

1. Vordiplom (F98)

Schriftliche Prüfung - Allgemeine Chemie

Studienrichtungen XA, Xc, IVN

Lösungsblatt

Aufgabe 1

Reaktionsgleichung: $(\text{H}_3\text{C})_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3(\text{g}) \rightarrow 2 (\text{H}_3\text{C})_2\text{CO}(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$
 Aus der Stöchiometrie der Reaktion ergibt sich, dass $p_{\text{Tot}} = (p_{\text{A}_0} - x) + 2x + x = p_{\text{A}_0} + 2x$
 $x = \text{Partialdruck von Ethan}; 2x = \text{Partialdruck von Aceton} \rightarrow x = 1/2(p_{\text{Tot}} - p_{\text{A}_0})$
 $\rightarrow p_{\text{A}_t} = p_{\text{A}_0} - x = p_{\text{A}_0} - 1/2(p_{\text{Tot}} - p_{\text{A}_0})$

$t(\text{s})$	$p_{\text{A}_t}(\text{atm})$	$\ln(p_{\text{A}_0}/p_{\text{A}_t})$
120	0.2310	0.022261
360	0.2237	0.054373
600	0.2158	0.090327
1080	0.2017	0.15790
1320	0.1949	0.19219
1800	0.1819	0.26122
2040	0.1758	0.29533
2400	0.1669	0.34728
2760	0.1589	0.39640

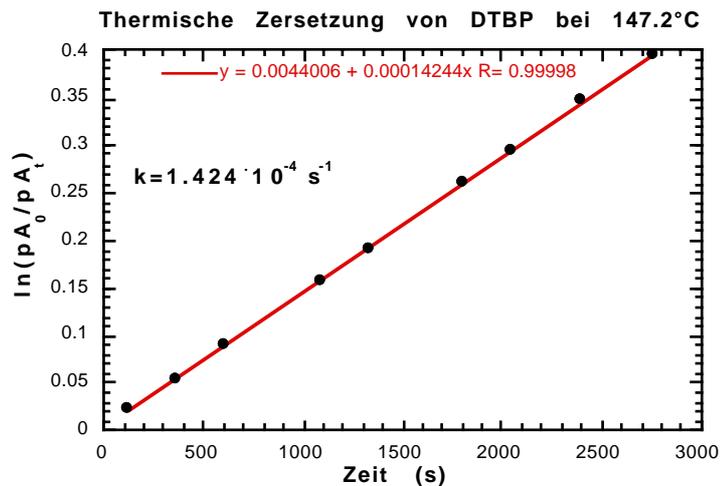
\rightarrow A) 1. Ordnung in DTBP

B) Nach 1h:

$$\ln(p_{\text{A}_0}/p_{\text{A}_t}) = kt = 0.5128$$

$$\rightarrow p_{\text{A}_t} = 0.1414 \text{ atm} = 60\% p_{\text{A}_0}$$

\rightarrow 40% DTBP hat reagiert

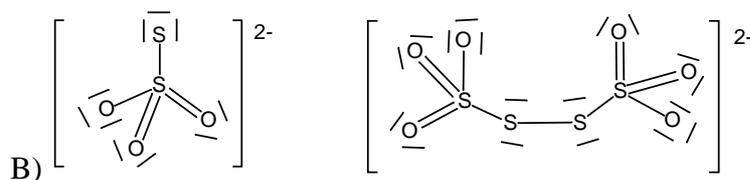


Aufgabe 2

A) Ideale Gasmischung: $pV = nRT \rightarrow n = pV/RT = 2.2 \text{ mol}$

Molverhältnisse bei der Titration: $1 \text{ O}_3 \rightarrow 1 \text{ I}_3^- \rightarrow 2 \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$; 1 mol Ozon verbraucht 2 mol Thiosulfat. 26.2 mL 0.1359 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechen $3.56 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

\rightarrow Die Gasmischung enthielt $1.78 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ Ozon. Molbruch Ozon: $n(\text{Ozon})/n_{\text{Tot}} = 8.1 \cdot 10^{-4}$



Aufgabe 3

- A) $\Delta H_r^\circ = -45.8 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_r^\circ = -8.1 \text{ kJ/mol}$; die Reaktion ist unter Standardbedingungen stark exothermisch aber nur leicht exergonisch. \rightarrow Tiefe Temperaturen (wegen Exothermie) und hohe Drucke (wegen Volumenabnahme) treiben das Gleichgewicht nach rechts.
- B) $K^\circ = \exp(-\Delta G_r^\circ/RT) = 26.3$, dann van't Hoff: $\ln 100 = -\Delta H_r^\circ/R(1/T_1 - 1/T_0) \rightarrow T_1 = 238.7 \text{ K}$
- C) Die Reaktion hat eine hohe Aktivierungsenergie, sie ist kinetisch gehemmt.
-

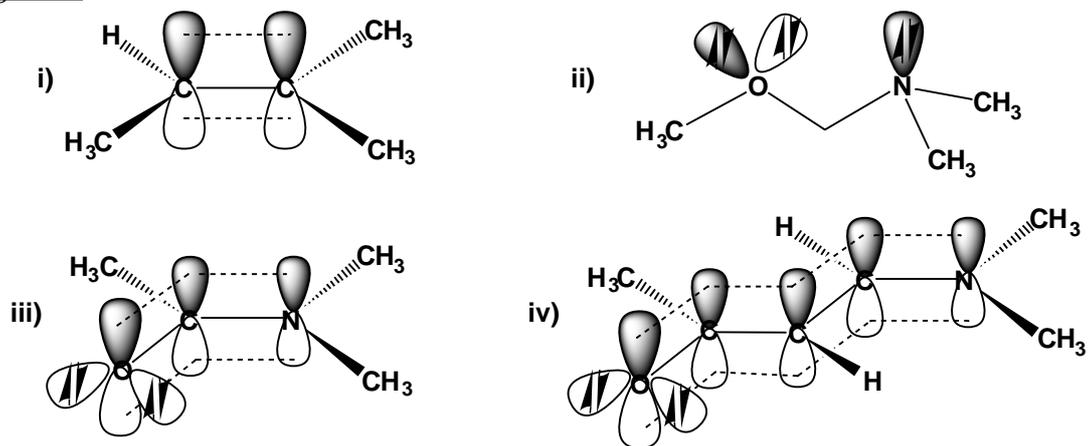
Aufgabe 4

- A) Eine zunehmende Anzahl Nitro-Substituenten erhöht die Acidität des Phenols. Die konjugierte Base wird stabilisiert. Acidität: iii) > ii) > i) \rightarrow Säure A=iii), Säure B=ii), Säure C=i).
- B) Säure A: die Titrationskurve hat den Anfangspunkt genau bei pH=2, d.h. bei einer 0.01M Konz. liegt die Säure vollständig dissoziiert vor \rightarrow pK < 2 (tabellierter Wert = 0.38).
Säure B: pK = ca. 4 (tabelliert 3.96) = pH nach der Zugabe von 50 mL 0.01M NaOH (Puffergebiet: [HA]=[A⁻])
Säure C: dito pK = ca. 7.1 (tabelliert 7.15).
- C) Ein ähnlicher Trend wird bei den halogenierten Essigsäure-Derivaten beobachtet: XCH₂COOH, X₂CHCOOH, X₃CCOOH, wobei X=Cl, F
-

Aufgabe 5

- $K_{SO}(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5.0 \cdot 10^{-13}$; $K_{SO}(\text{AgSCN}) = [\text{Ag}^+][\text{SCN}^-] = 1.0 \cdot 10^{-12}$.
 $K_{SO}(\text{AgSCN})/K_{SO}(\text{AgBr})$ ergibt $[\text{SCN}^-]/[\text{Br}^-] = 2$. Ferner gilt Ladungsausgleich: $[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] + [\text{SCN}^-]$. Dividieren durch $[\text{Br}^-]$ gibt: $[\text{Ag}^+]/[\text{Br}^-] = [\text{SCN}^-]/[\text{Br}^-] + 1 = 3$, oder $[\text{Ag}^+] = 3[\text{Br}^-] \rightarrow K_{SO}(\text{AgBr}) = 3[\text{Br}^-]^2 \rightarrow [\text{Br}^-] = 4.1 \cdot 10^{-7}$ und $[\text{SCN}^-] = 8.2 \cdot 10^{-7}$ und $[\text{Ag}^+] = 1.2 \cdot 10^{-6}$.
-

Aufgabe 6



Einzig in Molekül ii) treten lauter Einfachbindungen auf, d.h. freie Drehbarkeit um jede Bindung ist gewährleistet. Ferner ist die Inversion am Stickstoff ein schneller Prozess. Folglich sind die Methylgruppen am Stickstoff im Zeitmittel equivalent. Bei i) (C=C Doppelbindung), bzw. bei iii) und iv) (Konjugation) ist die Rotation um die zentrale C=C Bindung, bzw. um die C-N Bindung eingeschränkt. Daher weisen die zwei Methylgruppen verschiedene Nachbarschaftsbeziehungen auf, sie sind nicht equivalent.
