Dr. W. Angst / Dr. J. Buschmann / Dr. W. Caseri / Dr. D. Diem /
Dr. E. Meister / Prof. A. Togni / Dr. W. Uhlig / Prof. P. Walde

30. September 2003

1. VD/ H2003 / BAUG, ERDW, MATL, UMNW
Schriftliche Prüfung – Chemie I & II

<u>Aufgabe 1</u>: Anorganische Chemie **(10 Punkte)**

Die 6.Hauptgruppe des Periodensystems besteht aus den Elementen O, S, Se, Te, und Po.

A) Vergleichen Sie die Elemente bezüglich folgender Eigenschaften, indem Sie zwischen beide Elemente jeweils ein < („kleiner als“) bzw. > („grösser als“) setzen.

Atomradius	S	Te
Elektronegativität	S	O
pK_{a1} der E(IV)-Sauerstoffsäuren	S	Se
1. Ionisierungsenergie	S	Te
Metallcharakter	S	Po
pK_{a1} der H_2E – Säuren	S	O

B) Die stabilste Modifikation des elementaren Sauerstoffs ist das O_2-Molekül. Es besitzt eine Doppelbindung <u>und</u> ist ein Diradikal. Erklären Sie diese Bindungsverhältnisse mittels eines geeigneten Modells.
Bei der Reduktion des neutralen Moleküls O_2 zum Peroxid-Ion O_2^{2-} steigt die O–O-Bindungslänge von 121 pm auf 149 pm. Geben Sie eine Erklärung für dieses Verhalten.

C) Sauerstoff reagiert mit fast allen Elementen. Schreiben Sie stöchiometrisch korrekte Reaktionsgleichungen für die Umsetzung von Sauerstoff mit Lithium bzw. mit Phosphor (bei Sauerstoffüberschuss) auf. Die beiden Reaktionsprodukte werden anschliessend in Wasser gelöst. Formulieren Sie auch diese Reaktionsgleichungen. Reagieren die erhaltenen wässrigen Lösungen sauer oder basisch?

$$Li + O_2 \rightarrow ? \xrightarrow{+ H_2O} ?$$

$$P_4 + O_2 \rightarrow ? \xrightarrow{+ H_2O} ?$$

D) Wasserstoffperoxid H_2O_2 kann sowohl als Reduktionsmittel als auch als Oxidationsmittel wirken. Es gelten folgende Reduktionspotenziale (bei pH = 0, und 25°C):

$$O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows H_2O_2 \qquad E° = +0.68\ V$$
$$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,H_2O \qquad E° = +1.77\ V$$

Kann H_2O_2 disproportionieren? Formulieren Sie diese Reaktion mit den kleinsten ganzzahligen Stöchiometriefaktoren und bestimmen Sie die Gleichgewichtskonstante bei 25°C.
H_2O_2 wird von Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$ in saurer Lösung oxidiert. Schreiben Sie eine stöchiometrisch korrekte Reaktionsgleichung auf.
$E°(Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}) = +1.36\ V$

E) Schwefel bildet mit Fluor die Fluoride SF_2, SF_4 und SF_6. Bestimmen Sie die räumliche Struktur der Verbindungen mittels des VSEPR-Modells.
SF_4 wird von Wasser in heftiger Reaktion hydrolysiert, SF_6 hingegen überhaupt nicht. Geben Sie eine Begründung für das unterschiedliche Verhalten. Formulieren Sie die Gleichung für die Umsetzung von SF_4 mit Wasser.

Aufgabe 2 : Thermodynamik **(15 Punkte)**

Vorbemerkungen:

1. Runden Sie die numerischen Ergebnisse auf drei signifikante Ziffern (z.B. 0.0410, 16300, $3.41 \cdot 10^8$)
2. Alle Substanzspezifischen physikalischen Werte, die für die Rechnungen benötigt werden, finden Sie in den Tabellen, die in der Vorlesung ausgeteilt wurden.

Aufgaben:

Ein Tank von 5000 Litern Inhalt ist bei einer Temperatur von 25 °C vollständig gefüllt mit flüssigem Brom. Um Brom zu entnehmen, wird die benötigte Menge mit Druck abgepumpt. Zur Erzeugung des Druckes wird Stickstoff verwendet, weil dieses Gas unter gewöhnlichen Temperaturen und Drücken praktisch keine chemischen Reaktionen eingeht (so genanntes Inertgas). Nachdem 1500 kg Brom entnommen worden und der Tank verschlossen worden ist, herrscht im Tank ein Stickstoff-Partialdruck von 1.20 bar. Im Stickstoff sind allerdings noch 1.00 g Wasserstoff pro 1000 g Stickstoff als Verunreinigung enthalten.

A) Wie gross sind die Partialdrücke von Brom, dessen flüssige und gasförmige Phase im Gleichgewicht stehen, und von Wasserstoff (Annahme: alle Gase verhalten sich ideal, es sind noch keine chemischen Reaktionen abgelaufen und Wasserstoff ist völlig unlöslich in flüssigem Brom)? Wie gross ist der Gesamtdruck im Tank?

Während einer langen Zeit wird jetzt kein Brom mehr entnommen, sodass der Wasserstoff langsam mit Brom zu gasförmigem Bromwasserstoff reagiert, gemäss

$$H_2(g) + Br_2(l) = 2\ HBr(g)$$

B) Beurteilen Sie qualitativ, ob die Entropie dieser Reaktion zunimmt, abnimmt oder ungefähr gleich bleibt (Begründung unbedingt erforderlich).

C) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für die obige Reaktion.

D) Berechnen Sie die Partialdrücke von Brom, Wasserstoff und Bromwasserstoff nach dem Erreichen von allen Gleichgewichten (Annahme: Wasserstoff und Bromwasserstoff sind völlig unlöslich in flüssigem Brom).

E) Berechnen Sie den Anteil am gesamten Brom im Tank (ohne die 1500 kg, die schon entnommen worden waren), das im Gleichgewicht zu Bromwasserstoff reagiert hat.

Aufgabe 3: Chemische Kinetik **(15 Punkte)**

Die industrielle Herstellung von ca. 10 Mio t/a Salpetersäure allein in den USA erfordert enorme Mengen des stark giftigen Gases Stickstoffmonoxid NO. Das NO-Molekül ist ein sehr reaktives freies Radikal, das an der Luft rasch mit Sauaerstoff gemäss der Bruttogleichung

$$2\ NO + O_2 = 2\ NO_2$$

zu Stickstoffdioxid NO_2 reagiert. In den letzten Jahren wurde fetgestellt, dass Säugetiere in ihren Blutgefässen NO in kleinen Mengen enzymatisch selber produzieren. Dieses hat wichtige Funktionen bei der Regulierung des Blutdrucks, der Signalübertragung im Gehirn und bei der Bekämpfung von körperfremden Mikroorganismen (A.T. Balaban, W. Seitz, *J. Chem. Educ.* **2003**, *80*, 662). Da Sauerstoff gasförmig in der Atemluft als auch aquatisiert in den Zellen präsent ist, ist die Untersuchung der Kinetik des oxidativen NO-Abbaus wichtig. Experimentell

wird sowohl für die Gasphasenreaktion als auch bei der Reaktion in wässriger Lösung dasselbe Geschwindigkeitsgesetz gefunden, nämlich

$$\frac{1}{2}\frac{d[NO_2]}{dt} = k[NO]^2[O_2]$$

A) Geben Sie die partiellen Reaktionsordnungen des Geschwindigkeitsgesetzes bezüglich der Konzentrationen von NO, NO_2 und O_2 an. Wie gross ist die Gesamtordnung?

B) Welche der folgenden Angaben sind mögliche Einheiten von *k*?

a) s^{-1} b) $bar^{-2}\ s^{-1}$ c) $M\ s^{-1}$ d) $M^{-2}\ s^{-1}$ e) $Pa^2\ s$ f) $mol^{-2}\ dm^6\ min^{-1}$

C) In der Praxis untersucht man die Kinetik von Reaktionen oft unter der Bedingung, dass man einen oder mehrere Reaktanden in grossem Überschuss gegenüber dem beobachteten Reaktanden vorlegt. Geben Sie die analytischen Ausdrücke an für die Zeitabhängigen Konzentrationen

a) $[NO](t)$ = ..., falls für die Anfangskonzentrationen $[O_2](0) >> [NO](0)$ gilt,
b) $[O^2](t)$ = ..., falls für die Anfangskonzentrationen $[O_2](0) << [NO](0)$ gilt.

Integrieren Sie dazu das Geschwindigkeitsgesetz unter Annahme der angegebenen Approximationen.

D) Berechnen Sie die molare Konzentration von Sauerstoff O_2 in trockener Luft gewöhnlicher Zusammennsetzung bei 25°C und Standarddruck 1 bar.

E) Bei 25°C wurde eine Luftprobe bei $t = 0$ min NO in einer Anfangskonzentration von $[NO](0) < 10^{-4}$ M versetzt, d.h. es gilt der Fall $[O_2](0) >> [NO](0)$ (vgl. die beiden vorangehenden Unteraufgaben). Die NO-Konzentration wurde als Funktion der Zeit infrarotspektroskopisch gemessen:

t /s	100	200	300	400	500	700	1000
10^5 [NO] / M	2.23	1.77	1.47	1.26	1.10	0.87	0.67

Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante *k* der NO-Oxidation aus den angegebenen Daten. Fertigen Sie eine linearisierte Darstellung der Messsdaten auf Millimeterpapier an und ermitteln Sie *k* über die jenige Gerade, die von Auge am besten durch die Punkte geht. *Hinweis: Ein unsauberes oder unvollständiges Diagramm führt zu Punkteabzug! Achten Sie auf Achsenbeschriftungen, korrekte Vorzeichen und Einheiten!*

F) Verlängert oder verkürzt sich die Halbwertszeit $t_{1/2}$ der NO-Oxidation, wenn die NO-Anfangskonzentration verkleinert wird? Nach welcher Zeit hat die Hälfte der Anfangskonzentration $[NO](0) = 10nM$ in Luft bei 25°C zu NO_2 reagiert?

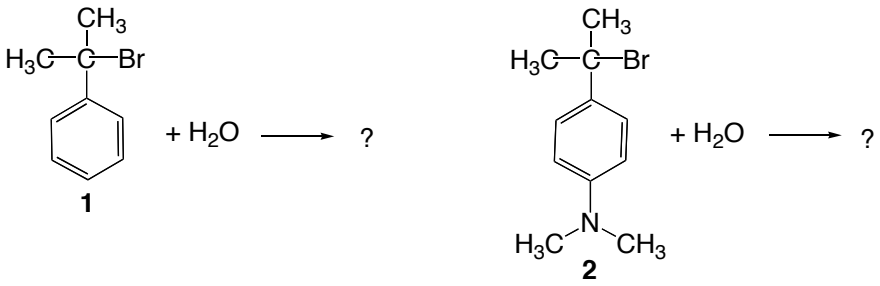
G) Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante *k* von NO mit Chlor Cl_2 wird in der Literatur (I.C. Isatsune, L. Zafonte, *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 2980) mit der Formel

$$k = 4.14 \cdot 10^4\ mol^{-2}\ dm^6\ s^{-1} \cdot \exp\left(\frac{2280K}{T}\right)$$

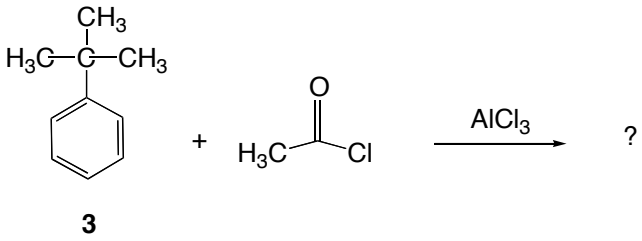
angegeben. Welche Arrhenius-Aktivierungsenergie lässt sich daraus ermitteln?

Aufgabe 4: Organische Chemie **(10 Punkte)**

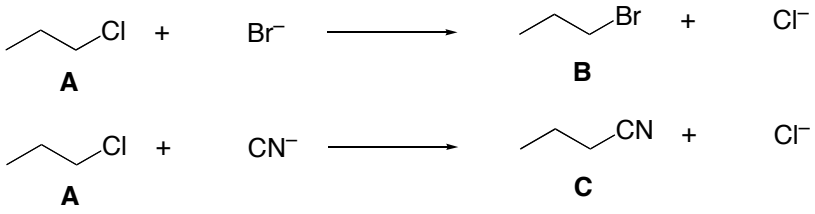
A) Die Moleküle **1** und **2** reagieren mit Wasser in einer S_N-Reaktion. Um welchen Typ von S_N-Reaktion handelt es sich? Formulieren Sie detaillierte Reaktionsmechanismen. Welche Produkte entstehen? Reagiert **1** oder **2** schneller? Begründung?



B) *Friedel-Crafts-Acylierung*: Molekül **3** wird in einer elektrophilen aromatischen Substitution am Ring mit $AlCl_3$ und H_3CCOCl umgesetzt. Formulieren Sie einen detaillierten Reaktionsmechanismus. Welche(s) Produkt(e) entstehen?



C) In einem Industrieabwasser wird **A** mit Br^- beziehungsweise mit CN^- zu den Produkten **B** und **C** umgesetzt (beide S_N2):



Bei welchem pH-Wert werden die Produkte **B** und **C** im Verhältnis **10:1** gebildet?

Daten: $[Br^-] = 10^{-3}$M
$[HCN]_{total} = [HCN] + [CN^-] = 10^{-3}$M
$pK_a(HCN) = 9.3$

Bitte beachten: Die Aufgabenblätter müssen Sie nicht abgeben.

Ihre Lösungen müssen Sie vollumfänglich auf separaten Blättern schreiben.

Viel Erfolg !