Department Chemie, Technische Universität München Lichtenbergstr. 4 85747 Garching

12. September 2006

Diplom-Vorprüfung "Grundlagen der Chemie" für Physiker SS06

NAME:			VOF	RNAME:		
MATRNR.:		PUN	IKTZAHL:		NOTE:	
Bearbeitung: Wichtig:	Nicht mit Ble	stift schreiben!	Bitte deutlich s	7 Seiten (bi	erforderlich, F	, Rückseiten
	verwenden! Punktzahlen für einzelne Fragen sind in rechteckigen Klammern angegben. Viel Erfol					

 Skizzieren Sie die Struktur von Ethansäure (Essigsäure) [1]. Ethansäure ist in Wasser unbeschränkt löslich, wieso? [1] Formulieren sie die Reaktionsgleichung mit Wasser [1]. Der pK_S von Ethansäure beträgt 4,74, welchen pH hat eine Lösung mit einer Konzentration von 0,25 mol/L Ethansäure [5]:

Carbonsäuren bilden Wasserstoffbrückenbindungen (5 pro Molekül!)

$$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$K_{S} = \frac{\left[\mathrm{H}_{3}\mathrm{O}^{+}\right] \cdot \left[\mathrm{CH}_{3}\mathrm{COO}^{-}\right]}{\left[\mathrm{CH}_{3}\mathrm{COOH}\right]} = \frac{x^{2}}{c_{0} - x}$$

 $mit x = [H_3O^+] = [CH_3COO^-] und c_0=0,25 mol/L$

$$x^2 + K_S \cdot x - K_S \cdot c_0 = 0$$

$$x = [H_3O^+] = -\frac{1}{2}K_S + \sqrt{\frac{1}{4}K_S^2 + K_Sc_0}$$

$$K_S = 1.82\text{E-}05 \rightarrow \text{pH} = 2.67$$

- 2.) Notieren Sie die elektronische Struktur folgender Elemente (ein Periodensystem finden Sie im Anhang dieser Prüfungsunterlagen).
 - a) Vanadium

 $[Ar]3d^34s^2$

b) Quecksilber

[Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²

c) Samarium

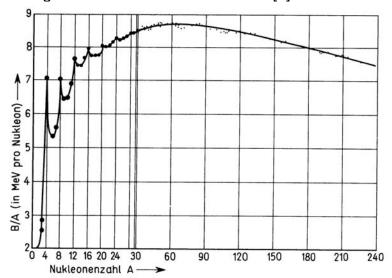
 $[Xe]4f^66s^2$

[3]

3) Schreiben Sie für jede der genannten Spezies die Lewis-Formel und alle mesomeren Grenzstrukturen auf (Valenzstrich-Formel einschließlich der nicht bindenden Elektronenpaare). Geben Sie die Oxidationszahl aller Atome, die formalen Ladungen und gegebenenfalls die Gesamtladung des Molekülions an.

Verbindung / Ion	Lewis-(Valenzstrich-)Formeln	OZ aller Atome	
Cyanat-Ion (OCN ⁻)	$\begin{bmatrix} \ominus \mid O - C \equiv N \mid \leftrightarrow < O = C = N > \ominus \end{bmatrix}$	O:-2, C:+4, N:-3	
Nitrilfluorid (FNO ₂)	$ \overline{\underline{F}} - \overline{N} \xrightarrow{\overline{O}} \xrightarrow{\overline{F}} - \overline{N} \xrightarrow{\underline{O}} $	F:-1, N:+5, O:-2	
Carbonat (CO ₃ ²⁻)	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} $ $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} $ $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} $	C:+4, O:-2	

4) Skizzieren Sie den Verlauf der mittleren Bindungsenergie pro Nukleon (BE/A) in MeV/u als Funktion der Massenzahl für Nuklide entlang der Linie der Betastabilität von Masse 1 bis 260 [1]. Versehen Sie die Achsen mit den ungefähr richtigen Massen- und Energieskalen [1]. Es gibt Kerne mit Massen von ca. 260 u die spontan in zwei gleichschwere Fragmente spalten. Welche Energie wir ungefähr frei bei diesem Prozess? [1]



Die frei werdende Energie beträgt ca. 260 MeV (200 bis 300 MeV ist ok).

[3]

5) Zeichnen Sie die Valenzstrichformel von 2,2-Dimethyl-3-ethyl-octan [1]. Die Bezeichnung 2,2-Dimethyl-4-butyl-pentan ist nicht richtig, wie lautet die korrekte Bezeichnung? [1]

Zeichnen Sie die Valenzstrichformel von Trinitrotoluol [1].

6) Bei der Reaktion von 28,0 g eines unbekannten Metalls X mit 47,4 g Selen entsteht das Selenid X₂Se₃. Bestimmen Sie, welches Metall für diese Reaktion genommen wurde? [4]

Wir bestimmen die Stoffmengen für Metall X und Se
$$v(X) = m(X)/M(X) = 28,0:M(X)$$
 mol $v(Se) = m(Se)/M(Se) = 47,4$ g : 79 g/mol = 0,6 mol

Reaktionsgleichung:
$$2X + 3Se = X_2Se_3$$

Aus der Reaktionsgleichung folgt $v(X)$: $v(Se) = 2:3 \rightarrow v(X) = 2/3 v(Se)$

$$v(X) = 28,0/M(X) = 2/3 \cdot 0,6 \rightarrow M(X) = 70,0 \text{ g/mol } \rightarrow X - \text{Gallium(Ga)}$$

[4]

7) Welche Hybridisierung besitzen die Zentralatome in folgenden Verbindungen: OsO₃, ICl₃ und (TaF₆) ? Bestimmen Sie die Molekülgestalt und skizzieren Sie die Strukturformeln für diese Verbindungen. [6]

Wir bestimmen, wie viele freie Elektronenpaare das Zentralatom hat

OsO₃
$$n(EP) = \frac{1}{2}(8 + 3.6 - 3.8) = 1$$

$$ICI_3$$
 $n(EP) = \frac{1}{2}(7 + 3.7 - 3.8) = 2$

$$(TaF_6)^{-}$$
 $n(EP) = \frac{1}{2}(5 + 6.7 + 1 - 6.8) = 0$

Wir bestimmen Hybridisierung des Zentralatoms in der Verbindung AB_x und Molekülgestalt

$$k = x + n(EP)$$

$$OsO_3$$
 $k = 3 + 1 = 4$ \rightarrow sp^3 -Hybridisierung

Tetraedrische Umgebung, 1 Platz ist mit dem Elektronenpaar besetzt → pyramidale Struktur

$$ICl_3$$
 $k = 3 + 2 = 5$ \Rightarrow $sp^3d-Hybridisierung$

Quadratisch-pyramidale Umgebung, 2 Plätze im Quadrat sind mit 2 Elektronenpaaren besetzt → T-förmige Struktur

$$(TaF_6)^ k = 6 + 0 = 6$$
 \Rightarrow sp^3d^2 -Hybridisierung

Oktaedrische Umgebung, → oktaedrische Struktur

8) Wie ändert sich der pH-Wert in den wässrigen Lösungen bei dem Auflösen folgender Salze: Na₂CO₃, Ni(NO₃)₂, CsCl, Hg(CH₃COO)₂, Al₂(SO₄)₃? Schreiben Sie die Reaktionsgleichungen für diese Reaktionen mit Wasser und bestimmen die konjugierten Säuren und Basen. [5]

Die Salze dissoziieren vollständig

$$Na^+ + H_2O \leftarrow NaOH + H^+$$
 Neutral $CO_3^{2^-} + H_2O \rightarrow HCO_3^{-} + OH^-$ Hydroly Base I Säure II Säure I Base II Säure I $Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + NaOH$ pH-Wei

Neutralisation NaOH mit H⁺ zu H₂O Hydrolyse des Salzes aus schwacher Säure und starker Base pH-Wert > 7

$$Ni^{2+} + H_2O \rightarrow NiOH^+ + H^+$$
 Hydrolyse des Salzes aus starker
Säure I Base I Säure II Säure und schwacher Base
 $Ni(NO_3)_2 + H_2O \rightarrow Ni(OH)NO_3 + HNO_3$ pH < 7

CsCl Hg(CH₃COO)₂ Al₂(SO₄)₃ Salz aus starker Base und starker Säure, pH \approx 7 Salz aus schwacher Base und schwacher Säure. pH \approx 7

Salz aus schwacher Base und schwacher Saure, pH ≈ / Salz aus schwacher Base und starker Säure, wie Ni(NO₃)₂

[5]

- 9) Ergänzen Sie folgende Redox-Reaktionsgleichungen mit der Elektronen-Bilanz oder mit Halbreaktionen. [8]
 - a) Na₂S + KMnO₄ + H₂O \rightarrow S + MnO₂ + NaOH +
 - b) KBr + KMnO₄ + H₂SO₄ \rightarrow Br₂ + MnSO₄ + K₂SO₄ +
 - c) $H_2O_2 + KMnO_4 + HNO_3 \rightarrow Mn(NO_3)_2 + O_2 + KNO_3 + ...$
 - d) FeCl₂ + K₂Cr₂O₇ + HCl \rightarrow FeCl₃ + CrCl₃ + H₂O +
- a) $3Na_2S + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3S + 2MnO_2 + 6NaOH + 2KOH.$ $3 | S^{2^-} - 2e \rightarrow S$ Oxidation $2 | MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$ Reduktion $3S^{2^-} + 2MnO_4^- + 4H_2O \rightarrow 3S + 2MnO_2 + 8OH^-$
- b) $10KBr + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Br_2 + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 8H_2O_5$ $5| 2Br^- - 2e \rightarrow Br_2$ Oxidation $2| MnO_4^- + 8H_2^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ Reduktion $10Br^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 5Br_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$
- c) $5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 6HNO_3 \rightarrow 2Mn(NO_3)_2 + 5O_2 + 2KNO_3 + 8H_2O_5 + 2O_2 + 2H^+ Oxidation_2 + 8H_2^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O Reduktion_5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 5O_2 + 10H^+ + 2Mn^{2+} + 8H_2O_2$
- d) $6FeCl_2 + K_2Cr_2O_7 + 14HCl \rightarrow 6FeCl_3 + 2CrCl_3 + 7H_2O + 2KCl$ $6| Fe^{2+} - 1e \rightarrow Fe^{3+}$ Oxidation $1| Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ Reduktion $6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

10) Wie kann man das Gleichgewicht in der endothermen Zersetzung von Quecksilberoxid (II) in die Richtung des Ausgangsstoffes oder in die Richtung der Reaktionsprodukte verschieben? Schreiben Sie den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K_D. [4]

Reaktionsgleichung:
$$2HgO(s) \rightarrow 2Hg(g) + O_2(g) - Q$$
 ($\triangle H > 0$)
 $T(Zersetzung) > T(Hg-Verdampfung)$

$$K_p = p^2(Hg) \cdot p(O_2) = \frac{1}{2} p^3(Hg) = 4p^3(O_2)$$

Die Temperaturerhöhung einer endothermen Reaktion führt zur Verschiebung des Gleichgewichts in die Richtung der Endprodukte.

Weil die Produkte der Reaktion gasförmig sind, führt eine Druckerhöhung zur Verschiebung des Gleichgewichts in die Richtung des Ausgangsstoffes.

[4]

11) Wie groß ist die Aktivierungsenergie einer Reaktion, deren Geschwindigkeit sich verdoppelt, wenn die Temperatur von 400°C auf 450°C erhöht wird? [5]

Die Geschwindigkeitskonstante $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$

$$T_1 = 673K$$
 $k_1 = A \cdot e^{-E_a/R \cdot 673K}$

$$T_2 = 723K$$
 $k_2 = A \cdot e^{-E_a/R \cdot 723K}$

$$k_2/k_1 = 2$$
 \rightarrow $ln2 = \frac{Ea}{R \cdot 673K} - \frac{Ea}{R \cdot 723K} = \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{673K} - \frac{1}{723K} \right)$

$$E_a = R \cdot \ln 2 \cdot \frac{673K \cdot 723K}{723K - 673K} = 8,31 \text{ J/mol·K} \cdot \ln 2 \cdot 9731,58K = 56054,4 \text{ J/mol}$$

- 12) Reihen Sie die folgenden Verbindungen entsprechend ihrer abnehmenden Säurestärke. Begründen Sie die Reihung. [5]
 - a) Trichloressigsäure
 - b) Ethansäure (Essigsäure)
 - c) Trifluoressigsäure
 - d) Chloressigsäure
 - (c) > a) > d) > b);

Einfluss der Elektronegativiät der Liganden F, Cl, bzw H auf die Acidität des Protons

[5]