

# Lösungen Final 2017

## Aufgabe 1 – 11 p

$$\begin{array}{ll} \text{pK}_s: \text{H}_2\text{EN}^{2+} = 6.9; & \text{HEN}^+ = 9.9 \\ \text{pK}_b: \text{HEN}^+ = 7.1; & \text{EN} = 4.1 \end{array}$$

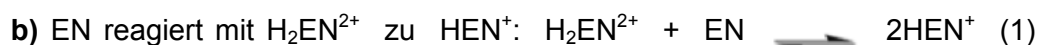
a)

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_{b1} \cdot 0.02} = 10^{-2.90} \quad \text{pH} = 11.10$$

$$\text{HEN ist ein Ampholyt; hierfür gilt: } \text{pH} = \frac{\text{pK}_{s1} + \text{pK}_{s2}}{2} = 8.4$$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{s2} \cdot 0.02} = 10^{-4.3} \quad \text{pH} = 4.3$$

Each 0.5 points (1.5 in total).



Der pH Wert der Lösung von 10.2 zeigt, dass es sich um eine Mischung von  $\text{HEN}^+$  und EN handeln muss, da er über dem  $\text{pK}_s$  Wert von  $\text{HEN}^+$  von 9.9 liegt. Daraus folgt weiter, dass zu Beginn EN im Überschuss zugegeben wurde. Das Verhältnis von  $\text{HEN}^+$  zu EN in dieser Lösung lässt sich über die Puffergleichung berechnen:

$$\text{pH} = 9.9 + \lg \frac{[\text{EN}]}{[\text{HEN}^+]} = 10.2$$

Das Verhältnis von EN zu  $\text{HEN}^+$  beträgt also 2:1

Aus der Titration ergibt sich, dass EN mit  $\text{H}^+(\text{aq})$  zu  $\text{HEN}^+$  reagiert (bei einem pH von ca. 8.2 existiert praktisch nur  $\text{HEN}^+$ ).

Folglich sind in der Lösung  $0.1 \times 0.015 = 1.5 \times 10^{-3}$  mol EN und halb soviel, nämlich  $0.75 \times 10^{-3}$  mol  $\text{HEN}^+$  vorhanden. Gemäss Gl. (1) benötigt man für 0.75 mol  $\text{HEN}^+$  0.375 mol EN, so dass die Menge an ursprünglich zugegebenem EN  $(1.5 + 0.375) \times 10^{-3}$  mol =  $1.88 \times 10^{-3}$  mol beträgt.

(2.5 in total, take away points for wrong calculations, wrong equations)

## Anilin

c) Aus dem  $\text{pK}_b$  von Anilin ergibt sich der  $\text{pK}_s$  des Anilinium-Kations zu 4.8. Ferner ist die Ausgangskonz. von Anilin bekannt und indirekt auch die Konz. an Aniliniumchlorid in der Lösung:

$$\text{pH} = \text{pK}_s + \lg \frac{[\text{An}]}{[\text{HAn}^+]}$$

Mithilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes lässt sich  $c(\text{An})$  berechnen:

$$\begin{array}{lcl} A & = & \epsilon \cdot c \cdot d \\ 0.036 & = & 1.48 \times 10^3 \times c \times 2 \\ c(\text{An}) & = & 1.22 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \end{array}$$

Damit wird klar, dass die Lösung relativ sauer sein muss, da das meiste Anilin protoniert worden ist. (0.5 points)

Berechnung von  $c(\text{HAN}^+)$ :

mit  $c_0(\text{An}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  und der GG Konz. von An =  $1,22 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  ergibt sich:

$$c(\text{HAN}^+) = 2,0 \times 10^{-4} - 1,22 \times 10^{-5} = 1,878 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \text{ (0.5 points)}$$

eingesetzt in die Puffergleichung ergibt sich: (1 Point) (in total 2 points)

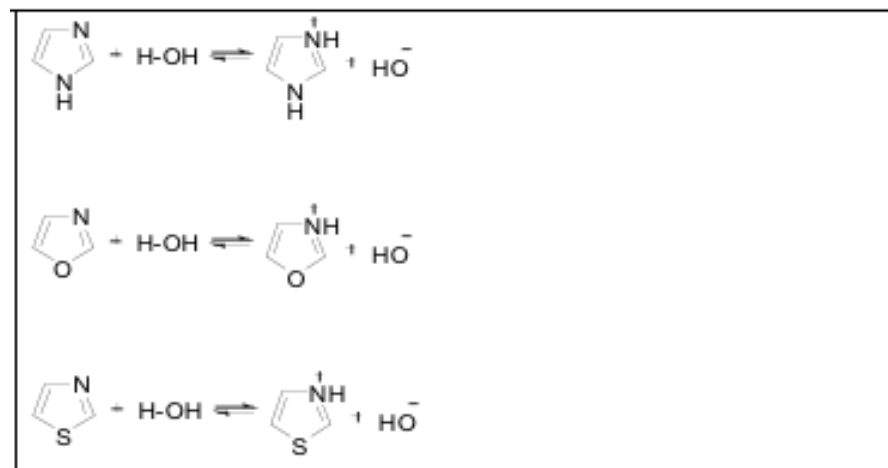
$$\text{pH} = 4,8 + \lg \frac{1,22 \cdot 10^{-5}}{1,878 \cdot 10^{-4}} = 3,61$$

### Imidazol

d) (2 points in total) 0.5 for each structure plus correct aromatic (aromatic only no points)

	Structure	aromatic or not
Imidazole ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ )		aromatic
Imidazol-1-ide anion ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$ )		aromatic
Imidazolium cation ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2$ )		aromatic
Oxazole ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}$ )		aromatic
Thiazole ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}$ )		aromatic

e) Imidazol > Thiazol > Oxazol (order 0.5)



Die konjugierte Base von Imidazol ist symmetrisch delokalisiert und bildet stärkere H-Brücken aus; deshalb ist Imidazol stärker basisch als Oxazol und Thiazol.

Der Elektronenzug des O-Atoms bewirkt, dass die N-H Bindung schwächer ist als bei Thiazol, somit die konj. Säure stärker bzw. die Base schwächer ist.

for each point 0.5 points (total 2 points)

**f)** Imidazol > Thiazol > Oxazol

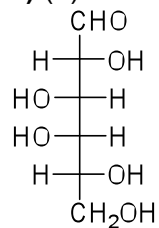
Imidazol kann untereinander H-Brücken ausbilden; Thiazol ist schwerer als O

order 0.5, explanation 0.5, (total 1)

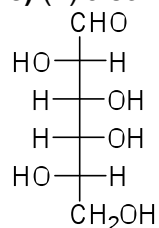
## Aufgabe 2 – 9.5

a) 1(S), 2(R), 3(S) (0.5 each)

b) (1)



c) (1) also in other representation possible!!

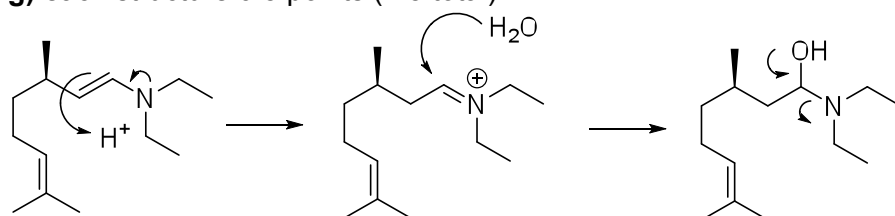


d) diastereomers (0.5)

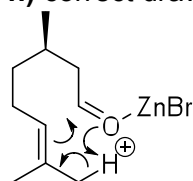
e) 3 stereocenters  $2^n = 2^3 = 8$  (0.5)

f) (-) negative optical rotation (0.5)

g) each structure 0.5 points (1.5 total)

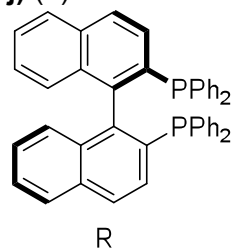


h) correct drawing, also if in several steps (1)

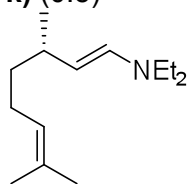


i) Lewis acid (0.5), also activate the oxygen

j) (1)



**k)** (0.5)



### Aufgabe 3. Elektronenmangelverbindungen: Bor und Aluminium – 12

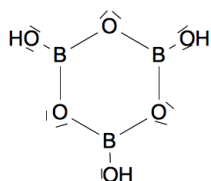
a) Über eine pp Rückbindung vom F zum B-Atom, so dass B formal 4 EP hat. (1)

b)  $\text{B(OH)}_3$  reagiert mit Wasser zu  $\text{B(OH)}_4^- + \text{H}^+(\text{aq})$ : (1)

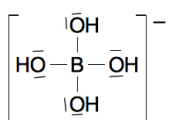


c) each one 0.5 (2 total)

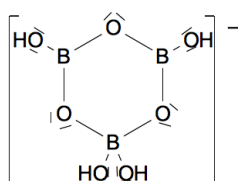
c)  $\alpha$ -Borsäure



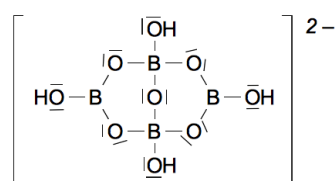
i)  $[\text{B(OH)}_4]^-$



ii)  $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$



iii)  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$



d) i)  $\text{N(CH}_3)_3 > \text{NH}_3 > \text{NF}_3$

EN of substituent, Me I donor, H less donating, F withdrawing

ii)  $\text{B(CH}_3)_3 > \text{BH}_3 > \text{BF}_3$

pi bonding lost

order 0.5, explanation 0.5 each (2 total)

e)

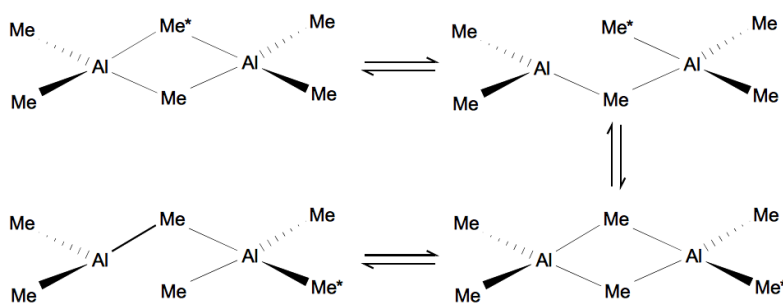
Die sterische Hinderung im Molekül 2 wirkt sich bei dem deutlich grösseren Molekül  $\text{B(CH}_3)_3$  deutlich stärker aus.

Bortrihalogenide besitzen eine planare Molekülstruktur. In dieser sind B-X $\pi$ -Wechselwirkungen möglich (vgl. Aufgabenteil a). Lagert sich an das Bortrihalogenid eine Lewis-Base an, so muss sich das planare Molekül pyramidal verzerren. Damit geht aber die  $\pi$ -Wechselwirkung verloren. Da diese beim Fluorid besonders groß ist, ist hier eine Adduktbildung energetisch nicht sehr begünstigt. Bei den höheren Homologen Chlor und Brom sind diese Wechselwirkungen geringer und sie besitzen daher eine höhere Lewis-Acidität. (1)

f) i)  $\text{sp}^3$  (1)

ii)  $\text{Al}-\text{Al} = 2 (\text{Al}-\text{Cl}) \times \cos(39.5^\circ) = 2 \times 221 \text{ pm} \times 0,772 = 341.2 \text{ pm}$  (1)

g)



etc.

Bei einer Temperatur von  $-50^{\circ}\text{C}$  kann im  $^1\text{H}$ -NMR zwischen den terminalen und verbrückenden  $\text{CH}_3$ -Gruppen in den dimeren Trimethylalan-Einheiten unterschieden werden, es werden daher zwei Signale gefunden. Mit steigender Temperatur findet in den Dimeren jedoch ein intramolekularer Austausch zwischen terminalen und verbrückenden Gruppen statt. Dieser Prozess ist bei  $20^{\circ}\text{C}$  so schnell, dass er im eher langsamen NMR-Experiment nicht mehr aufgelöst werden kann. Die Methylgruppen werden als identisch bestimmt. (2)

**h)** Neben intramolekularen Austauschprozessen in einzelnen Dimeren finden auch intermolekulare Austauschprozesse zwischen den verschiedenen Dimeren statt, die eine "Durchmischung" der Substituenten zur Folge haben. ( $\text{R}$ ,  $\text{R}'$ ,  $\text{R}''$  = Alkylreste) (1)

#### Aufgabe 4. Sauerstoff im Leben – 11p

a) (1)

$$K_1 = \exp(-DG^\circ/RT)$$

$$K_2 = \exp(-DG^\circ/RT)$$

$$DG_2^\circ - DG_1^\circ = RT \ln(K_1/K_2) = (2477 \text{ J mol}^{-1}) \times \ln 10^4 = 23 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) (1.5)

$$\text{Hb Typ 1: } (0.98 - 0.17) \times 4 = 3.2 \text{ mol}$$

$$\text{Hb Typ 2: } (1.00 - 0.60) \times 4 = 1.6 \text{ mol}$$

$$\text{Hb Typ 3: } (0.73 - 0.01) \times 4 = 2.9 \text{ mol}$$

c) 2., die Bindung ist zu stark (0.5)

$$\begin{aligned} \text{d) } (4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{s}^{-1}) \times 0.4 \times (340 \text{ kgm}^{-3}) \times (3.2 \text{ mol O}_2/\text{mol Hb}) &: (64 \text{ kgmol}^{-1}) \\ &= 2.72 \times 10^{-3} \text{ mol/s} \quad (2) \end{aligned}$$

$$\text{e) } 2.72 \times 10^{-3} \text{ mol/s} \times 400000 \text{ J/mol} = 1092 \text{ J/s} \quad (1)$$

f) In einem kg Muskelgewebe sind 200 g Myoglobin enthalten; dies entspricht  $200/16600 = 0.012 \text{ mol}$  Myoglobin und damit auch  $0.012 \text{ mol O}_2$ .

$$\frac{400000 \text{ J}}{0.5 \text{ J/s}} = 800000 \text{ s für ein Mol O}_2; \text{ für } 0.012 \text{ mol ergeben sich dann } 9600 \text{ s bzw.}$$

2h 40 min (das effektive Maximum liegt bei ca. 1,5 Stunden)  
(1.5 in total)

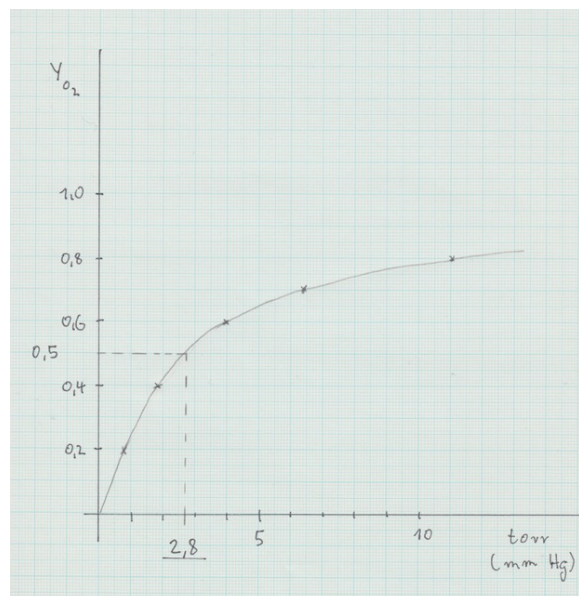
$$\text{g) } Y_{\text{O}_2} = \frac{p\text{O}_2}{p\text{O}_2 + p_{50}} = \frac{1}{2}, \text{ anders gesagt bei } Y_{\text{O}_2} = 0.5 \text{ hat } K \text{ den Zahlenwert von } p\text{O}_2$$

Trägt man  $Y_{\text{O}_2}$  gegen  $p\text{O}_2$  auf, lässt sich  $K$  einfach ablesen. (1)

h) Der genaue Wert von  $K$  beträgt 2,8. Eine Spanne von 2.6 bis 3.0 gilt als richtig.  
Die abgebildete Kurve ist mit der Hand gezeichnet. (2.5, 1 point value, 1.5 diagram)

Draw points, label axis, draw fit.

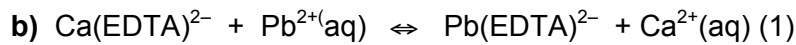
(ich habe leider kein Programm dafür)





### Aufgabe 5. Bleivergiftung – 7p

a) 6 (0.5)



c) In dem Fall würde nicht nur das Blei sondern auch noch viel oder alles im Blut vorhandene Ca gebunden und stünde dem Organismus nicht mehr zur Verfügung. Ca ist ein absolut lebensnotwendiger Mineralstoff, dessen Mangel bis zum Tod führen kann. (1)

d) Die Konz. beträgt  $4.01 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$  (0.5)

e)

$$\frac{[\text{PbY}^{2-}][\text{Ca}^{2+}]}{[\text{CaY}^{2-}][\text{Pb}^{2+}]} = \frac{\beta_{\text{Pb}}}{\beta_{\text{Ca}}} = \frac{10^{18}}{10^{10.7}} = 10^{7.3}$$

(2)

f) Näherungen: die Konzentration an  $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$  und Ca als  $\text{CaY}^{2-}$  Komplex ist sehr viel grösser als die Konzentration an Blei (nur  $4.01 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ ). Daher kann man die beiden Konzentrationen als konstant ansehen. Damit gilt:

$$K = 10^{7.3} = \frac{[\text{PbY}^{2-}][2.5 \text{ mmol/l}]}{[\text{Pb}^{2+}][1 \text{ mmol/l}]} \Rightarrow \frac{[\text{PbY}^{2-}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = 4 \times 10^{6.3}$$

d.h. die Methode ist ziemlich effektiv. (2)

### Aufgabe 6. Lithiumakku – 9p

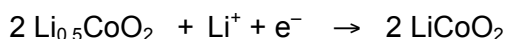
a) Für die Reaktion  $2 \text{LiCoO}_2 + \text{C}_6 \rightleftharpoons \text{LiC}_6 + 2 \text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  muss  $\Delta G$  bestimmt werden:

$$\Delta G^\circ = 2(-424 \text{ kJ/mol}) - 4 \text{ kJ/mol} - 2(-614 \text{ kJ/mol}) = +376 \text{ kJ/mol}$$

d.h. beim Entladen läuft die Reaktion von rechts nach links freiwillig ab ( $\Delta G = -376 \text{ kJ/mol}$ )

$$\Rightarrow \Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E \quad \Rightarrow \quad \Delta E = 376000/96485 \quad \Rightarrow \quad \Delta E = 3,9 \text{ V}$$

Für den Entladevorgang muss  $\Delta G$  negativ sein. Damit laufen beim Entladen die folgenden reversiblen Reaktionen ab:



(2 points)

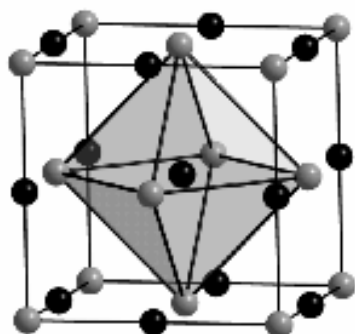
b) 1 g Graphit entspricht 0,0833 mol C

0,0833 mol C lagern 0,0833/6 mol = 0,0139 mol Li ein.

Um 0,0139 mol Li einzulagern werden  $0,0139 \text{ mol} \cdot F = 1340 \text{ C}$  benötigt, die maximal auch wieder abgegeben werden können.

$$1340 \text{ C/g} = 1340 \text{ As/g} = 1340 \cdot 10^3 \text{ mA} \cdot 3600^{-1} \text{ h/g} = 372 \text{ mAh/g} \quad (1.5)$$

c)



$\text{O}^{2-}$ -Ionen

Mittelpunkte der  
Oktaederlücken



Die O-Atome an den Ecken gehören zu 8 weiteren Elementarzellen, diejenigen im Mittelpunkt der Flächen zu je zwei weiteren.

$$n(\text{O}^{2-}) = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$$

Ebenfalls gibt es 12 Oktaederlücken auf den Kanten, die jeweils zu 4 Elementarzellen gehören und eine in der Mitte. Zusammen gibt das  $12 : 4 + 1 = 4$  Oktaederlücken pro Elementarzelle.

Damit ist das Verhältnis von  $\text{O}^{2-}$  Ionen : Oktaederlücken = 1:1

*Anmerkung: Die Einlagerung der Metallionen führt zu einer hexagonalen Verzerrung, so dass für  $\text{LiCoO}_2$  eine hexagonale Elementarzelle mit  $a = 2,186 \text{ \AA}$  und  $c = 14,080 \text{ \AA}$  vorliegt.*

(4)

d)  $1 \text{ cm}^3$  Graphit entsprechen  $2,25 \text{ g} / 12 \text{ g mol}^{-1} = 0,1875 \text{ mol C}$ ,  
das entspricht  $0,1875 \text{ mol} / 6 = 31,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol C}_6\text{Li}$

$1,3 \text{ cm}^3 \text{ LiCoO}_2$  entsprechen  $1,3 \times 4,8 \text{ g} / 97,87 \text{ g mol}^{-1} = 63,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol LiCoO}_2$   
das entspricht  $63,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ .

Da bei der Zellreaktion  $n(\text{C}_6\text{Li}) : n(\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2) = 1 : 2$  ist, werden theoretisch  $31,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol C}_6\text{Li}$  umgesetzt (es liegt ein kleiner Überschuss an  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$  vor).

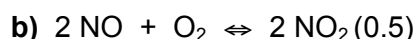
Dabei werden theoretisch  $31,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 376 \text{ kJ/mol} = \mathbf{11,75 \text{ kJ}}$  geliefert. (1.5)

### Aufgabe 7. Kinetik – 10p

a) Für die Farbe ist  $\text{NO}_2$  verantwortlich, das nach  $\text{N}_2 + 2 \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$  entsteht. Aus der Reaktionsgleichung sieht man, dass max. soviel  $\text{NO}_2$  entstehen kann, wie Sauerstoff vorhanden ist. Die Konzentration an Sauerstoff muss man mithilfe von  $pV = nRT$  berechnen, da bei  $25^\circ$  gearbeitet wird. (1 total, 0.5 for compound, 0.5 for calculations)

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1.013 \cdot 10^5 \cdot 0.210 \cdot 10^{-3}}{298 \cdot 8.314} = 8.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c(\text{NO}_2) = \leq 8.6 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$



c) Bei den Messungen 1,2 und 3 ist  $c(\text{NO})$  annähernd konstant. Durch Vergleich von unterschiedlichen  $c(\text{O}_2)$  mit den Geschwindigkeiten sieht man, dass diese sich proportional zu  $c(\text{O}_2)$  verändern. Die Reaktion ist also 1. Ordnung bezüglich  $\text{O}_2$ .

$c(\text{O}_2)$  ist annähernd konstant in den Messungen 2,4 und 5; die Verdopplung von  $c(\text{NO})$  von 2 nach 4 führt zu einer Vervierfachung von  $v$ : die Reaktion ist 2. Ordnung mit Bezug auf  $\text{NO}$  und insgesamt damit 3. Ordnung:

$$v = k c(\text{NO})^2 c(\text{O}_2)$$

For every degree 0.5 (total 1.5 points)

d) Berechnung von  $k$ , Bsp. 1. Messung:

$$k = \frac{v}{c^2(\text{NO})c(\text{O}_2)} = \frac{1.15 \cdot 10^{-8}}{1.16^2 \cdot 10^{-8} \cdot 1.21 \cdot 10^{-4}} = 0.707 \cdot 10^4 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

3. Messung: 0.716

5. Messung: 0,716

mittel: 0,713

(for each value 0.5, total 2 points)

e)

i) Die Extinktion und damit die Konz. von  $\text{NO}_2$  sind bei den Messungen 1,2 und 3 praktisch gleich. In all diesen Fällen ist folglich auch genügend  $\text{O}_2$  vorhanden, so dass die Reaktion vollständig abläuft. (1)

ii) Mit der Überlegung, dass  $c(\text{NO}_2)$  bei einer vollständigen Reaktion =  $c_0(\text{NO})$  ist, lässt sich  $e$  bestimmen: Für die 1. Messung z.B. ist (1)

$$e = \frac{0.341}{0.10 \cdot 1.16 \cdot 10^{-4}} = 29\,396 \text{ l mol}^{-1} \text{ m}^{-1}$$

f) steady state: Bildungsgeschwindigkeit von  $\text{NO}_3$  = Zerfallsgeschwindigkeit von  $\text{NO}_3$ :

$$k_1 c(\text{NO}) c(\text{O}_2) = k_2 c(\text{NO}_3) + k_3 c(\text{NO}_3) c(\text{NO}) \text{ (1 point)}$$

da  $k_3 \ll k_2$ , kann das letzte Glied der Gleichung vernachlässigt werden:

$$c(\text{NO}_3) = (k_1/k_2) c(\text{NO}) c(\text{O}_2) \text{ (0.5 point for simplification)}$$

Dieser Ausdruck wird in die Gleichung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes,

$$v = k_3 c(\text{NO}_3) c(\text{NO}) \text{ eingesetzt: (1 point)}$$

$$v = (k_1 k_3/k_2) c^2(\text{NO}) c(\text{O}_2) \text{ (0.5 point for substitution (total 3 points))}$$

Dies entspricht dem vorgeschlagenen Geschwindigkeitsgesetz (s. c)).

### Aufgabe 8 – 11.5 p

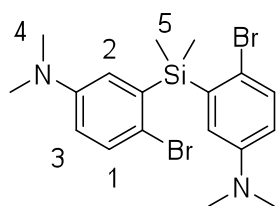
a) A=1, B =4, C=2, D =3 (1.5 points all correct, 2 correct 1, 1 correct 0.5)

b) from left to right: 1) 2, 3, 2, 3; 2) 1, 1, 1, 2, 2, 3 (0.25 points for each integral, total 2.5)

c) from left to right: 6, 4, 3, 11, 14=15=13 (each assignment 0.5, total 2.5)

d) Electrophilic aromatic substitution, with a pi donor, +M effect can give a lone pair → ortho para, para>ortho, or at least mention that the product where the Br is between the N and Si is very unlikely. (1)

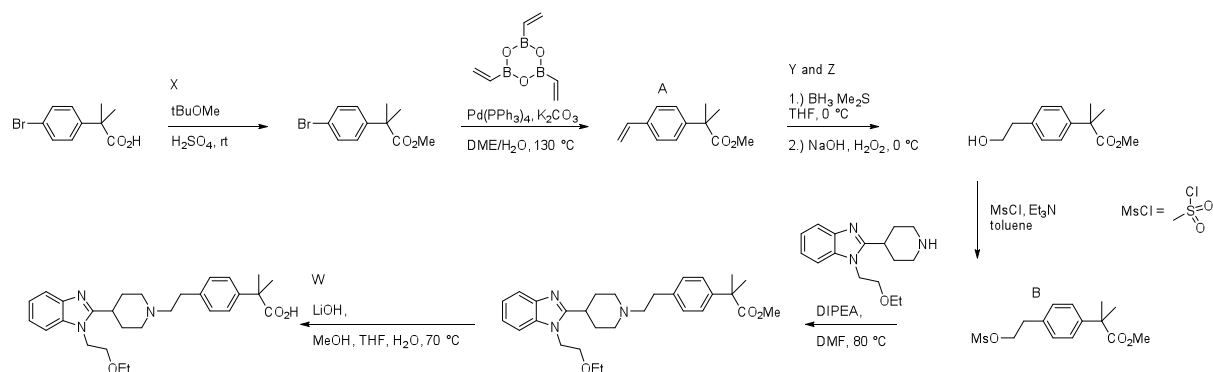
e) from left to right: 1, 2, 3, 4, 5 (0.5 per assignment, 2.5 total)



f) No not enough information (would need coupling constants). Alternative product: from NMR it must be symmetric and from the splitting pattern of the aromatic signals you can see that you have two ortho protons (big coupling) this is only possible if Br is either ortho or para to N → remaining alternative product is the one where Br is ortho to N and not between N and Si. (0.5, 0.5 structure)

g) CDCl<sub>3</sub> Residual solvent CHCl<sub>3</sub> in proton, carbon of the solvent. (0.5, 0.25 if half)

## Aufgabe 9 – 11p



**a)** (2 in total) and **b)** see scheme for literature answer (2 in total)

X: MeOH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5)

Y: BH<sub>3</sub> is sufficient or similar 9BBN(0.5)

Z: NaOH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> both (0.5)

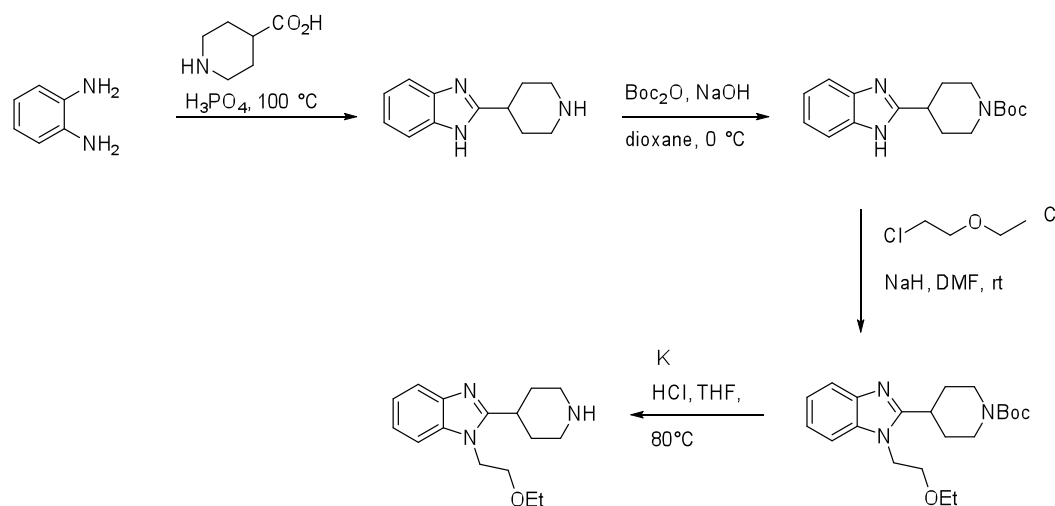
W: Base and H<sub>2</sub>O (0.5)

A and B correct structure (1 each)

**c)** Suzuki cross coupling/ Suzuki coupling (0.5)

**d)** deprotonation of the alcohol, R-O<sup>-</sup> attack at the S-O<sup>-</sup>, lone pair on O flaps down and kicks out the Cl<sup>-</sup>. Alternatively also attack of the lone pair of the not deprotonated alcohol onto the S then deprotonation of the ROHR'<sup>+</sup> species. (1.5, attack 0.5, intermediate 0.5, lonepair kick out Cl<sup>-</sup> 0.5)

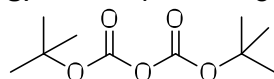
**e)** DMF, solvent (0.5 each, 1 total)



**f)** For the structure of C also the iodo, bromo, MsO other LG (0.5)

For K: Acid is enough (0.5)

**g)** Boc<sub>2</sub>O, protecting group to gain selectivity (structure 0.5, exp 0.5, 1 total)



**h)** conz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  : corrosive and NaH: can form  $\text{H}_2$ , burn explosion, moisture sensitive. (1  
each, 2 total)



## Aufgabe 10 – 9p

Automotor Luftsauerstoff mit Stickstoff zu Stickoxiden...



- b)  $\Delta H^\circ = +180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei  $25^\circ\text{C}$ , somit endotherm: (1)  
nach LeChâtelier wird bei Temp.erhöhung das GG in Richtung Produkte verschoben  
( $T \uparrow$ :  $\text{GG} \rightarrow$ ). (0.5, 0.25 for other le chatelier answers not based on temp)

- c)  $\Delta S^\circ = -192 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} - 205 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 2 \cdot 211 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $= 0.025 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei  $25^\circ\text{C}$  (0.5)  
NO hat den höchsten Einzelwert als 2-atomiges Molekül  
mit einer höheren Zahl an Freiheitsgraden. (1) (1.5 total)

- d)  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 0.025 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $= 172.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $K = e^{-(\Delta G^\circ/RT)} = 5.67 \cdot 10^{-31}$  für  $T = 298 \text{ K}$  (1)

- e)  $\Delta C_p = 2 C_p(\text{NO}) - [C_p(\text{N}_2, \text{g}) + C_p(\text{O}_2, \text{g})] = 1.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
für  $\Delta T = 485 \text{ K}$  bedeutet das:  
 $\Delta H = +180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 485 \text{ K} \cdot 0.0012 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 180.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 161 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei  $783 \text{ K}$  (2)

- f)  $K = [\text{NO}]^2 / [\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]$   
Wenn für Normalbedingungen ein Mol.Vol von  $24 \text{ l/mol}$  gilt, dann ist für  
 $\text{N}_2$ :  $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{24} \cdot \frac{4}{5} \text{ mol/l} = 0.0167 \text{ mol/l}$  und für  
 $\text{O}_2$ :  $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{24} \cdot \frac{1}{5} \cdot \frac{1}{2} \text{ mol/l} = 0.00208 \text{ mol/l}$  zu erwarten.  
In der Näherungslösung kann für  $K = 1.8 \cdot 10^{-3}$   
 $1.8 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2] = [\text{NO}]^2$  von  $[\text{NO}] \approx 0.00025 \text{ mol/l}$   
also von  $0.12 \text{ mmol NO}$  ausgegangen werden. (2)