstoffatome an den Ringverknüpfungsstellen als ausgefüllte Keile dargestellt; die rechte Brücke und beide rechten Wasserstoffatome an den Ringverknüpfungsstellen sind gestrichelt dargestellt. Dies ist die Konfiguration, die im oben angegebenen SMILES von B codiert ist.

6.4 — Schlussfolgerungen aus den Experimenten zur Gleichgewichtseinstellung

Das abgedruckte **E + F** bezeichnet ein Gemisch von Stereoisomeren, keine Reaktion, bei der aus einem Molekül B je ein Molekül der beiden Produkte entsteht. Die ausgeglichenen Umwandlungen lauten jeweils



Alle vier Spezies haben die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$. E, F und G sind Stereoisomere desselben Bisaddukt-Gerüsts; dessen SMILES ohne Angabe der Stereochemie lautet

$$\text{O}=\text{C1C2C3C}=\text{CC}(\text{C3})\text{C2C}(=\text{O})\text{C2C3C}=\text{CC}(\text{C3})\text{C12}.$$

Für die Interpretation der Experimente müssen ihre einzelnen Konfigurationen nicht zugeordnet werden.

Kinetische und thermodynamische Interpretation. Bei der ursprünglichen Addition entsteht bevorzugt endo,endo-B. Dies ist das beabsichtigte Beispiel für kinetische endo-Selektivität. Längeres Erhitzen ermöglicht eine Gleichgewichtseinstellung, bei der F das vorherrschende Produkt ist. Die thermische Umwandlung kann durch Retro-Diels-Alder-Spaltung und erneute Addition erfolgen.

Eine Base eröffnet einen weiteren Weg zur stereochemischen Gleichgewichtseinstellung durch Abspaltung und erneute Anlagerung von Wasserstoffatomen neben den Carbonylgruppen. Ein Katalysator verändert die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung, nicht die Gleichgewichtskonstante einer bestimmten Reaktion bei einer festen Temperatur.

Gleichgewichtsverhältnisse. Bei der üblichen Interpretation der Prozentangaben als ideales Gemisch gilt

$$K_{B \rightarrow E} = \frac{20}{10} = 2, \quad K_{B \rightarrow F} = \frac{70}{10} = 7 \quad \text{bei } 120^\circ\text{C},$$

während

$$K_{B \rightarrow G} = \frac{40}{60} = \frac{2}{3} \quad \text{bei } 25^\circ\text{C}.$$

Der Vollständigkeit halber ergeben sich die entsprechenden Differenzen der Gibbs-Standardenergie aus

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

Mit der universellen Gaskonstante $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$:

Umwandlung	Temperatur	K	ΔG°
B $\rightarrow$ E	393.15 K	2	$-2.27 \text{ kJ mol}^{-1}$
B $\rightarrow$ F	393.15 K	7	$-6.36 \text{ kJ mol}^{-1}$
E $\rightarrow$ F	393.15 K	3.5	$-4.10 \text{ kJ mol}^{-1}$
B $\rightarrow$ G	298.15 K	2/3	$+1.01 \text{ kJ mol}^{-1}$

Unter dieser Interpretation gilt somit

$$G_F^\circ < G_E^\circ < G_B^\circ \quad \text{bei } 120^\circ\text{C},$$

und

$$G_B^\circ < G_G^\circ \quad \text{bei } 25^\circ\text{C}.$$

Der Schmelzpunkt ist kein hinreichendes Stabilitätskriterium. G hat den höchsten angegebenen Schmelzpunkt, dennoch ist im B/G-Gleichgewicht B begünstigt. Schmelzpunkte betreffen das Fest-Flüssig-Gleichgewicht und erlauben für sich allein keine Rangfolge der Isomere im reagierenden Gemisch.

Die beiden Experimente finden bei unterschiedlichen Temperaturen statt und umfassen unterschiedliche Gruppen von Spezies, die sich im Gleichgewicht befinden. Sie begründen **keine** einheitliche Reihenfolge von B, E, F und G bei einer gemeinsamen Temperatur und bestimmen auch keine Aktivierungsenergien, Reaktionsenthalpien oder -entropien.

6.5 – Identifizierung von I, K und L

Die Ausgangsstoffe sind:

Substanz	Name	SMILES
Cyclisches Keton	Cyclohexanon	<chem>O=C1CCCCC1</chem>
Aktiviertes Alken	Dimethyl-2-(methoxymethyliden)propandioat	<chem>COC=C(C(=O)OC)C(=O)OC</chem>
Später eingesetztes Dienophil	1,1-Dimethoxyethen	<chem>C=C(OC)OC</chem>

Bildung von I. Eine starke Base erzeugt das Cyclohexanon-Enolat; seine mesomere Grenzstruktur mit negativer Ladung am Sauerstoff ist [O-]C1=CCCCC1.

Das Kohlenstoffatom des Enolats greift das methoxytragende Kohlenstoffatom des aktivierten Alkens an. Die Eliminierung von **Methanolat**, C[O-], stellt die aktivierte Doppelbindung wieder her. Das entstandene Keton besitzt die Seitenkette



an einem α -Kohlenstoffatom des Cyclohexanons. Dies ist **I**, Dimethyl-2-[(2-oxocyclohexyl)methyliden]propandioat.

Die neutrale organische Atombilanz, die die formale Abspaltung von **Methanol**, CO, ausdrückt, lautet



Gehen Sie für die Zeichnung von Cyclohexanon aus und fügen Sie die obige Seitenkette an eines der beiden äquivalenten α -Kohlenstoffatome an. Der SMILES unter Antworten lässt die Konfiguration dieses enolisierbaren Zentrums offen.

Bildung von K. Eine weitere Deprotonierung an diesem α -Kohlenstoffatom liefert ein konjugiertes Enolat. Eine Darstellung des **aus I gebildeten Enolats** mit negativer Ladung am Sauerstoff lautet COC(=O)C(=CC1=C([O-])CCCC1)C(=O)OC.

Sein Sauerstoffatom greift intramolekular eine Methylester-Carbonylgruppe an. Die Eliminierung von Methanolat schließt einen sechsgliedrigen Lactonring und liefert das anellierte **α -Pyron K**:



Ein Methylester ist zum Lacton geworden; der andere bleibt als Methylester erhalten. Folglich **besitzt K genau eine Methylgruppe**, wie gefordert.

Nummerieren Sie für eine präzise Zeichnung den Sauerstoff des α -Pyrons mit 1, sein Carbonyl-Kohlenstoffatom mit 2 und die übrigen Ringkohlenstoffatome mit 3–6. K besitzt:

- einen Methylester an C3;
- die Doppelbindungen C3=C4 und C5=C6;
- die Kette aus vier Methylengruppen des ursprünglichen Cyclohexanonrings, die C5 und C6 verbindet.

Bildung von L. Das konjugierte Dien in K ist C3=C4–C5=C6. Es geht eine Cycloaddition mit 1,1-Dimethoxyethen ein:



Das aromatische Endprodukt legt die erforderliche Regiochemie fest. Um benachbarte Methoxy- und Estersubstituenten zu erhalten:

- bilden Sie eine Bindung zwischen **C3 von K** und dem Kohlenstoffatom des Dienophils, das **beide Methoxygruppen** trägt;
- bilden Sie eine Bindung zwischen **C6 von K** und dem **Methylen-Kohlenstoffatom** des Dienophils;
- belassen Sie die verbleibende Doppelbindung bei **C4=C5**;
- behalten Sie die Lactonbrücke C3–C2(=O)–O1–C6 bei.

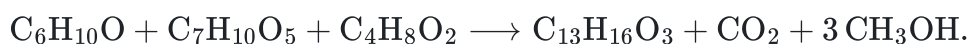
Dies ergibt **L** mit der Konnektivität und relativen Stereochemie, die durch die beiden enantiomeren SMILES unter Antworten codiert sind. Die Addition an beide Seiten von K liefert das racemische Paar.

Umwandlung von L in das aromatische Produkt. Beim Erhitzen wird **Kohlenstoffdioxid**, $O=C=O$, aus der Lactonbrücke abgespalten. Die Abspaltung von Methanol aus dem dimethoxyhaltigen Teil vervollständigt anschließend die Aromatisierung:



Das Produkt ist **Methyl-3-methoxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-2-carboxylat**,
COC(=O)c1cc2c(cc1OC)CCCC2.

Eine Methoxygruppe des Dienophils bleibt am aromatischen Ring neben dem Methylester gebunden. Die vollständige neutrale organische Bilanz lautet



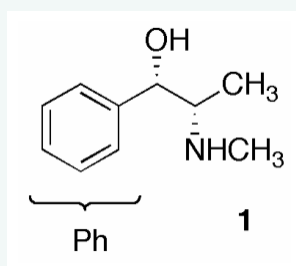
Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 7: Stereochemie in Arzneimitteln

Die Cahn-Ingold-Prelog-Regeln werden verwendet, um die Stereochemie von Molekülen anzugeben.

7.1 Ordnen Sie die Gruppen auf dem Antwortbogen nach ihrer Priorität im Cahn-Ingold-Prelog-System (CIP-System).

Pseudoephedrin (**1**) ist ein Bestandteil vieler gängiger Erkältungsmittel, z. B. von Nasensprays.



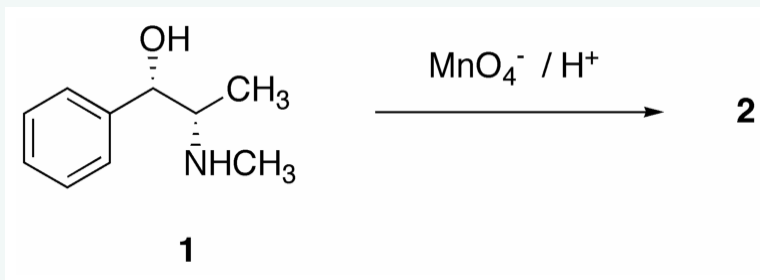
7.2 Kennzeichnen Sie auf dem Antwortbogen die Stereozentren in **1** mit einem Sternchen *.

Ordnen Sie die Substituenten an jedem Stereozentrum in **1** nach ihrer Priorität und bestimmen Sie die jeweilige absolute Konfiguration (*R* oder *S*).

7.3 Zeichnen Sie eine Newman- oder Sägebockdarstellung von **1**.

Zeichnen Sie eine Fischer-Darstellung von **1**.

Die Behandlung von **1** mit sauren Permanganatlösungen unter milden Bedingungen liefert das Stimulans Methcathinon **2**:



7.4 Zeichnen Sie die stereochemisch korrekte Struktur der Verbindung **2** und geben Sie eine ausgeglichene Redoxgleichung für die Reaktion an. Geben Sie in Ihrer Gleichung die jeweilige Oxidationszahl an allen Atomen an, deren formale Oxidationszahl sich ändert.

Die Behandlung von **2** mit LiAlH_4 ergibt ausschließlich Verbindung **3**, die sich in ihrem Schmelzpunkt von **1** unterscheidet.



7.5

- Zeichnen Sie die stereochemisch korrekte Struktur von **3**.
- Beurteilen Sie die Aussagen zu Isomeren auf dem Antwortbogen.
- Zeichnen Sie ein Strukturmodell, das die ausschließliche Bildung von **3** aus **2** erklärt.

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

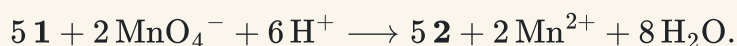
Antworten

Im gesamten Text bezeichnet C_1 das direkt an Phenyl gebundene Kohlenstoffatom, das die Alkohol- oder Carbonylgruppe trägt; C_2 bezeichnet das benachbarte Kohlenstoffatom, das die Methylaminogruppe trägt.

- 7.1:** Die Gruppenliste auf dem Antwortbogen fehlt, sodass ihre genaue Reihenfolge nicht rekonstruiert werden kann. Für die in dieser Aufgabe sichtbaren Substituententypen gilt folgende abnehmende CIP-Priorität:
 $-\text{OH} > -\text{NHCH}_3 > -\text{CH}(\text{OH})\text{Ph} > -\text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3 > -\text{Ph} > -\text{CH}_3 > -\text{H}$.
- 7.2:** Markieren Sie C_1 und C_2 . Beide sind *S*.
- An C_1 : $\text{OH} > \text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3 > \text{Ph} > \text{H}$.
- An C_2 : $\text{NHCH}_3 > \text{CH}(\text{OH})\text{Ph} > \text{CH}_3 > \text{H}$.

Verbindung **1** ist **(1*S*,2*S*)-Pseudoephedrin**, auch **(1*S*,2*S*)-2-(Methylamino)-1-phenylpropan-1-ol**, CN[C@@H](C)[C@H](O)c1ccccc1.

- **7.3:** Eine mögliche gestaffelte Newman-Projektion mit Blick von C_1 auf C_2 zeigt vorne Phenyl auf 12 Uhr, Hydroxyl auf 4 Uhr und Wasserstoff auf 8 Uhr; hinten stehen Methylamino auf 2 Uhr, Methyl auf 6 Uhr und Wasserstoff auf 10 Uhr. Für eine Fischer-Projektion mit Phenyl oben und Methyl unten wird Hydroxyl an C_1 rechts und Methylamino an C_2 links angeordnet.
- **7.4:** Verbindung **2** ist **(2S)-Methcathinon**, auch **(2S)-2-(Methylamino)-1-phenylpropan-1-on**, CN[C@H](C)C(=O)c1ccccc1. Die ausgeglichene Redoxgleichung lautet



Die Änderungen der Oxidationszahlen sind $C_1 : 0 \rightarrow +\text{II}$ und für Mangan $+\text{VII} \rightarrow +\text{II}$.

- **7.5(a):** Verbindung **3** ist **(1R,2S)-Ephedrin**, auch **(1R,2S)-2-(Methylamino)-1-phenylpropan-1-ol**, CN[C@H](C)[C@H](O)c1ccccc1. Kehren Sie in der ursprünglichen Zeichnung nur die Konfiguration des Stereozentrums um, das die Hydroxylgruppe trägt.
- **7.5(b):** **1** und **3** sind **Diastereomere**, genauer C_1 -**Epimere**. Die Konnektivität des Alkohols lässt vier Konfigurationsstereoisomere zu, die zwei Enantiomerenpaare bilden; keines ist eine meso-Form.
- **7.5(c):** Ein Sauerstoff–Stickstoff-Chelat mit Aluminium schränkt die Konformation des Ketons ein. Hydrid nähert sich der Carbonylgruppe von der Seite, die der Methylgruppe an C_2 gegenüberliegt — im unten beschriebenen Modell der **Si-Seite** —, wodurch $C_1 = R$ entsteht, während $C_2 = S$ erhalten bleibt.

Lösung

7.1 — CIP-Prioritäten

Der CIP-Vergleich erfolgt wie folgt:

1. Vergleichen Sie die Ordnungszahlen der direkt an das Stereozentrum gebundenen Atome. Eine höhere Ordnungszahl bedeutet eine höhere Priorität.
2. Bei Isotopen desselben Elements bedeutet eine höhere Massenzahl eine höhere Priorität.
3. Sind die direkt gebundenen Atome gleichrangig, vergleichen Sie die nach außen an sie gebundenen Atome, geordnet nach abnehmender Ordnungszahl, bis zum ersten Unterschied.
4. Behandeln Sie Mehrfachbindungen für den Vergleich mithilfe von Duplikatatomten.

Die fehlende Liste auf dem Antwortbogen verhindert eine konkrete Antwort für die dort aufgeführten unbekannten Gruppen. Alle für die vorgegebenen Strukturen benötigten Substituententypen lassen sich jedoch ordnen:

Abnehmende Priorität	Gruppe	Fragment-SMILES	Erster relevanter Vergleich
1	Hydroxyl	[*]O	Direkt gebundener Sauerstoff
2	Methylamino	[*]NC	Direkt gebundener Stickstoff
3	Hydroxy(phenyl)methyl	[*]C(O)c1ccccc1	Kohlenstoff, gefolgt von (O, C, H)
4	1-(Methylamino)ethyl	[*]C(NC)C	Kohlenstoff, gefolgt von (N, C, H)
5	Phenyl	[*]c1ccccc1	Kohlenstoff, gefolgt von (C, C, C)

Abnehmende Priorität	Gruppe	Fragment-SMILES	Erster relevanter Vergleich
6	Methyl	[*]C	Kohlenstoff, gefolgt von (H, H, H)
7	Wasserstoff	[*][H]	Direkt gebundener Wasserstoff

Dabei bezeichnet [*] die Verknüpfungsstelle in einem Fragment-SMILES. Beim Vergleich der Phenylgruppe wird das aus ihrer aromatischen Bindung resultierende Kohlenstoff-Duplikatatom berücksichtigt.

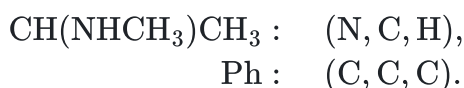
7.2 — Stereozentren und absolute Konfigurationen

Die Seitenkette lautet

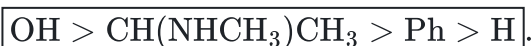


Beide Methin-Kohlenstoffatome besitzen vier verschiedene Substituenten, daher wird jedes mit einem Sternchen gekennzeichnet. Das Stickstoffatom des sekundärenamins unterliegt einer schnellen pyramidalen Inversion und wird nicht als zusätzliches konfigurationsstabiles Stereozentrum gezählt.

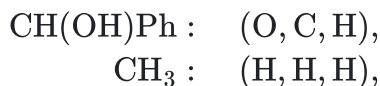
An C_1 hat Sauerstoff die höchste und Wasserstoff die niedrigste Priorität. Die beiden Kohlenstoffsubstituenten werden anhand folgender Vergleiche unterschieden:



Da Stickstoff eine höhere Priorität als Kohlenstoff hat, gilt



An C_2 hat Stickstoff die höchste Priorität. Die übrigen Kohlenstoffgruppen ergeben



und somit



In der vorgegebenen Zeichnung sind sowohl die Bindung zur Hydroxylgruppe als auch die Bindung zur Methylaminogruppe als gestrichelte Keile dargestellt, die vom Betrachter wegweisen. Der nicht eingezeichnete Wasserstoff zeigt daher an jedem Zentrum zum Betrachter hin.

An jedem Zentrum verläuft die sichtbare Abfolge $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ im Uhrzeigersinn. Da die Gruppe mit Priorität 4 zum Betrachter hinzeigt, wird dieses Ergebnis umgekehrt: Beide Zentren sind S .

Damit ist $\mathbf{1} \quad \boxed{(1S, 2S)}.$

7.3 — Newman- und Fischer-Darstellungen

Für die **Newman-Projektion** blickt man entlang der $C_1 - C_2$ -Bindung vom Kohlenstoffatom mit der Alkoholgruppe zum Kohlenstoffatom mit der Aminogruppe. Zeichnen Sie C_1 als zentralen Punkt und C_2 als dahinterliegenden Kreis.

Kohlenstoffatom	Substituent	Uhrposition
Vorne, C_1	Phenyl	12
Vorne, C_1	Hydroxyl	4
Vorne, C_1	Wasserstoff	8

Kohlenstoffatom	Substituent	Uhrposition
Hinten, C_2	Methylamino	2
Hinten, C_2	Methyl	6
Hinten, C_2	Wasserstoff	10

Dies ist ein gestaffeltes Konformer, in dem Phenyl und Methyl anti zueinander stehen. Seine beiden Konfigurationen sind S , S . Die Uhrpositionen legen die Konformation fest, die im gewöhnlichen stereochemischen SMILES nicht codiert wird.

Für die **Fischer-Projektion** zeichnen Sie die vertikale Kette in der Reihenfolge



mit Phenyl oben und Methyl unten. Ordnen Sie die horizontalen Substituenten wie folgt an:

Zentrum	Links	Rechts
C_1	H	OH
C_2	NHCH ₃	H

Horizontale Bindungen zeigen zum Betrachter hin; vertikale Bindungen zeigen von ihm weg. Dies ergibt die geforderte S , S -Konfiguration.

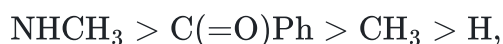
7.4 — Oxidationsprodukt und Redoxbilanz

Durch die Oxidation wird der sekundäre Alkohol in ein Keton umgewandelt:



Das Carbonyl-Kohlenstoffatom ist trigonal-planar, sodass C_1 kein Stereozentrum mehr ist. An C_2 wird keine Bindung gespalten, und seine räumliche Konfiguration bleibt erhalten.

Auch die Reihenfolge seiner CIP-Prioritäten bleibt erhalten:



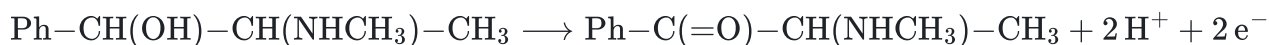
denn der Carbonylsubstituent liefert (O, O, C), während Methyl (H, H, H) liefert. Somit ist **2** das $2S$ -Keton.

Um **2** zu zeichnen, ersetzen Sie das Kohlenstoffatom mit der Alkoholgruppe im ursprünglichen Gerüst durch eine Carbonylgruppe. Behalten Sie die Bindung zur Methylaminogruppe an C_2 als gestrichelten, vom Betrachter wegweisenden Keil bei, während der zugehörige Wasserstoff zum Betrachter hinzeigt.

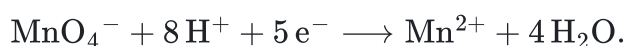
Für die sich ändernden Oxidationszahlen gilt:

- Am Alkohol-Kohlenstoffatom trägt eine C–O-Bindung +1 bei, eine C–H-Bindung –1, und die Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindungen tragen null bei. Daher hat C_1 anfangs die Oxidationszahl 0.
- Im Keton trägt die C=O-Bindung +2 bei, sodass C_1 die Oxidationszahl +II erhält.
- Die Oxidationszahl von Mangan ändert sich von +VII im Permanganat zu +II.

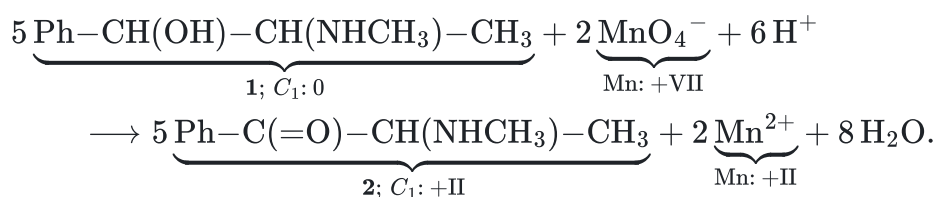
Die Teilgleichungen lauten



und



Durch Multiplikation der ersten Gleichung mit 5 und der zweiten mit 2 ergibt sich die ausgeglichene Gleichung, in der jede sich ändernde Oxidationszahl angegeben ist:



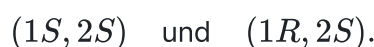
Fünf Alkoholmoleküle geben zehn Elektronen ab, und zwei Permanganationen nehmen zehn Elektronen auf. Beide Seiten haben die Nettoladung +4.

Die anorganischen Spezies sind **Permanganat**, $[\text{O}-][\text{Mn}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$; **Wasserstoffion**, $[\text{H}^+]$; **Mangan(II)-Ion**, $[\text{Mn}^{2+}]$; und **Wasser**, O .

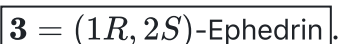
Die Gleichung verwendet die in der Aufgabe gezeigten neutralen organischen Strukturen. Im sauren Medium sind ihre Aminogruppen protoniert: **protoniertes (1S,2S)-Pseudoephedrin**, $\text{C}[\text{NH}_2^+][\text{C}@\text{H}](\text{C})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{c1ccccc1}$, und **protoniertes (2S)-Methcathinon**, $\text{C}[\text{NH}_2^+][\text{C}@\text{H}](\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{c1ccccc1}$. Werden diese Formen auf beiden Seiten verwendet, bleiben die Redoxkoeffizienten unverändert.

7.5(a) — Identifizierung von Verbindung 3

Die Reduktion stellt die Alkoholgruppe wieder her und erzeugt ein neues Stereozentrum an C_1 . Das vorhandene Zentrum $C_2 = S$ bleibt unverändert. Die beiden möglichen Konfigurationen des Alkohols sind daher



Die erste ist die Ausgangsverbindung **1**. Da die Aufgabe eine andere Verbindung mit einem anderen Schmelzpunkt vorgibt, ist das Produkt



Behalten Sie für die geforderte Zeichnung das ursprüngliche Kohlenstoffgerüst und die gestrichelte Bindung zur Methylaminogruppe bei. Ändern Sie die Bindung zur Hydroxylgruppe von einem gestrichelten Keil zu einem ausgefüllten, zum Betrachter hinweisenden Keil; der zugehörige Wasserstoff zeigt nun vom Betrachter weg.

Gleichwertig ergibt sich in einer Fischer-Projektion mit Phenyl oben und Methyl unten:

Zentrum	Links	Rechts
C_1	OH	H
C_2	NHCH ₃	H

7.5(b) — Isomeriebeziehungen

Die Verbindungen **1** und **3** besitzen die gleiche Konnektivität und unterscheiden sich an genau einem ihrer beiden Stereozentren. Daher sind sie **Diastereomere**, genauer **Epimere an C_1** .

Die vollständige Gruppe der Konfigurationsstereoisomere ist:

Konfiguration	Name	SMILES
(1S, 2S)	(1S,2S)-Pseudoephedrin, 1	<chem>CN[C@H](C)[C@H](O)c1ccccc1</chem>

Konfiguration	Name	SMILES
(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)	(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)-Pseudoephedrin	<chem>CN[C@H](C)[C@H](O)c1ccccc1</chem>
(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i>)	(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i>)-Ephedrin, 3	<chem>CN[C@@H](C)[C@H](O)c1ccccc1</chem>
(1 <i>S</i> , 2 <i>R</i>)	(1 <i>S</i> , 2 <i>R</i>)-Ephedrin	<chem>CN[C@H](C)[C@@H](O)c1ccccc1</chem>

Die Enantiomerenpaare sind



Es gibt keine innere Symmetrie, die eine meso-Form ermöglichen würde, daher sind alle vier chiral. Reine Enantiomere haben unter denselben achiralen Bedingungen denselben Schmelzpunkt; Diastereomere können unterschiedliche Schmelzpunkte haben. Das Vorzeichen der optischen Drehung lässt sich nicht allein aus einem *R*- oder *S*-Deskriptor ableiten.

Verbindung **2** besitzt ein Stereozentrum und daher zwei Enantiomere. Ihr Spiegelbild ist (**2R**)-**Methcathinon**, CN[C@H](C)C(=O)c1ccccc1. Sie ist kein Isomer eines der beiden Alkohole: Ihre Summenformel lautet C₁₀H₁₃NO, während **1** und **3** die Summenformel C₁₀H₁₅NO haben.

7.5(c) – Strukturmodell für die stereoselektive Reduktion

Das Reagenz ist **Lithiumaluminiumhydrid**, [Li⁺] · [AlH₄[−]]. Ein geeignetes Modell ist die **chelatkontrollierte Reduktion**: Der Carbonylsauerstoff und der Aminostickstoff binden an dasselbe Aluminiumzentrum und bilden einen fünfgliedrigen Ring aus Aluminium, Sauerstoff, C₁, C₂ und Stickstoff.

Die Modellzeichnung lässt sich wie folgt beschreiben:

1. Zeichnen Sie den fünfgliedrigen Chelatring ungefähr in der Zeichenebene, mit Aluminium oben, Sauerstoff oben links, Stickstoff oben rechts, C₁ unten links und C₂ unten rechts. Behalten Sie die Carbonyl-Doppelbindung zwischen C₁ und Sauerstoff bei.
2. Zeichnen Sie Phenyl von C₁ nach außen, in der Ebene nach links unten gerichtet.
3. Zeichnen Sie an C₂ Methyl an einem ausgefüllten Keil zum Betrachter hin und Wasserstoff an einem gestrichelten Keil vom Betrachter weg. Diese Anordnung ergibt C₂ = *S*.
4. Zeichnen Sie den Hydridangriff an C₁ von hinter der Zeichenebene, gegenüber der hervorstehenden Methylgruppe.

Von vorne betrachtet haben die Carbonylsubstituenten folgende Prioritäten: Sauerstoff an erster Stelle, C₂ an zweiter und Phenyl an dritter Stelle. Ihre Reihenfolge im Uhrzeigersinn kennzeichnet die Vorderseite als **Re-Seite**. Die Rückseite ist folglich die **Si-Seite**, die durch die Methylgruppe an C₂ weniger abgeschirmt wird.

Bei der Übertragung von **Hydrid**, [H[−]], auf diese Si-Seite wird das π-Elektronenpaar der Carbonylgruppe auf den Sauerstoff verschoben. Die Protonierung bei der Aufarbeitung liefert den Alkohol. Der neu eingeführte Wasserstoff zeigt in dieser Zeichnung vom Betrachter weg, und die übrigen Prioritäten verlaufen im Uhrzeigersinn, sodass das neue Zentrum C₁ = *R* ist.

Das Produkt ist daher (1*R*, 2*S*)-**3**. Die Chelatgeometrie, die Angriffsrichtung und die Elektronenverschiebungen werden durch dieses Modell festgelegt; gewöhnliche SMILES codieren die Konfiguration des Produkts, aber nicht diese mechanistischen Einzelheiten.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.

Aufgabe 8: Kolloide

Die Kombination einer anorganischen und einer organischen Komponente im Nanometermaßstab ergibt Materialien mit hervorragenden Eigenschaften. Daher ist die Synthese hybrider Nanopartikel von Interesse.

($T = 298.15 \text{ K}$ in der gesamten Aufgabe)

Lösung **A** ist eine wässrige Lösung von CaCl_2 mit einer Konzentration von 1.780 g dm^{-3} .

Lösung **B** ist eine wässrige Lösung von Na_2CO_3 mit einer Konzentration von 1.700 g dm^{-3} .

$$pK_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6.37 \quad pK_{a2}(\text{HCO}_3^-) = 10.33$$

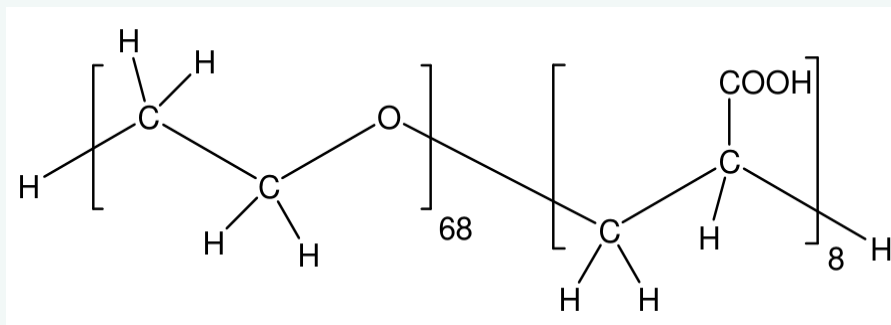
8.1 Berechnen Sie den pH -Wert der Lösung **B** unter Verwendung sinnvoller Annahmen.

100 cm^3 der Lösung **A** und 100 cm^3 der Lösung **B** werden zur Lösung **C** gemischt. Lösung **C** wird auf einen pH -Wert von 10 eingestellt. Es bildet sich ein Niederschlag.

$$K_{sp}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 6.46 \times 10^{-6} \quad K_{sp}(\text{CaCO}_3) = 3.31 \times 10^{-9}$$

8.2 Zeigen Sie für jede der Verbindungen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und CaCO_3 durch Rechnung, ob sie im Niederschlag enthalten sein kann oder nicht.

In einem ähnlichen Experiment enthalten 100 cm^3 der Lösung **A** zusätzlich 2 g eines Copolymers, das aus zwei wasserlöslichen Blöcken besteht: einem Polyethylenoxiddblock und einem Polyacrylsäureblock:



Das Polymer geht keine chemische Reaktion ein (mit Ausnahme der Protolyse der Säure) und hat dennoch einen starken Einfluss: Nach dem Mischen der beiden Lösungen (**A+B**) ist kein Niederschlag zu beobachten. Es bilden sich kleine Calciumcarbonatpartikel, an deren Oberfläche die Polymerketten gebunden sind. Die gebundenen Polymere verhindern ein weiteres Kristallwachstum, und die Hybridpartikel verbleiben in Lösung.

8.3 Kreisen Sie den Block des Polymers (auf dem Antwortblatt) ein, der sich an die Oberfläche des wachsenden Calciumcarbonatkristalls anlagert.

Zur Charakterisierung der Hybridpartikel werden diese von der Herstellungslösung abgetrennt und in 50 cm^3 einer wässrigen NaOH -Lösung ($c(\text{NaOH}) = 0.19 \text{ mol dm}^{-3}$) überführt. Die Lösung wird durch Zugabe von 200 cm^3 Wasser verdünnt. Nehmen Sie an, dass die neue Lösung nur die Hybridpartikel und keine zusätzlichen Calcium- oder Carbonationen enthält. Alle sauren Gruppen nehmen am Säure-Base-Gleichgewicht teil.

- Für die neue Lösung wird ein pH -Wert von 12.30 gemessen.

- In der Elektronenmikroskopie sind nur die anorganischen Partikel (nicht das Polymer) sichtbar: Es werden kugelförmige Partikel mit einem Durchmesser von 100 nm beobachtet.
- Die molare Masse der Hybridpartikel (anorganischer und organischer Anteil zusammen) wird zu $M = 8.01 \cdot 10^8 \text{ g mol}^{-1}$ bestimmt.
- Die Ladung der Partikel wird zu $Z = -800$ (Anzahl der Elementarladungen) bestimmt.

$$(pK_a(\text{COOH, Copolymer}) = 4.88)$$

8.4 Wie viel von der ursprünglichen Polymermenge (2 g) befindet sich noch in den Hybridpartikeln?

8.5 Berechnen Sie, welche Modifikation des Calciumcarbonats sich gebildet hat.

Modifikation	Dichte
Calcit	2.71 g cm^{-3}
Vaterit	2.54 g cm^{-3}
Aragonit	2.95 g cm^{-3}

Aufgabentext aus dem offiziellen englischen Text übersetzt.

Antworten

- **8.1:** $pH \approx 11.24$. Die übliche Näherung für einen geringen Hydrolysegrad ergibt 11.27.
- **8.2:** Calciumcarbonat, CaCO_3 , $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{O}^-] \text{C}(=\text{O}) [\text{O}^-]$, **fällt aus**. Calciumhydroxid, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$, **fällt nicht aus**.
- **8.3:** Einkreisen ist der **rechte Polyacrylsäureblock**, der acht Wiederholungseinheiten enthält. Der SMILES-Code seiner Wiederholungseinheit in der Säureform lautet $[*] \text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{O})[*]$; derjenige der deprotonierten Form lautet $[*] \text{CC}(\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-])[*]$.
- **8.4:** Die formale Säure-Base-Rechnung ergibt $m_{\text{polymer}} \approx 2.0 \text{ g}$, also im Wesentlichen **100%** des ursprünglichen Polymers.
- **8.5:** Aus den Daten für die einzelnen Partikel ergibt sich $\rho \approx 2.54 \text{ g cm}^{-3}$; damit wird **Vaterit**, eine polymorphe Form des Calciumcarbonats, identifiziert.

Die Ergebnisse für 8.4 und 8.5 können unter Berücksichtigung aller angegebenen Daten nicht beide die gesamte Stoffbilanz erfüllen. Die Titration in 8.4 ergibt $4.512 \times 10^{-3} \text{ mol}$ an Carboxylatladungen, also $5.640 \times 10^{-6} \text{ mol}$ an Partikeln mit jeweils 800 Ladungen; bei der angegebenen molaren Masse entspräche dies $4.52 \times 10^3 \text{ g}$ Hybridmaterial, während die anfänglichen Mengen an Calcium und Polymer nur etwa 2.16 g ermöglichen.

Lösung

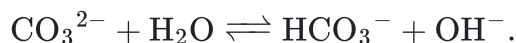
Verwendet werden $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ bei 298.15 K, $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ und die üblichen molaren Atommassen. Aktivitäten werden durch Konzentrationen angenähert, und Volumenänderungen außer den angegebenen Mischungs- und Verdünnungsschritten werden vernachlässigt.

8.1 — pH-Wert der Lösung B

Die analytische Konzentration von Natriumcarbonat, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{C}(=\text{O}) [\text{O}^-]$, beträgt

$$C_B = \frac{1.700 \text{ g dm}^{-3}}{105.99 \text{ g mol}^{-1}} = 0.01604 \text{ mol dm}^{-3}.$$

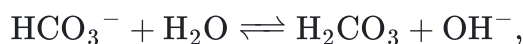
Carbonat, $[\text{O}^-] \text{C}(=\text{O}) [\text{O}^-]$, reagiert mit Wasser, O , zu Hydrogencarbonat, $\text{OC}(=\text{O}) [\text{O}^-]$, und Hydroxid, $[\text{OH}^-]$:



Die entsprechende Basenkonstante beträgt

$$K_b = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-10.33}} = 2.138 \times 10^{-4}.$$

Die weitere Hydrolyse zu Kohlensäure, $\text{OC}(=\text{O})\text{O}$,



hat die Konstante $K'_b = K_w/K_{a1} = 2.34 \times 10^{-8}$ und ist hier vernachlässigbar. Auch die Autoprotolyse des Wassers liefert einen vernachlässigbaren Beitrag zur Hydroxidkonzentration.

Es sei $x = [\text{OH}^-] \approx [\text{HCO}_3^-]$. Dann gilt

$$K_b = \frac{x^2}{C_B - x},$$

also

$$x = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_B}}{2} = 1.748 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Daraus folgt

$$pOH = 2.7575, \quad \boxed{pH = 11.2425 \approx 11.24}.$$

Wird auch die Abnahme der Carbonatkonzentration vernachlässigt, gilt

$$x \approx \sqrt{K_b C_B}, \quad pH \approx \frac{pK_w + pK_{a2} + \log C_B}{2} = 11.27.$$

Die Berechnung mittels der quadratischen Gleichung vermeidet diese letzte Näherung: Etwa 10.9% des Carbonats werden hydrolysiert.

8.2 — Zusammensetzung des Niederschlags

Für Calciumchlorid, $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$, gilt

$$c_A = \frac{1.780}{110.98} = 0.01604 \text{ mol dm}^{-3}.$$

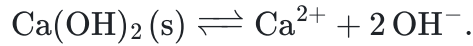
Das Mischen gleicher Volumina halbiert beide analytischen Konzentrationen:

$$C_{\text{Ca}} = 8.019 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \quad C_{\text{carbonate}} = 8.020 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Bei $pH = 10$ gilt

$$[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Für Calciumhydroxid lautet das Lösungsgleichgewicht



Die Konzentration der Calcium(II)-Ionen, $[\text{Ca}^{2+}]$, kann C_{Ca} nicht überschreiten. Somit beträgt das größtmögliche Ionenprodukt

$$Q_{\text{Ca(OH)}_2} \leq (8.019 \times 10^{-3})(10^{-4})^2 = 8.019 \times 10^{-11}.$$

Da

$$8.019 \times 10^{-11} \ll 6.46 \times 10^{-6},$$

Ca(OH)_2 kann nicht ausfallen.

Für Calciumcarbonat muss die Protonierung des Carbonats berücksichtigt werden. Bei $pH = 10$ gilt

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 10^{pK_{a2}-pH} = 10^{0.33} = 2.138.$$

Außerdem gilt

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{6.37-10} = 2.34 \times 10^{-4},$$

sodass Kohlensäure einen vernachlässigbaren Beitrag liefert. Vor der Fällung gilt daher

$$[\text{CO}_3^{2-}] \approx \frac{8.020 \times 10^{-3}}{1 + 2.138} = 2.56 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

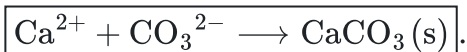
Das anfängliche Ionenprodukt beträgt

$$Q_{\text{CaCO}_3} = (8.019 \times 10^{-3})(2.56 \times 10^{-3}) = 2.05 \times 10^{-5}.$$

Da

$$2.05 \times 10^{-5} \gg 3.31 \times 10^{-9},$$

fällt Calciumcarbonat aus:



Durch seine Fällung sinkt die Calciumkonzentration weiter, was den Ausschluss einer Calciumhydroxidfällung zusätzlich bekräftigt.

8.3 — An den Kristall gebundener Polymerblock

Einzukreisen ist der **gesamte rechte eingeklammerte Block mit dem Index 8**, der die seitenständigen COOH-Gruppen enthält.

Dies ist der Polyacrylsäureblock:

- Wiederholungseinheit in der Säureform: $[*] \text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{O})[*]$.
- Deprotonierte Polyacrylat-Wiederholungseinheit: $[*] \text{CC}(\text{C}(=\text{O})[\text{O}-])[*]$.

Die negativ geladenen Carboxylatgruppen adsorbieren an Calciumplätzen auf der wachsenden Kristalloberfläche. Der hydratisierte Polyethylenoxidblock mit dem SMILES-Code der Wiederholungseinheit $[*] \text{CCO}[*]$ ragt in das umgebende Wasser hinein und sorgt für sterische Stabilisierung.

Hier kennzeichnet [*] die Fortsetzung der Polymerkette; die Anzahl der Wiederholungseinheiten beträgt acht für den Acrylsäureblock und 68 für den Ethylenoxidblock. Die Zeichnung legt keine Taktizität fest. Diese Fragment-SMILES beschreiben nicht die räumliche Anordnung der adsorbierten Ketten.

8.4 — Menge des verbliebenen Polymers

Die vorgesehene Titrationsbilanz führt den Verbrauch des zugesetzten Hydroxids auf die sauren Gruppen des Polymers zurück:



wobei R das Polymerrückgrat bezeichnet.

Beim gemessenen pH-Wert gilt

$$\frac{[\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]} = 10^{12.30-4.88} = 2.63 \times 10^7.$$

Folglich beträgt der Anteil der deprotonierten Säuregruppen

$$\alpha = \frac{1}{1 + 10^{4.88-12.30}} = 0.999999962 \approx 1.$$

Das zugesetzte Natriumhydroxid, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, liefert

$$n_{\text{OH}^-,0} = (0.050 \text{ dm}^3)(0.19 \text{ mol dm}^{-3}) = 9.50 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Das Endvolumen beträgt

$$V = 0.050 + 0.200 = 0.250 \text{ dm}^3.$$

Da $p\text{OH} = 14.00 - 12.30 = 1.70$, gilt

$$[\text{OH}^-]_{\text{final}} = 10^{-1.70} = 1.995 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3},$$

und somit

$$n_{\text{OH}^-, \text{final}} = (0.250)(1.995 \times 10^{-2}) = 4.988 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Die aus dieser Bilanz abgeleitete Stoffmenge deprotonierter Carboxylgruppen beträgt somit

$$n_{\text{carboxylate}} = 9.50 \times 10^{-3} - 4.988 \times 10^{-3} = 4.512 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Jede Polymerkette besitzt acht saure Gruppen, also gilt

$$n_P = \frac{n_{\text{carboxylate}}}{8\alpha} = 5.640 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Die dargestellte Kette enthält 68 Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten, acht Acrylsäure-Wiederholungseinheiten und zwei endständige Wasserstoffatome. Ihre molare Masse in der Säureform beträgt näherungsweise

$$M_P = 68(44.052) + 8(72.062) + 2(1.008) = 3574 \text{ g mol}^{-1}.$$

Daraus folgt

$$m_P = n_P M_P = (5.640 \times 10^{-4})(3574) = 2.016 \text{ g}.$$

Bei der Genauigkeit der angegebenen Messwerte ergibt sich

$m_P \approx 2.0 \text{ g},$	verbliebener Anteil $\approx 100\%$.
------------------------------	---------------------------------------

Die geringfügige rechnerische Überschreitung der ursprünglichen 2 g ist mit Rundung vereinbar: Die vollständige Neutralisation von genau 2.000 g würde $pH \approx 12.303$ ergeben.

8.5 — Calciumcarbonatmodifikation

Für einen neutralen, stöchiometrisch zusammengesetzten Calciumcarbonatkern wird die negative Partikelladung auf die deprotonierten Carboxylgruppen des Polymers zurückgeführt. Jede Kette trägt etwa acht negative Elementarladungen bei. Somit beträgt die Anzahl der gebundenen Ketten pro Partikel

$$N_P = \frac{|Z|}{8\alpha} \approx \frac{800}{8} = 100.$$

Unter Berücksichtigung des Verlusts der sauren Wasserstoffatome beträgt der organische Beitrag pro Mol Hybridpartikel

$$M_{\text{organic}} \approx 100(3574 - 8(1.008)) = 3.57 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}.$$

Der anorganische Beitrag beträgt daher

$$M_{\text{inorganic}} = 8.01 \times 10^8 - 3.57 \times 10^5 = 8.0064 \times 10^8 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die Elektronenmikroskopie liefert den **anorganischen** Durchmesser. Daher gilt

$$r = 50 \text{ nm} = 5.00 \times 10^{-6} \text{ cm},$$

und das anorganische Volumen pro Partikel beträgt

$$V_{\text{inorganic}} = \frac{4\pi r^3}{3} = 5.236 \times 10^{-16} \text{ cm}^3.$$

Die anorganische Masse pro Partikel beträgt

$$m_{\text{inorganic}} = \frac{M_{\text{inorganic}}}{N_A} = 1.330 \times 10^{-15} \text{ g}.$$

Daraus folgt

$$\rho = \frac{m_{\text{inorganic}}}{V_{\text{inorganic}}} = \frac{1.330 \times 10^{-15}}{5.236 \times 10^{-16}} \approx 2.54 \text{ g cm}^{-3}.$$

Dies stimmt mit der tabellierten Dichte von Vaterit überein:

Die Daten für die einzelnen Partikel identifizieren Vaterit.

Vaterit, Calcit und Aragonit haben alle die durch $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$ dargestellte Ionenzusammensetzung. Dieser SMILES-Code unterscheidet ihre Kristallgitter nicht.

Die Lösung wurde mit der offiziellen Lösung abgeglichen.