

Zweitklausur : Allgemeine und Anorganische Chemie

Mo. 19.03.12 : 12.00 – 15.00 Uhr

Musterlösungen – ohne Gewähr

1. Zeichnen Sie ein MO-Diagramm für (a) das Molekül I_2 (nur die Valenzschale berücksichtigen: alle Orbitale kennzeichnen!) (b) eine Charge-Transfer-Wechselwirkung des I_2 -Moleküls mit einem Lösungsmittelmolekül.

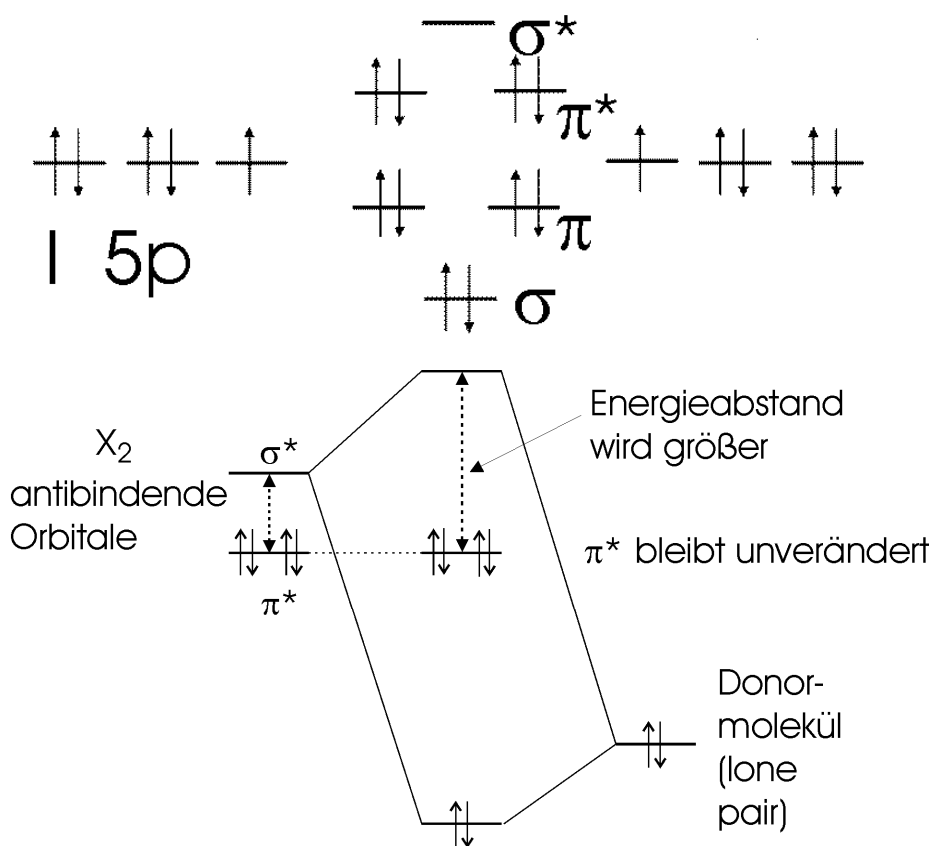


Abb. Charge-Transfer von Lösungsmitteln zu Halogen-Molekülen X_2 (hier: $X = I$)

2. Welche Faktoren machen das Element Fluor so reaktiv?

Die *Dissoziationsenergie* des F_2 -Moleküls ist wegen Abstoßung der freien Elektronenpaare klein. Die *Elektronenaffinität* von F ist günstig (aber kleiner als bei Cl). Das kleine Fluorid-Ion bildet Salze mit hohen *Gitterenergien* (auch seine *Hydratationsenthalpie* ist hoch) Die hohe Elektronegativität führt bei kovalent gebundenem Fluor zu hohen *Bindungsenergien*. (je 2P)

3. Wie ändern sich die Eigenschaften (Bindungsverhältnisse, Aggregatzustände, Säure/Base-Charakter) der Elementoxide, wenn man die dritte Periode von Natrium zu Schwefel durchläuft? Berücksichtigen Sie für jedes Element nur **ein** Oxid.

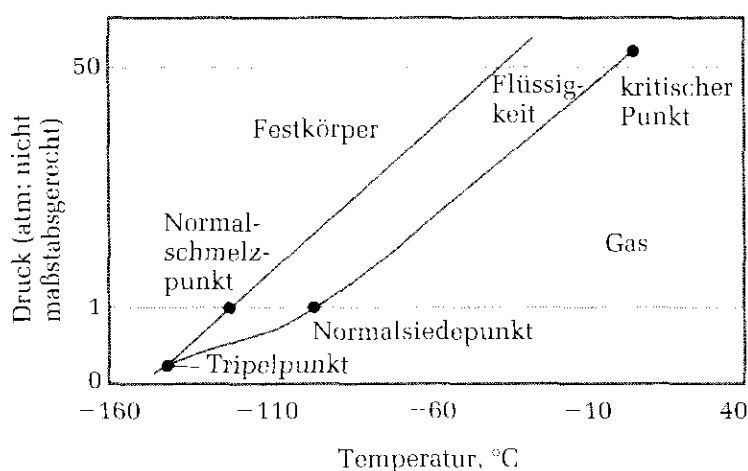
Die Oxide sind (z.B.) Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_4O_{10} , SO_2 .

Na_2O , MgO , Al_2O_3 sind ionische Feststoffe. Na_2O , MgO sind basisch (bilden ausschließlich Metallsalze), Al_2O_3 amphoter (bildet Aluminiumsalze sowie Aluminate).

SiO_2 und P_4O_{10} sind kovalente (aber polare) Feststoffe (SiO_2 polymer); beide sind sauer (SiO_2 löst sich allerdings erst in sehr stark alkalischen Lösungen) und bilden Silicate bzw. Phosphate (SiO_4^{4-} bzw. PO_4^{3-}).

SO_2 ist ein kovalentes (und polares) Gas, das sauer ist; es bildet in Wasser Sulfite SO_3^{2-} .

4. Der Schmelzpunkt von Xenon ist -112°C und der Siedepunkt -107°C . Sein Tripelpunkt liegt bei -121°C und 0.371 atm, und sein kritischer Punkt liegt bei 17°C und 57.6 atm. (a, **6P**) Skizzieren Sie das Phasendiagramm für Xenon. Wie zuverlässig ist die Skizze? (b, **2P**) Welches ist dichter, flüssiges oder festes Xenon? (c, **2P**) Wenn gasförmiges Xenon bei einem äußeren Druck von 0.1 atm abgekühlt wird, durchläuft es Kondensation oder Resublimation? (Begründungen!).



- (a) Diagramm s.o. Die genaue Form der Kurven ist nicht bekannt – sind sie wirklich linear??

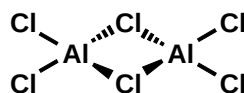
Unten links müsste die Sublimationskurve zum Punkt (0 atm, -273°C) extrapoliert werden. (b) Die Steigung der Schmelzkurve ist positiv, somit hat der Feststoff die höhere Dichte. (c) 0.1 atm liegt unterhalb des Tripelpunkts, die waagerechte Gerade bei 0.1 atm schneidet also die Sublimationskurve, es kommt zu Resublimation.

5. Ein 2L-Gefäß wird mit 2 mol Brom sowie 2 mol Chlor beschickt. Bei einer bestimmten Temperatur stellt sich das Gleichgewicht $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{BrCl}(\text{g})$ ein, wobei 9.8% des Broms verbraucht sind. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante.

$$K = [\text{BrCl}]^2 / [\text{Br}_2][\text{Cl}_2] = 0.196^2 / 0.902^2 = 0.047.$$

6. Geben Sie je ein Beispiel eines Moleküls AB_3 an, das (i) planar (ii) pyramidal (iii) T-förmig ist (Begründung!). Warum entspricht Aluminiumtrichlorid in der Gasphase *keiner* dieser Grundformen?

- (i) BF_3 (3 bindende Paare) (ii) NH_3 (3 bindende Paare + 1 LP, Grundform Tetraeder) (iii) ClF_3 (3 bindende Paare + 2 LP, Grundform "Wippe").



Aluminiumtrichlorid in der Gasphase ist Dimer!

7. Schwefelwasserstoff in industriellen Abwässern wird durch Reaktion mit Chlor entfernt: $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + \text{Cl}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$. Das Geschwindigkeitsgesetz ist bezüglich beider Edukte erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante ist $3.5 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$. Wenn die momentanen Konzentrationen von H_2S bzw. Cl_2 $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ bzw. 0.05 mol L^{-1} sind, wie ist die momentane Bildungsgeschwindigkeit von Cl^- ?

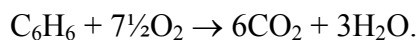
$$-d[\text{H}_2\text{S}]/dt = k[\text{H}_2\text{S}][\text{Cl}_2]$$

$$d[\text{Cl}^-]/dt = -2 d[\text{H}_2\text{S}]/dt = 2k[\text{H}_2\text{S}][\text{Cl}_2] = 2 (3.5 \times 10^{-2}) (2 \times 10^{-4}) (5 \times 10^{-2}) = 7 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

8. (a) Was verstehen Sie unter einer Metallhalbzelle? Das Standardpotential für die Aluminium-Halbzelle beträgt -1.66V und für die Nickel-Halbzelle -0.26V . Die zwei Halbzellen werden zu einer Gesamtzelle zusammengebaut. (b) Welche Reaktionen laufen in beiden Halbzellen ab? (c) Wie ist die Gesamtreaktion? (d) Wie ist die Zellspannung? **Hinweise:** die normale Oxidationsstufe des Nickels bei seinen Salzen ist +II; vernachlässigen Sie die Anionen.

- (a) Eine Metallhalbzelle besteht aus einer Metallelektrode, die in einer Lösung eines Salzes desselben Metalls getaucht ist. (b) In der Halbzelle mit dem höheren Potential wird reduziert, also $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$ und $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$. (c) $3\text{Ni}^{2+} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Ni} + 2\text{Al}^{3+}$. (d) $-0.26 - (-1.66) = +1.4 \text{ V}$.

9. Verwenden Sie folgende Standardbildungsenthalpien, um die Verbrennungsenthalpie des Benzols (C_6H_6) zu berechnen: Benzol +49, Wasser –285.8, Kohlendioxid –393.5 kJ/mol.



$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_f^0 (\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{Edukte}) = 6\Delta H_f^0 (\text{CO}_2) + 3\Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^0 (\text{C}_6\text{H}_6) = -2361 - 857.4 - 49 = -3267.4 \text{ kJ/mol}.$$

10. (a) Wie viele Energiezustände gibt es bei einem Stück Metall mit N Atomen in den Bändern, die aus folgenden Metallorbitalen gebildet werden: $2p$, $3s$? (b) Wie viele Elektronen enthält das $3s$ -Band bzw. das $3p$ -Band bei einem Stück Natrium-Metall, das 10^{20} Atome enthält? (c) Wie viele Elektronen könnten die Bänder aus Teil (b) maximal enthalten? (d) Die Bindungsenergie des Moleküls Na_2 beträgt 78 kJ/mol. Wie sind *größenordnungsmäßig* die Energieabstände der Niveaus im $3s$ -Band aus Teil (b)?

(a) Energiezustand = Orbital, also N bzw. $3N$. (b) 10^{20} (halbvoll, 1 Elektron pro Orbital) bzw. 0 (leer). (c) 2×10^{20} bzw. 6×10^{20} . (d) Gesamtenergiebereich ≈ 156 kJ, mittlerer Energieabstand $= 156 \times 10^3 / 10^{20} \approx 10^{-15}$ J.

11. Wie sind die Elektronenkonfigurationen folgender Atome im Grundzustand: B, C, N? Warum ist das *Kohlenstoffatom* normalerweise vierbindig? Kann das *Stickstoffatom* auf ähnliche Weise fünfbindig werden? (Begründung!) Warum ist das *Boratom* oft vierbindig?

B: $1s^2 2s^2 2p^1$; C $1s^2 2s^2 2p^2$; N $1s^2 2s^2 2p^3$.

Das C-Atom müsste nach dem Grundzustand zweibindig sein (zwei p -Orbitale enthalten je ein Elektron), es wird aber angeregt auf die Konfiguration $1s^2 2s^1 2p^3$ mit 4 ungepaarten Elektronen. Nein, das N-Atom kann keine 5 ungepaarten Elektronen in 4 Orbitalen unterbringen! Das B-Atom ist oft dreibindig, kann aber als Lewis-Säure ein Elektronenpaar von einer Lewis-Base aufnehmen (z.B. $\text{H}_3\text{N}-\text{BF}_3$).

12. (a) Nennen Sie Namen und Symbole der drei Wasserstoffisotope. Aus welchen (und wie vielen) Elementarteilchen besteht jedes Isotop? (b) Unter Normalbedingungen zerfällt das Molekül PF_5 nicht zu PF_3 und F_2 . Die Verbindung PH_5 ist hingegen nicht-existent, vermutlich weil sie zu PH_3 und H_2 zerfiele. Erklären Sie den Unterschied.

(a) Protium H (oder ^1H), hat eigentlich kein spezielles Symbol, besteht aus einem Elektron und im Kern 1 Proton; Deuterium D (oder ^2D), besteht aus einem Elektron und im

Kern 1 Proton sowie 1 Neutron; Tritium T (oder ^3T), besteht aus einem Elektron und im Kern 1 Proton sowie 2 Neutronen.

(b) *P-F-Bindungen und H-H-Bindungen sind stark, P-H-Bindungen schwächer, F-F-Bindungen sehr schwach.* Es lohnt sich nicht, zwei P-F-Bindungen zu brechen, um eine F-F-Bindung zu bilden. Es lohnt sich offensichtlich doch, zwei P-H-Bindungen zu brechen, um eine H-H-Bindung zu bilden (wobei auch andere Faktoren eine Rolle spielen).

13. Wasserstoffperoxid oxidiert (i) Hydrazin N_2H_4 zu N_2 und H_2O (ii) SO_2 zu SO_4^{2-} (iii) NO_2^- zu NO_3^- (iv) $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ zu $\text{S}_{(\text{f})}$. Schreiben Sie für jede Reaktion eine ausgeglichene Reaktionsgleichung.

$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, kombiniert mit

(i) $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ zu $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

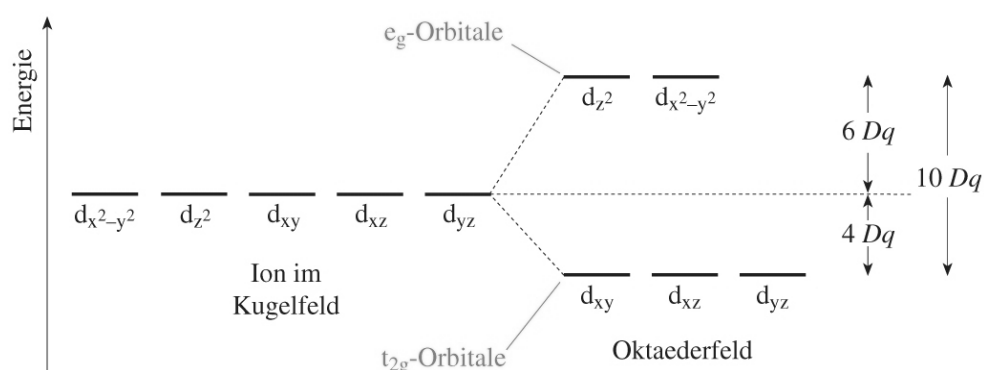
(ii) $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ zu $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ (oder H_2SO_4)

(iii) $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ zu $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$

(iv) $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ zu $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

14. Was verstehen Sie unter: (i) einem *zweizähnigen* Liganden (ii) Kristallfeldaufspaltung (iii) einem *weichen* Metallzentrum (iv) der *Stabilitätskonstante* eines Übergangsmetallkomplexes?

(i) ein Ligand, der zwei Donoratome hat, z.B. Ethylendiamin $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (ii) Aufhebung der Entartung der *d*-Schale eines Übergangsmetalls durch die Liganden



(iii) Großes Metallion mit niedriger Ladung (z.B. Au^+) oder großes neutrales Metallatom, leicht polarisierbar, bildet Komplexe lieber mit weichen Liganden wie Phosphinen.

(iv) Die Bildung eines Komplexes in wässriger Lösung wäre $[M(H_2O)_n] + mL \rightleftharpoons [ML_m] + aq$; z.B. $[Cu(H_2O)_6]^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 6H_2O$. Dabei heißt die Gleichgewichtskonstante die *Stabilitätskonstante*:

$$K = \frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}{[Cu(H_2O)_6]^{2+} [NH_3]^4}$$

15. Das *Becquerel* (Bq) ist die Einheit des radioaktiven Zerfalls; 1 Bq entspricht einem Zerfallsprozess pro Sekunde. Eine ^{57}Co -Probe hat eine momentane Aktivität von 1000 Bq. Wie ist die Aktivität nach 500 Tagen, wenn die Halbwertszeit 207 Tage beträgt?

$N = N_0 \exp(-\lambda t)$ (N = momentane Zahl der Atome; die Aktivität A , die momentane Zahl der Zerfallsprozesse, ist proportional zu N). Bei der Halbwertszeit $t_{1/2}$ gilt $N/2 = N_0 \exp(-\lambda t_{1/2})$ oder $\lambda = (\ln 2)/t_{1/2} = 0.00335$. Also $A = A_0 \exp(-\lambda t) = 1000 \exp(-\lambda \times 500) = 187$ Bq.

16. Die Bohr-Theorie des Wasserstoffatoms verwendet die Gleichungen: Fliehkraft = elektrostatische Kraft, $\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ (Gl. 1); Gesamtenergie = PE + KE oder $E = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{1}{2}mv^2 = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$ (Gl. 2); sowie das Bohr-Postulat $mvr = \frac{nh}{2\pi}$ (Gl. 3).
(a) Wie ist die Gesamtenergie des Systems als Funktion der Quantenzahl n (aber nicht von r und v)? (b) Warum kann man diese Theorie auch beim Ion Ne^{9+} anwenden? (c) Wie ist das Verhältnis $E(Ne^{9+})/E(H)$ für dieselbe Quantenzahl n ?

(a) Aus (3): $mvr = \frac{nh}{2\pi} \Rightarrow v = \frac{nh}{2\pi mr}$, in (1) einsetzen, $\Rightarrow \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{mn^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2}$, $\Rightarrow r =$

$$\left(\frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \right) n^2; r \text{ in (2) einsetzen} \Rightarrow E = - \left(\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{\pi m e^2}{n^2 h^2 \epsilon_0} \right) = - \left(\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \right) \frac{1}{n^2}$$

- (b) Weil das Ion ein Zweikörpersystem (ein wasserstoffähnliches Ion) ist, mit einem Elektron und einem Kern.

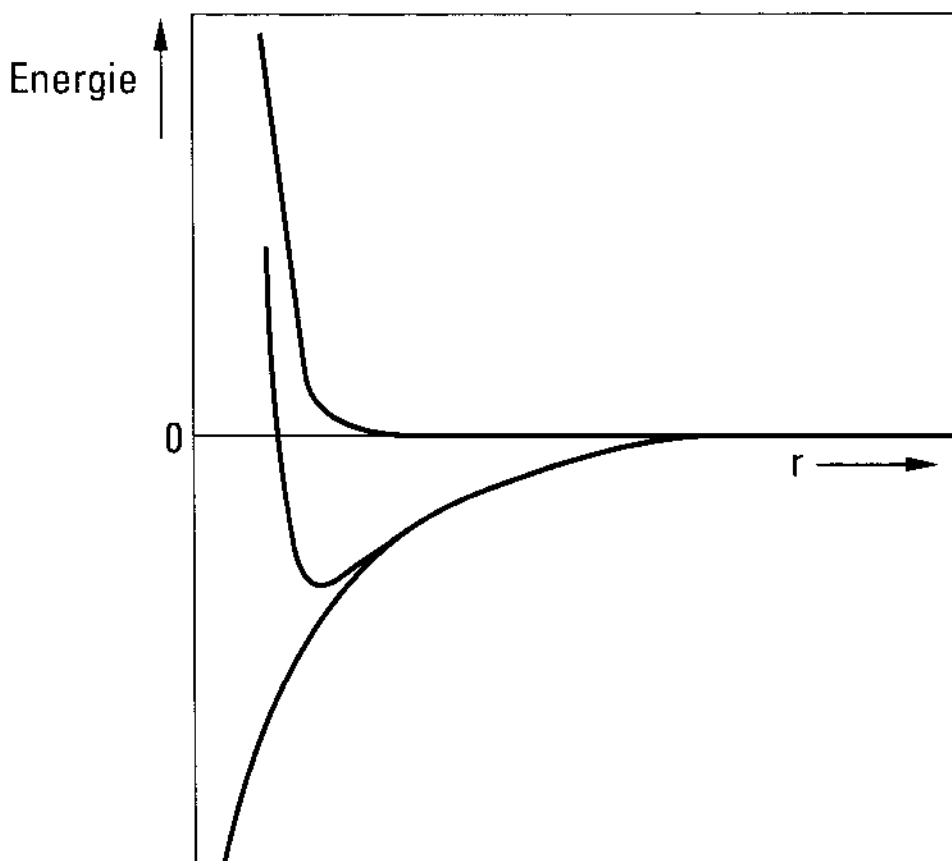
- (c) Bei der elektrostatischen Potentialenergie ersetze man e^2 durch Ze^2 , in der letzten Gleichung für die Energie des Systems kommt e^2 bzw. Ze^2 quadriert vor, also ist der Faktor $Z^2 = 100$.

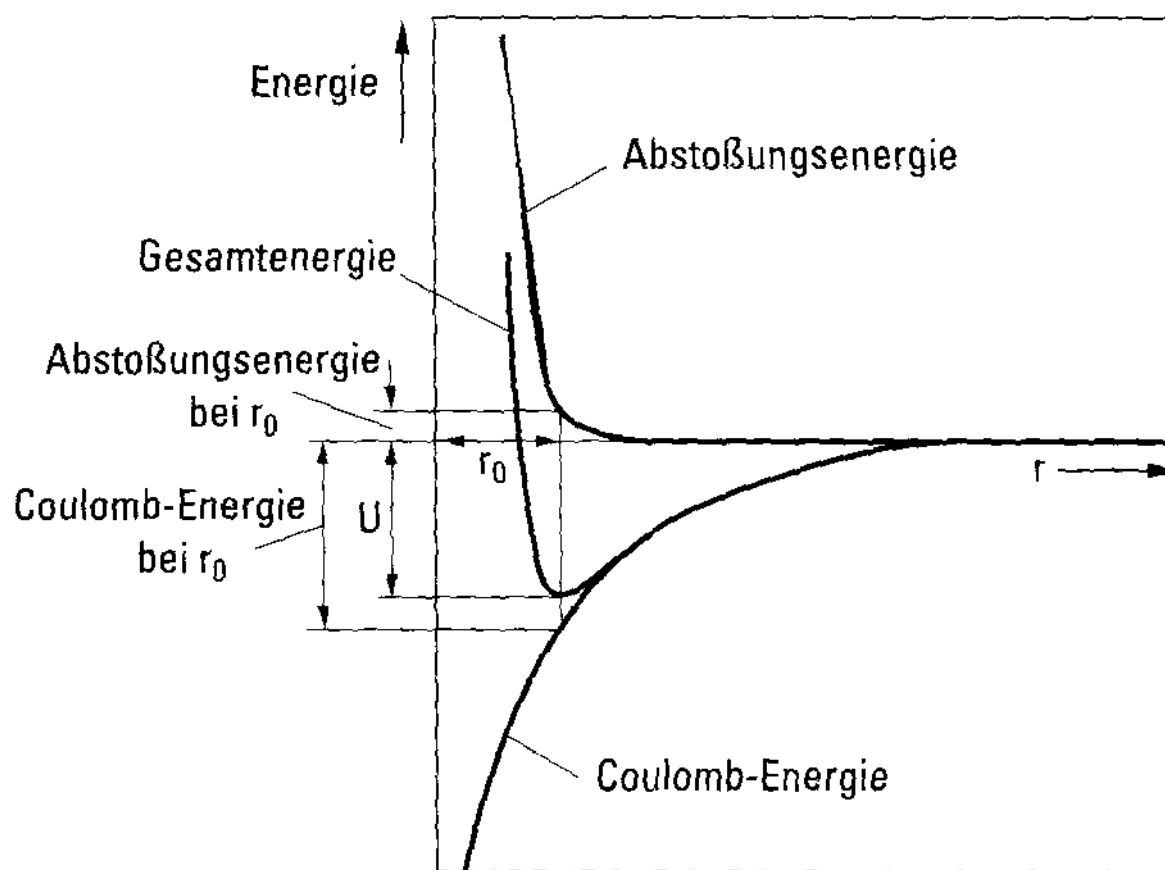
17. Wie sind die Dimensionen der üblichen Angaben für (i) Stromverbrauch (ii) Benzinverbrauch (iii) Regenmenge (iv) pH-Wert?

- (i) Stromverbrauch (Kilowattstunden) ist nichts anderes als Energie. Geschwindigkeit hat Dimensionen LT^{-1} , Beschleunigung LT^{-2} , Kraft (Beschleunigung einer Masse) MLT^{-2} ,

Energie (äquivalent zu Arbeit = Kraft $\times$ Weg) hat ML^2T^{-2} . (ii) Liter pro 100 km hat Dimensionen $L^3/L = L^2$ (hier bedeutet L die Dimension Länge und keine Liter!!). (iii) Liter pro Quadratmeter hat Dimensionen $L^3/L^2 = L$. (iv) pH ist ein Logarithmus, eine pure Zahl ohne Dimensionen. **Einheiten und Dimensionen nicht verwechseln!**

18. Im Diagramm (**nächste Seite**) ist für einen Ionenkristall die Coulomb-Energie und die Abstoßungsenergie sowie die Gesamtenergie gegen den Ionenabstand r aufgetragen. Kennzeichnen Sie **deutlich** (i) Welche der drei Kurven ist welche (ii) die Größen r_0 (Gleichgewichtsabstand) sowie U (Gitterenergie). Durch welchen Energiebetrag wird die Gesamtenergie im Wesentlichen bestimmt? (**Falls Sie einen Fehler machen, zeichnen Sie das Diagramm neu!**)





Die Coulomb-Energie geht steil und unaufhörlich nach unten. Die Abstoßung der Elektronenhüllen ist bei großen und mittleren Abständen vernachlässigbar klein, steigt aber steil bei kurzen Abständen. Die Gesamtenergie ist eine Bilanz dieser zwei Effekte. Beim beobachteten Ionenabstand r_0 wird die Gitterenergie überwiegend durch die Coulomb-Energie bestimmt.