

**MEHR
ERFAHREN**

AB

Gymn

Che

Bader

Natur

Kunst

ABITUR-TRAINING

Gymnasium

Chemie 1

Baden-Württemberg

Gleichgewichte · Energetik

Elektrochemie

STARK



**MEHR
ERFAHREN**

AB

Gymn

Chemie

Baden

Natur

Kunst



ABITUR-TRAINING

Gymnasium

Chemie 1

Baden-Württemberg

Gleichgewichte · Energetik

Elektrochemie



STARK



**MEHR
ERFAHREN**

ABITUR-TRAINING

Gymnasium

Chemie 1

Baden-Württemberg

Gleichgewichte · Energetik
Elektrochemie




STARK

Inhalt

Vorwort

Chemische Gleichgewichte	1
 1 Umkehrbare Reaktionen	2
2 Der Gleichgewichtszustand	2
 3 Das Massenwirkungsgesetz	5
 4 Beeinflussung des Gleichgewichtszustandes	6
4.1 Änderung der Stoffmengen	6
4.2 Änderung der Temperatur	8
4.3 Änderung des Drucks	10
4.4 Das Prinzip von Le Châtelier	11
5 Das Ammoniak-Gleichgewicht	12
5.1 Reaktionsbedingungen für die Ammoniaksynthese	12
5.2 Industrielle Durchführung der Ammoniaksynthese	13
 Zusammenfassung	17
 Aufgaben	18
Energetik chemischer Reaktionen	21
1 System und Umgebung – erster Hauptsatz der Thermodynamik	22
2 Die Reaktionswärme	23
2.1 Exotherme und endotherme Reaktionen	23
2.2 Messung der Reaktionswärme	23
3 Innere Energie und Enthalpie	25
3.1 Die innere Energie	25
3.2 Die Enthalpie	27
3.3 Bildungsenthalpien	29
3.4 Der Satz von Hess	30
4 Die Entropie und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik	33
4.1 Ordnung im System	33
4.2 Der Begriff der Entropie	36

4.3	Entropieänderungen	38
4.4	Berechnung von Reaktionsentropien	39
4.5	Die Richtung chemischer Reaktionen und die freie Enthalpie	40
4.6	Metastabile Zustände	43
5	Chemisches Gleichgewicht und Energetik	45
	Zusammenfassung	47
	Aufgaben	48
	Säure-Base-Gleichgewichte in wässriger Lösung	51
1	Säure-Base-Theorien	52
1.1	Historische Säure-Base-Theorien	52
1.2	Die Säure-Base-Definition nach Brønsted	53
2	Autoprotolyse des Wassers und pH-Wert	56
2.1	Das Ionenprodukt des Wassers	56
2.2	pH-Wert und pOH-Wert	58
2.3	Messung von pH-Werten	59
3	Anwendungen der Säure-Base-Theorie	60
	3.1 Die Säurekonstante K_S und der pK_S -Wert	60
	3.2 pH-Berechnungen von Lösungen starker und schwacher Säuren	63
	3.3 Einfache pH-Berechnungen bei Lösungen, die Basen enthalten	66
	3.4 Die Gleichgewichtslage bei beliebigen Säure-Base-Reaktionen	69
	3.5 Indikatoren	72
	3.6 Puffersysteme	73
	3.7 Säure-Base-Titrationen	76
	Zusammenfassung	82
	Aufgaben	83
	Elektrochemie	85
1	Redoxreaktionen	86
1.1	Die Begriffe Oxidation und Reduktion	86
1.2	Bestimmung von Oxidationszahlen	88
	1.3 Aufstellen und Ausgleichen von Redoxgleichungen	90

2	Galvanische Elemente	91
2.1	Die Redoxreihe der Metalle	91
2.2	Das Daniell-Element	93
2.3	Entstehung von Halbzellenpotenzialen	95
2.4	Die Standard-Wasserstoffhalbzelle	97
2.5	Abhängigkeit der Redoxpotenziale von der Stoffmengen- konzentration	101
2.6	Anwendungsbeispiele für die Tabelle der Standardpotenziale	105
3	Elektrolyse	110
3.1	Grundlagen und einfache Beispiele	110
3.2	Technisch wichtige Elektrolyseverfahren	117
4	Galvanische Elemente in der Praxis	122
4.1	Nicht wieder aufladbare galvanische Zellen	122
4.2	Wieder aufladbare galvanische Zellen (Akkumulatoren)	129
5	Korrosion	132
5.1	Wasserstoffkorrosion	133
5.2	Sauerstoffkorrosion	134
5.3	Korrosionsschutz	135
	Zusammenfassung	137
	Aufgaben	139
Lösungen		145
Anhang		169
Stichwortverzeichnis		177

Autoren: Karl Kanz und Helmut Moll

Danksagung

Begleitet haben die Arbeit an diesem Buch viele Schülerinnen und Schüler. Für ihre guten Ratschläge, ihre Kritik, aber auch Aufmunterung bedanken sich Verlag und Autoren ganz herzlich. Besonderer Dank gilt Jana und Lisa, die trotz der Vorbereitung auf die anstehende Abiturprüfung die Korrekturen gelesen haben.



Im Hinblick auf eine eventuelle Begrenzung des Datenvolumens wird empfohlen, dass Sie sich beim Ansehen der Videos im WLAN befinden. Haben Sie keine Möglichkeit, den QR-Code zu scannen, finden Sie die Lernvideos auch unter:

<http://qrcode.stark-verlag.de/84731V>

Vorwort

Liebe Schülerin, lieber Schüler,

für viele von Ihnen wird das Fach Chemie in der Berufsausbildung und im anschließenden Berufsleben eine wichtige Rolle spielen. Vielleicht haben Sie es deswegen gewählt oder Sie haben ganz einfach Freude an dieser wichtigen Naturwissenschaft.

Dieses Buch soll Ihnen dabei helfen, sich den Lehrstoff der Chemie in der Oberstufe der Gymnasien in Baden-Württemberg schnell und sicher anzueignen und zu vertiefen, damit Sie bei den anstehenden Prüfungen und vor allem im Abitur gute Ergebnisse erreichen.

Der vorliegende Band „Abitur-Training Chemie 1“ enthält die Kapitel **Chemische Gleichgewichte, Energetik chemischer Reaktionen, Säure-Base-Gleichgewichte** und **Elektrochemie**. Diese Themen spielen eine zentrale Rolle im Oberstufenunterricht und sind auch für das Verständnis vieler biologisch wichtiger Reaktionen von großer Bedeutung.

Anhand zahlreicher **Beispiele** und **Abbildungen** wird das prüfungsrelevante Wissen anschaulich erklärt. Die **Aufgaben** im Anschluss an jedes Kapitel ermöglichen es Ihnen, erworbenes Wissen anzuwenden und zu überprüfen. Mithilfe der **vollständigen Lösungen** am Ende des Buches können Sie Ihren Lernerfolg sofort kontrollieren.

Die in diesem und im Trainingsband Chemie 2 (Verlagsnummer 84732V) behandelten Inhalte bieten Ihnen eine optimale Grundlage zur Wiederholung und Vertiefung des gesamten Unterrichtsstoffs der Oberstufe.

Zu ausgewählten Themenbereichen gibt es **Lernvideos**, in denen wichtige chemische Zusammenhänge dargestellt werden. An den entsprechenden Stellen im Buch befindet sich ein QR-Code, den Sie mithilfe Ihres Smartphones oder Tablets scannen können – Sie gelangen so schnell und einfach zum zugehörigen Lernvideo.



Verlag und Autoren wünschen allen Schülerinnen und Schülern viel Erfolg in den Prüfungen!

Karl Kanz und Helmut Moll

Der bereits genannte Ammoniumchlorid-Ammoniak-Puffer besitzt die Ammonium-Ionen NH_4^+ als Säure und Ammoniak-Moleküle als Base. Er puffert im alkalischen Bereich, da gilt:

$$\text{pH} = \text{p}K_S(\text{NH}_4^+) = 9,24$$

Seine Funktion ist ansonsten analog der des Essigsäure-Acetat-Puffers.

Geeignete Pufferlösungen lassen sich für nahezu jeden pH-Bereich finden: Im menschlichen Körper sind die **Puffersysteme des Blutes** von größter Bedeutung. Arteriell Blut hat einen pH-Wert von 7,4, der nur geringfügig unter- oder überschritten werden darf. Wie die Tabelle der $\text{p}K_S$ -Werte zeigt, kommen dafür der Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Puffer und der Dihydrogenphosphat-Hydrogenphosphat-Puffer infrage. Die Formeln der Puffersubstanzen sind H_2CO_3 und NaHCO_3 bzw. NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4 . Um den erforderlichen pH-Wert von 7,4 zu erreichen, muss das Stoffmengenverhältnis der Puffersubstanzen durch den Organismus angepasst werden. Soll dieses Verhältnis berechnet werden, müsste man berücksichtigen, dass die $\text{p}K_S$ -Werte bei Körpertemperatur nicht mit den Werten unserer Tabelle übereinstimmen. Als zusätzliche Puffersubstanz steht im Blut das Hämoglobin zur Verfügung. Hier zeigt sich, wie präzise und mit hoher Sicherheit komplizierte Vorgänge im Organismus geregelt werden.

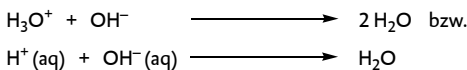


3.7 Säure-Base-Titrationen



Die **Titration** ist ein Verfahren zur **quantitativen Analyse**. Mit ihrer Hilfe kann festgestellt werden, wie viel von einer Säure oder Base in einer Substanzprobe enthalten ist. Aufgrund der großen Bedeutung saurer und alkalischer Lösungen in der Praxis zählen solche Bestimmungen zu den wichtigsten Aufgaben in Labor und Industrie überhaupt. Die Anwendungen reichen von der bereits in der Mittelstufe durchgeführten einfachen Analyse eines Speiseessigs oder einer Limonade bis zur Überprüfung der Rauchgase eines Kraftwerks auf Säure bildende Bestandteile.

Alle Titrationen erfolgen nach dem gleichen Prinzip: Zu der Analysenlösung wird eine Lösung mit bekannter Stoffmengenkonzentration gegeben, die so genannte **Maßlösung**. Die beiden Lösungen reagieren miteinander, wobei es bei der Säure-Base-Titration zu einer als **Neutralisation** bekannten Reaktion kommt. Sie beruht auf einer Umsetzung von Oxonium-Ionen mit Hydroxid-Ionen nach der Gleichung:



Als Maßlösungen werden häufig Salzsäure oder Natronlauge eingesetzt. Die Stoffmengenkonzentrationen betragen meist $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ oder $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Das sind relativ niedrige Werte, sodass der Umgang mit diesen Substanzen auch im Schülerpraktikum problemlos möglich ist.

Die folgende Abbildung gibt den Versuchsaufbau für eine solche Titration wieder und zeigt außerdem die bei Titrationen zur Messung des Volumens verwendeten Glasgeräte.

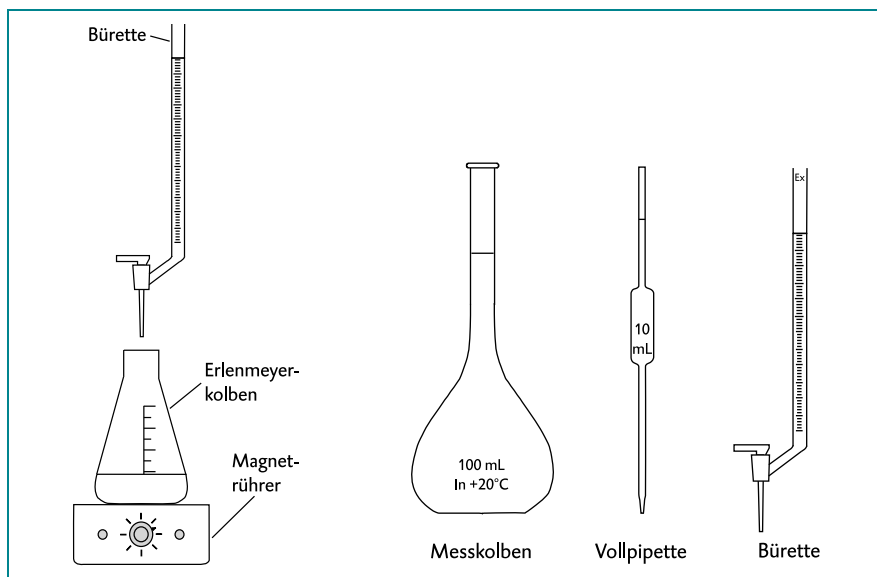
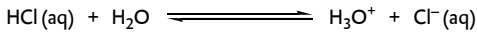


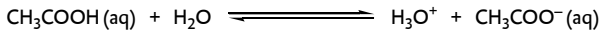
Abb. 16: Aufbau zur Titration (links) und drei Laborgeräte zur Messung des Volumens (rechts)

Gearbeitet wird nach folgender Vorschrift: Eine Portion der Analysensubstanz, meist sind es 10 mL, wird mithilfe einer Vollpipette in den Erlenmeyerkolben gegeben, mit einer ausreichend großen Portion destillierten Wassers verdünnt und mit wenigen Tropfen der Lösung eines geeigneten Säure-Base-Indikators versetzt. Die Verdünnung der Analysensubstanz bewirkt, dass eventuell am Glasrand haftende Tropfen abgespült werden und der Farbumschlag des Indikators besser zu beobachten ist. Dann wird der Flüssigkeitsstand der Maßlösung an der Bürette abgelesen und die Titration kann beginnen. Unter ständigem Rühren wird die Maßlösung tropfenweise in den Erlenmeyerkolben gegeben, bis der Farbumschlag des Indikators das Ende der Titration anzeigt. Der Verbrauch an Maßlösung wird durch Ablesen an der Bürette bestimmt.

Die Anzahl möglicher Varianten der Säure-Base-Titration ist sehr groß. Auch die zuvor angegebene Gleichung für die Neutralisation saurer und alkalischer Lösungen bedarf noch einiger ergänzender Hinweise: Bekanntlich haben bei starken Säuren in wässriger Lösung praktisch alle Säure-Moleküle mit Wasser unter Bildung von H_3O^+ -Ionen reagiert. Im Falle einer Chlorwasserstoff-Lösung („Salzsäure“) mit $K_S \approx 10^6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ liegt das folgende Gleichgewicht daher sehr weit auf der rechten Seite:



Bei schwachen Säuren, wie z. B. Essigsäure, liegt das entsprechende Gleichgewicht weit auf der Seite der Ausgangsstoffe:



Welche Folgen das für die Titration hat, zeigt Abbildung 17. Die **Titrationenkurven** wurden dadurch erhalten, dass der pH-Wert während der Titration gemessen und gegen das Volumen der zugesetzten Natronlauge-Portion aufgetragen wurde, was heutzutage mithilfe eines Computers und eines elektrischen pH-Messgerätes leicht zu bewerkstelligen ist. Die Anfangskonzentrationen c_0 der beiden Säuren waren gleich groß.

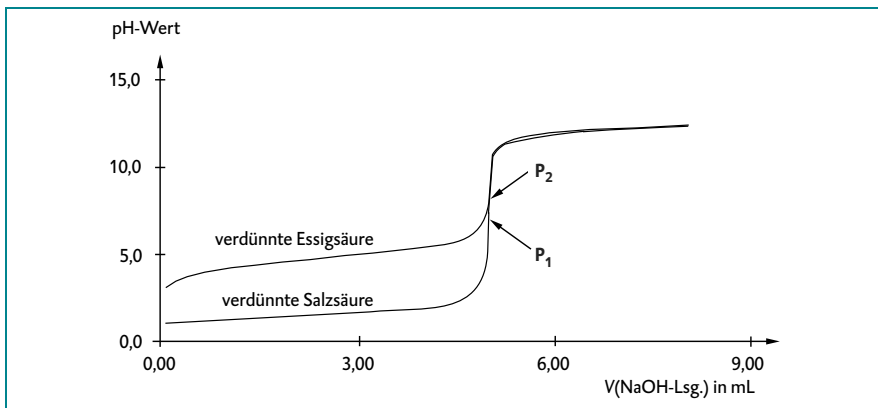
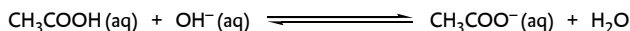


Abb. 17: Titrationskurve für die Titration von verdünnter Salzsäure bzw. verdünnter Essigsäure mit Natronlauge

Die unterschiedliche Stärke der beiden Säuren bewirkt zu Beginn der Titration verschiedene pH-Werte: Die stärkere Säure besitzt bei gleicher Anfangskonzentration c_0 die größere Konzentration an H_3O^+ -Ionen und damit den niedrigeren pH-Wert. Auf den Verbrauch an Maßlösung bei den beiden Experimenten wirkt sich das jedoch nicht aus. Durch Reaktion der Oxonium-

Ionen mit den Hydroxid-Ionen der zufließenden Natronlauge stellen sich die Gleichgewichte in beiden Säurelösungen immer wieder neu ein. Außerdem reagieren die Säuremoleküle auch direkt mit den Hydroxid-Ionen, im Falle der Essigsäure nach der Gleichung:



Daraus folgt, dass der Verbrauch an Maßlösung bei der Titration beider Säuren exakt gleich groß ist, wenn diese zu Beginn die gleichen Stoffmengenkonzentrationen und das gleiche Volumen hatten.

Unterschiede ergeben sich aber bei den für diese Bestimmung am besten geeigneten Indikatoren. Abgeschlossen sind die Titrationskurven beim Erreichen des „Äquivalenzpunktes“. Dort besitzen die Titrationskurven einen Wendepunkt. In Abbildung 17 ist P_1 der Äquivalenzpunkt für die Titration der salzsäuren, P_2 ist der Äquivalenzpunkt für die essigsäure Lösung. P_1 und P_2 liegen bei genau dem gleichen Volumen der zugesetzten Natronlauge, aber bei verschiedenen pH-Werten. Für eine optimale Genauigkeit der Titration sollte demnach ein Indikator verwendet werden, der beim pH-Wert am Äquivalenzpunkt eine markante Farbänderung zeigt. Abbildung 18 und Tabelle 8 zeigen verschiedene Möglichkeiten.

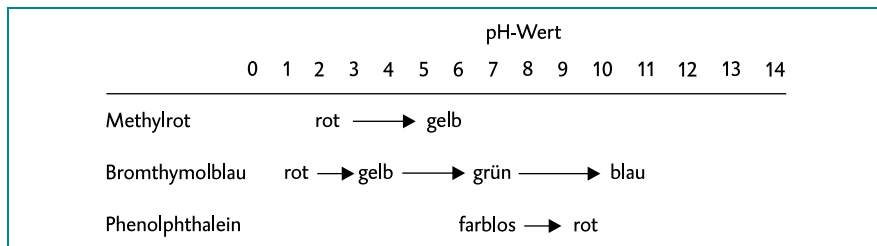


Abb. 18: Umschlagbereiche wichtiger pH-Indikatoren

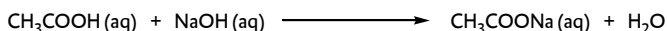
Die Indikatoren eignen sich daher für die folgenden Titrationsen:

Indikator	Titration	pH-Wert am Äquivalenzpunkt
Bromthymolblau	HCl/NaOH	7
Phenolphthalein	CH ₃ COOH/NaOH	≈ 9
Methylrot	NH ₃ /HCl	≈ 5

Tab. 8: Geeignete Indikatoren für häufige Säure-Base-Titrationsen

Tabelle 8 zeigt auch, wie bei der Titration einer Ammoniak-Lösung mit Salzsäure zu verfahren ist. Da Ammoniak eine relativ schwache Base ist, liegen die Verhältnisse analog der Titration von Essigsäure mit Natronlauge. Nur beginnt die Titrationskurve bei pH-Werten um 11 bis 12 und fällt dann auf den sehr niedrigen pH-Wert der als Maßlösung verwendeten Salzsäure ab.

Die Auswertung von Titrationsergebnissen erfolgt immer nach dem gleichen Schema: Zunächst wird eine vereinfachte Reaktionsgleichung formuliert. Für die Titration von Essigsäure mit Natronlauge lautet sie:



Daraus folgt für die Stoffmengen:

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{NaOH})$$

Mit $c = n \cdot V^{-1}$ ergibt sich daraus die **Grundgleichung der Titration**:

$$c_0(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{Essigsäure-Lösung}) = c_0(\text{NaOH}) \cdot V(\text{Natronlauge})$$

Beispiel

Zur Herstellung einer Maßlösung für das Schülerpraktikum wurden 40 g (1 mol) Natriumhydroxid in Wasser gelöst und mit destilliertem Wasser auf das Volumen von 1 L verdünnt. Da Natriumhydroxid aus der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht, wurde die Stoffmengenkonzentration dieser Natronlauge durch Titration mit Salzsäure ($c_0(\text{HCl}) = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) überprüft. Für 10 mL Natronlauge wurden 9,8 mL Salzsäure benötigt.

Welcher Indikator sollte bei dieser Titration verwendet werden?

Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration der Natronlauge.

Lösung:

Da hier eine stark alkalisch reagierende Metallhydroxid-Lösung mit einer starken Säure titriert wird, eignet sich Bromthymolblau als Indikator. Man titriert bis zum Farbumschlag nach Grün, da der Äquivalenzpunkt bei $\text{pH} = 7$ liegt.

Die Grundgleichung der Titration lautet in diesem Fall:

$$c_0(\text{HCl}) \cdot V(\text{Salzsäure}) = c_0(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH-Lösung})$$

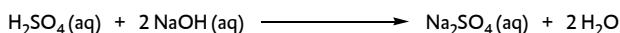
Die einzige Unbekannte in dieser Gleichung ist $c_0(\text{NaOH})$. Durch Auflösen ergibt sich:

$$c_0(\text{NaOH}) = \frac{c_0(\text{HCl}) \cdot V(\text{Salzsäure})}{V(\text{NaOH-Lösung})} = \frac{1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 9,8 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 0,98 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Die Stoffmengenkonzentration der selbst hergestellten Natronlauge beträgt $c_0(\text{NaOH}) = 0,98 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Titration von zwei- und dreiprotonigen Säuren

Auch die Stoffmengenkonzentration einer zweiprotonigen Säure wie Schwefelsäure kann durch Titration mit Natronlauge bestimmt werden. Als sehr starke Säure zerfällt Schwefelsäure in wässriger Lösung praktisch vollständig unter Bildung von Oxonium- und Hydrogensulfat-Ionen HSO_4^- . Letztere geben auch noch relativ leicht Protonen ab, sodass bei Zugabe von Natronlauge insgesamt folgende Reaktion abläuft:



Weil die Stoffmenge der Natriumhydroxid-Portion doppelt so groß wie die der Schwefelsäure-Portion ist, gilt:

$$2 n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{NaOH})$$

Die Grundgleichung der Titration lautet damit:

$$2 c_0(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Lösung}) = c_0(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH-Lösung})$$

Die dreiprotonige Phosphorsäure H_3PO_4 kann nicht mehr einfach mit Natronlauge titriert werden. Die HPO_4^{2-} -Ionen geben so schwer Protonen ab, dass der Äquivalenzpunkt zu sehr hohen pH-Werten verschoben wird, sodass er sich weder aus der Titrationskurve entnehmen noch mithilfe von Indikatoren erkennen lässt.



Zusammenfassung

- Der heute verwendete Säure-Base-Begriff geht auf N. BRØNSTED und T. LOWRY zurück: **Säuren** geben H^+ -Ionen ab, sind also **Protonendonatoren**. **Basen** nehmen H^+ -Ionen auf. Sie sind **Protonenakzeptoren**.
- Der Übergang eines Protons von einer Säure zu einer Base wird als **Säure-Base-Reaktion** oder Protonenübergang (**Protolyse**) bezeichnet.
- Auch in reinstem Wasser stellt sich ein Säure-Base-Gleichgewicht ein:

$$2 H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$
 Man spricht von einer **Autoprotolyse**, da Wasser sowohl Säure als auch Base ist.
- Der vereinfachte Massenwirkungsgesetz-Ausdruck für die Autoprotolyse des Wassers lautet: $c(H_3O^+) \cdot c(OH^-) = K_W$. Dieser Ausdruck wird als **Ionenprodukt des Wassers** bezeichnet. Bei 25 °C beträgt sein Wert $K_W = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$.
- Als **pH-Wert** wird der negative Zehnerlogarithmus des Zahlenwerts der Stoffmengenkonzentration $c(H_3O^+)$ definiert: $\text{pH} = -\lg\{c(H_3O^+)\}$
Für reines Wasser gilt: $c(H_3O^+) = c(OH^-) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und damit $\text{pH} = 7$.
- Die konventionelle pH-Skala reicht von 0 bis 14. Dabei steht ein **pH < 7** für eine **saure** Lösung, **pH = 7** für eine **neutrale** Lösung und **pH > 7** für eine **alkalische** Lösung.
- Die **Stärke einer Säure** mit der allgemeinen Formel HA wird durch die Lage des folgenden Gleichgewichts beschrieben:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$
 Der vereinfachte Massenwirkungsgesetz-Ausdruck dafür lautet

$$\frac{c(H_3O^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)} = K_S$$
 K_S wird als Säurekonstante, ihr negativer Zehnerlogarithmus als **p K_S -Wert** bezeichnet: $\text{p}K_S = -\lg\{K_S\}$
- **pH-Berechnungen** erfolgen am besten über Näherungen:

starke Säure	$c(H_3O^+) \approx c_0(\text{Säure})$	$(K_S > 10^2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$
schwache Säure	$c(H_3O^+) \approx \sqrt{K_S \cdot c_0(\text{Säure})}$	$(K_S < 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$
Metallhydroxid-Lösung	$c(OH^-) \approx \nu \cdot c_0(\text{Me}(\text{OH})_\nu)$	
- **Pufferlösungen** halten den pH-Wert bei Zugabe von saurer oder alkalischer Lösung sowie beim Verdünnen weitgehend konstant. Sie können aus einer schwachen Säure und ihrer korrespondierenden Base hergestellt werden.
- Die Stoffmengenkonzentration c_0 einer Säure oder Base kann durch **Titration** bestimmt werden. Das Ergebnis wird aus dem Volumen der zur Neutralisation benötigten Maßlösung berechnet, deren Konzentration bekannt ist.

Aufgaben

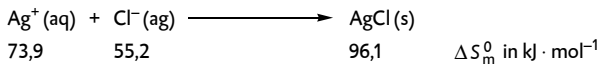


15. Formulieren Sie für die angegebenen Teilchen jeweils eine Säure-Base-Reaktion in wässriger Lösung. Das zuerst angegebene Teilchen ist stets die Säure.
- | | | | |
|---|--|---|--|
| a | $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_3$ | b | $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{OH}^-$ |
| c | $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3$ | d | $\text{H}_2\text{S} + \text{CH}_3\text{COO}^-$ |
16. Formulieren Sie für alle in Aufgabe 15 angegebenen Teilchen das korrespondierende Säure-Base-Paar.
17. Formulieren Sie mit den nachfolgend angegebenen Teilchen denkbare Säure-Base-Reaktionen mit Wasser. Bei welchen Teilchen handelt es sich um Ampholyte?
 H_2SO_4 , NH_3 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CH_3COOH , HNO_3
18. Entnehmen Sie die notwendigen Werte aus Tabelle 3 (siehe S. 57) und berechnen Sie die Stoffmengenkonzentrationen der in Ammoniak durch die Autoprotolyse entstandenen Ionen.
19. Berechnen Sie den pH-Wert einer Lösung, die durch Einleiten von 0,001 mol Chlorwasserstoff in Wasser hergestellt worden ist und das Volumen $V = 1$ L besitzt. Gehen Sie davon aus, dass alle HCl-Moleküle mit Wasser zu H_3O^+ - und Cl^- -Ionen umgesetzt werden.
20. 1 Liter einer gesättigten Magnesiumhydroxid-Lösung $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ enthält $6,5 \cdot 10^{-5}$ mol Magnesiumhydroxid. Wie groß ist der pH-Wert der Lösung?

Entnehmen Sie für die folgenden Aufgaben die K_S - und K_B -Werte aus der Tabelle 15 auf Seite 170.

21. Perchlorsäure (HClO_4) ist eine sehr starke Säure. Berechnen Sie den pH-Wert einer wässrigen Lösung mit $c_0(\text{Perchlorsäure}) = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
22. Berechnen Sie den pH-Wert einer Lösung von Natriumhydroxid (NaOH) in Wasser mit $c_0(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
23. 100 mL Speiseessig enthalten 5 g Essigsäure ($M(\text{Essigsäure}) = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Berechnen Sie den pH-Wert von Speiseessig.
24. Berechnen Sie den pH-Wert einer Lösung, die 0,01 mol Calciumhydroxid $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ enthält und deren Volumen $V = 1$ L beträgt.
25. Schätzen Sie für die folgenden Säure-Base-Reaktionen zunächst die Gleichgewichtslage ab. Berechnen Sie danach die Gleichgewichtskonstante K .

d Die Reaktionsgleichung lautet:

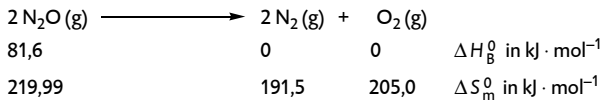


Berechnung der Entropieänderung:

$$\Delta S = 1 \text{ mol} \cdot 96,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} - (1 \text{ mol} \cdot 73,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 1 \text{ mol} \cdot 55,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = -33 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Die Entropie nimmt bei diesem Vorgang ab, weil das feste Silberchlorid in einem Ionengitter vorliegt, das im Gegensatz zu den frei beweglichen Ionen in der Lösung einen weniger wahrscheinlichen Zustand der Anordnung der Teilchen darstellt.

14. Zur Beantwortung stellt man fest, ob der Zerfallsvorgang exergonisch ist. Ist dies der Fall, könnte die Verbindung zwar noch metastabil sein, würde aber doch nach und nach zerfallen.



Daraus ergibt sich mit dem bereits mehrmals gezeigten Verfahren für einen Formelumsatz:

$$\Delta H = -163,2 \text{ kJ} \text{ und } \Delta S = 148,02 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

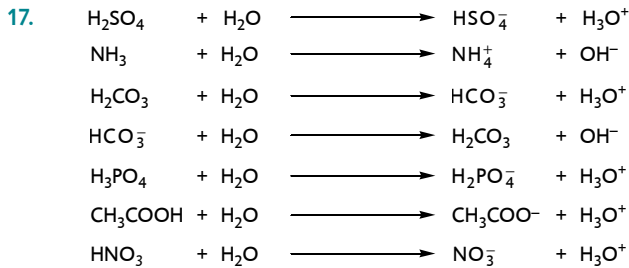
Bei $T = 298 \text{ K}$ beträgt die freie Reaktionsenthalpie:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -207 \text{ kJ}$$

Die Zerfallsreaktion ist demnach exergonisch und läuft ab (allerdings nur langsam).

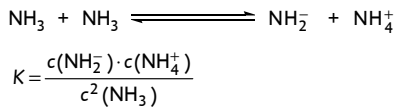
15. a $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{NH}_4^+$
 b $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$
 c $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$
 d $\text{H}_2\text{S} + \text{CH}_3\text{COO}^- \longrightarrow \text{HS}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$

16. Säure Base
 H_3PO_4 H_2PO_4^-
 NH_4^+ NH_3
 H_2SO_4 HSO_4^-
 H_2O OH^-
 CH_3COOH CH_3COO^-
 H_2S HS^-



Ampholyte sind die HCO_3^- -Ionen. Sie erscheinen in den formulierten Gleichungen sowohl als Base als auch als Säure.

18. Autoprotolyse des Ammoniaks:



Entsprechend der Überlegungen zum Ionenprodukt des Wassers gilt in diesem Fall:

$$K_W = c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{NH}_2^-)$$

weil $c(\text{NH}_3)$ als Konstante betrachtet werden kann.

Da

$$c(\text{NH}_2^-) = c(\text{NH}_4^+)$$

gilt:

$$c(\text{NH}_4^+) = c(\text{NH}_2^-) = \sqrt{10^{-22} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

19. $c_0(\text{HCl}) = c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\text{pH} = -\log(0,001)$$

$$\text{pH} = 3$$

20. Für Metallhydroxid-Lösungen gilt:

$$\begin{aligned}
 c(\text{OH}^-) &= \eta \cdot c(\text{Me}(\text{OH})_n) \\
 &= 2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\text{pOH} = -\lg \{c(\text{OH}^-)\} = 3,9$$

$$= 3,9$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 10,1$$

21. HClO_4 ist eine sehr starke Säure.

$$\begin{aligned}c(\text{H}_3\text{O}^+) &= c_0(\text{HClO}_4) \\c(\text{H}_3\text{O}^+) &= 0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\p\text{H} &= -\lg 0,3 = 0,5\end{aligned}$$

22. OH^- -Ionen sind sehr starke Basen.

$$\begin{aligned}c(\text{OH}^-) &= c_0(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\p\text{OH} &= -\log 0,5 = 0,3 \\p\text{H} &= 14 - 0,3 = 13,7\end{aligned}$$

23. Berechnung der Konzentration $c_0(\text{CH}_3\text{COOH})$:

In 1 000 g Speiseessig sind 50 g Essigsäure enthalten.

Mit $M(\text{Essig}) = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ergibt sich:

$$c_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{m(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{M(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V} = \frac{5 \text{ g}}{60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L}} = 0,833 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Da Essigsäure eine schwache Säure ist, gilt:

$$\begin{aligned}c(\text{H}_3\text{O}^+) &= \sqrt{K_S \cdot c_0} = \sqrt{10^{-4,76} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,833 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\p\text{H} &= 2,4\end{aligned}$$

24. $c(\text{OH}^-) = 2 \cdot c_0(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 2 \cdot 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\begin{aligned}p\text{OH} &= -\lg \{c(\text{OH}^-)\} = -\lg 0,02 = 1,7 \\p\text{H} &= 14 - p\text{OH} = 12,3\end{aligned}$$

25. a $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$

$$\begin{array}{ccc}4,76 & & 9,24 \quad pK_S\end{array}$$

Da auf der rechten Seite die schwächere Säure (NH_4^+) steht, liegt das Gleichgewicht auf dieser Seite.

$$K = \frac{K(\text{SI})}{K(\text{SII})} = \frac{10^{-4,76} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{10^{-9,24} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 10^{4,48}$$

- b $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{HCO}_3^-$

$$\begin{array}{ccc}7,06 & & 10,4 \quad pK_S\end{array}$$

Auch hier steht die schwächere Säure auf der rechten Seite. Das Gleichgewicht liegt daher rechts.

(Hinweis: Beachten Sie, dass das Hydrogencarbonat-Ion die Säure II ist!)

$$K = \frac{K(\text{SI})}{K(\text{SII})} = \frac{10^{-7,06} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{10^{-10,4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 10^{3,34}$$

**MEHR
ERFAHREN**

ABITUR-TRAINING

Gymnasium

Chemie 2

Baden-Württemberg

Naturstoffe · Aromaten













Kunststoffe



STARK

Inhalt

Vorwort

Naturstoffe	1
1 Kohlenhydrate und optische Aktivität	2
1.1 Molekülchiralität und optische Aktivität	2
 1.2 Monosaccharide	6
1.3 Disaccharide	14
1.4 Polysaccharide	17
 Zusammenfassung	21
 Aufgaben	24
 2 Aminocarbonsäuren und Proteine	30
2.1 Aminosäuren als Bausteine der Proteine	30
2.2 Peptide	39
2.3 Aufbau- und Strukturprinzipien von Proteinen	42
2.4 Enzyme	47
 Zusammenfassung	50
 Aufgaben	52
3 Nucleinsäuren – der Speicher genetischer Information	58
3.1 Bausteine der Nucleinsäuren	58
3.2 Die Primärstruktur der DNA	60
3.3 Ein Modell der DNA	61
 Zusammenfassung	62
 Aufgaben	62
Aromatische Verbindungen	63
 1 Benzol und der aromatische Zustand	64
1.1 Der Begriff der „Aromatizität“	64
1.2 Eigenschaften und Struktur von Benzol	64
1.3 Die Bindungsverhältnisse im Benzolmolekül	66
1.4 Mesomerie und Mesomerieenergie	67
1.5 Die Hückel-Regel	69
 1.6 Reaktionsverhalten von Benzol	70
 Zusammenfassung	73
 Aufgaben	74

2	Weitere wichtige aromatische Verbindungen	77
2.1	Nitrobenzol und Anilin	77
2.2	Benzolsulfonsäure	78
 2.3	Aromaten mit aliphatischen Seitenketten	79
2.4	Mehrkernige Aromaten und Heteroaromaten	85
	Zusammenfassung	87
	Aufgaben	88
3	Gesundheitsgefährdung durch Chemikalien	95
3.1	Die toxikologische Forschung	95
3.2	Grenzwerte der WHO	96
3.3	Sicherheitsdatenblätter und Gefahrstoffverordnung	96
3.4	Die Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) und andere Grenzwerte	97
	Zusammenfassung	98
	Aufgaben	98
Kunststoffe		103
1	Die Geschichte der Kunststoffe	104
2	Wichtige Syntheseverfahren	105
2.1	Kunststoffsynthese durch Polymerisation	105
2.2	Kunststoffsynthese durch Polykondensation	111
2.3	Kunststoffsynthese durch Polyaddition	117
 	Zusammenfassung	119
	Aufgaben	120
3	Der Zusammenhang zwischen den Eigenschaften und der Struktur von Kunststoffen	133
3.1	Eigenschaften und Struktur der thermoplastischen Kunststoffe	133
3.2	Eigenschaften und Struktur duroplastischer Kunststoffe	135
3.3	Eigenschaften und Struktur der Elastomere	135
	Zusammenfassung	136
	Aufgaben	137
4	Verarbeitung von Kunststoffen	138
4.1	Herstellung duroplastischer Formteile	138
4.2	Verarbeitung thermoplastischer Werkstoffe	138
4.3	Verarbeitung von Textilfasern	139
4.4	Herstellung geschäumter Werkstoffe	141
	Zusammenfassung	142
	Aufgaben	142

5	Verwertung von Kunststoffabfällen	144
5.1	Werkstoffliches Recycling	145
5.2	Rohstoffliche Verwertung	146
5.3	Energetische Verwertung	147
	Zusammenfassung	148
	Aufgaben	149
 Lösungen		 151
Anhang		227
Stichwortverzeichnis		231

Autoren: Dr. Karl-Eugen Maubetsch und Helmut Moll

Besonderer Dank gilt Christoph Maubetsch für zahlreiche Anregungen, Hinweise und fachliche Ratschläge sowie der Redaktion des Stark Verlags für die tatkräftige Unterstützung bei der Erstellung des Manuskripts.



Im Hinblick auf eine eventuelle Begrenzung des Datenvolumens wird empfohlen, dass Sie sich beim Ansehen der Videos im WLAN befinden. Haben Sie keine Möglichkeit, den QR-Code zu scannen, finden Sie die Lernvideos auch unter:

<http://qrcode.stark-verlag.de/84732V>

Vorwort

Liebe Schülerin, lieber Schüler,

in drei klar strukturierten Kapiteln deckt dieser Trainingsband Chemie 2 das im Pflichtbereich der Abiturprüfung verlangte Grundwissen zu den Themen „**Naturstoffe**“, „**Aromatische Verbindungen**“ und „**Kunststoffe**“ vollständig, anschaulich und leicht verständlich ab.

Damit ist Ihnen dieses Buch eine wertvolle Hilfe bei der effektiven Vorbereitung sowohl auf das Abitur als auch auf Klausuren und für den **unterrichtsbegleitenden Einsatz** in der gesamten Kursphase geeignet.

Anhand prägnanter **Beispiele**, einprägsamer **Merksätze**, übersichtlicher **Abbildungen** und knapper **Zusammenfassungen** wird das prüfungsrelevante Wissen leicht nachvollziehbar dargestellt und erläutert.

Eine Vielzahl von **Aufgaben** im Anschluss an jede thematische Einheit ermöglicht Ihnen die **Anwendung, Wiederholung, Einübung und Vertiefung** des erworbenen Wissens. Anhand der vollständigen **Lösungen**, die Sie am Ende des Buches finden, können Sie Ihren Lernerfolg direkt überprüfen.

Das umfassende **Stichwortverzeichnis** erlaubt Ihnen das schnelle Auffinden der wichtigsten Begriffe.

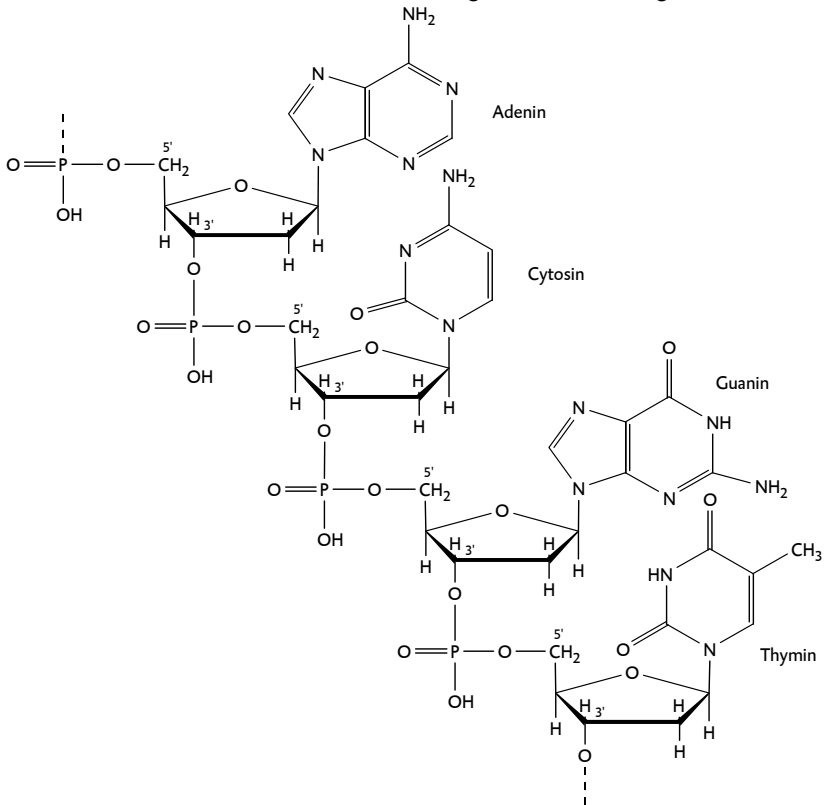
Zu ausgewählten Themenbereichen gibt es **Lernvideos**, in denen wichtige chemische Zusammenhänge dargestellt werden. An den entsprechenden Stellen im Buch befindet sich ein QR-Code, den Sie mithilfe Ihres Smartphones oder Tablets scannen können – Sie gelangen so schnell und einfach zum zugehörigen Lernvideo.



Viel Erfolg bei Ihren Prüfungen wünschen Ihnen das Autorenteam und der Stark Verlag.

3.2 Die Primärstruktur der DNA

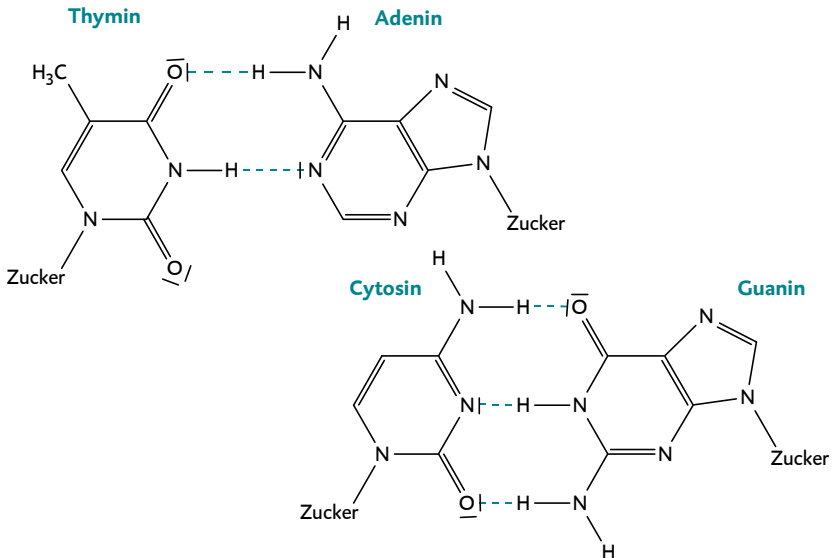
Pentosen enthalten Hydroxylgruppen (–OH) als funktionelle Gruppen, die mit Phosphorsäure unter Wasserabspaltung zu Estern reagieren können. Diese Kondensationsreaktion findet im Falle der Bildung der Nucleinsäuren sowohl am dritten als auch am fünften Kohlenstoffatom des Zuckers statt. Auf diese Weise entsteht eine lange Kette, in der Zuckermoleküle und Phosphatreste über Sauerstoffbrücken miteinander verbunden sind. Jeweils an das Kohlenstoffatom C 1 des Zuckers wird eine der vier organischen Basen gebunden:



Die Enden der DNA-Kette sind nicht identisch: An einem Ende befindet sich ein Phosphat-Rest, am anderen Ende ein Zuckermolekül. Die DNA-Kette besitzt deshalb eine definierte **Richtung**, die man durch Angabe der Position der veresterten Sauerstoffatome, etwa mit $5' \rightarrow 3'$ beschreibt. Die Verlängerung der Kette kann nur am $3'$ -Ende durch Anhängen eines neuen Nucleotids erfolgen.

3.3 Ein Modell der DNA

WATSON und CRICK stellten im Jahr 1952 ihr Modell der **Sekundärstruktur** der DNA vor. Dieses Modell erfüllt alle Anforderungen, die an eine Substanz gestellt werden müssen, welche die genetische Information tragen soll. Demnach liegen bei der DNA zwei parallel verlaufende Molekülfäden vor, abwechselnd aus Zucker und Phosphat aufgebaut, deren anhängende Basen über Wasserstoffbrückenbindungen in ihren Positionen gehalten werden. Da die beiden Zucker-Phosphatketten immer im gleichen Abstand und immer parallel aneinander liegen, kann immer nur eine „kurze“ Pyrimidin-Base mit einer „langen“ Purin-Base paaren. Die Anzahl der möglichen Wasserstoffbrückenbindungen ist ebenfalls unterschiedlich, sodass sich definierte Basenpaare ergeben: Adenin tritt mit Thymin über zwei, Cytosin mit Guanin über drei Wasserstoffbrückenbindungen in Wechselwirkung:



Aus diesen Bindungsverhältnissen ergibt sich zwangsläufig die **gegenläufige** Orientierung der beiden Zucker-Phosphat-Ketten des Doppelstranges.

Die Röntgenstrukturanalyse der DNA führte zu einer weiteren wichtigen Erkenntnis: Die beiden parallel nebeneinander liegenden Zucker-Phosphat-Stränge sind miteinander verdreht, sodass ein schraubig gewundener Doppelstrang, die so genannte **DNA-Doppelhelix**, entsteht. Je 10,5 Basen-Paaren bilden eine Windung. Diese räumliche Anordnung ist die **Tertiärstruktur** der DNA.



Zusammenfassung

1. Die Stickstoffbasen sind heterozyklische Ringsysteme. Sie sind Pyrimidin- und Purin-Derivate. Die Stammverbindung **Pyrimidin** ist ein Sechsring mit zwei Stickstoffatomen. Die Stammverbindung **Purin** besteht aus einem Pyrimidinring und einem Fünfring mit ebenfalls zwei Stickstoffatomen (Imidazolring). Purinbasen sind Adenin und Guanin; zu den Pyrimidinbasen gehören Cytosin und Thymin, Uracil ist am Aufbau der Ribonukleinsäure (RNA) beteiligt.
2. **Nucleoside** sind Verbindungen aus den Stickstoffbasen (Purin- oder Pyrimidin-Derivate) und einer Pentose.
3. **Nucleotide** enthalten zusätzlich eine oder mehrere Phosphorsäure-Gruppen. Nucleotide sind die Bausteine der Nukleinsäuren und als solche Träger der **genetischen Information**. In den Zellen sind sie auch Überträger chemischer Energie.
4. Nukleinsäuren sind Polymere aus Nucleotiden. Diese sind über Phosphodiester-Gruppen zwischen den Hydroxylgruppen an den Positionen 5 und 3 einer Pentose mit den jeweils nächsten Pentosen verbunden.
Die **DNA** besteht aus einer **Doppelhelix**. Desoxyribose-Phosphat-Sequenzen wechseln ab und bilden das Rückgrat. Die Basen sind über ein Stickstoffatom glykosidisch an die Zuckerbausteine gebunden und stehen sich in bestimmten Paaren gegenüber: Adenin und Thymin bzw. Guanin und Cytosin. Diese **komplementäre Basenpaarung** erfolgt über Wasserstoffbrückenbindungen. DNA kommt überwiegend in den Chromosomen im Zellkern vor.

Aufgaben



51. Welcher Stoffgruppe gehören Ribose und Desoxyribose an? Charakterisieren und vergleichen Sie die beiden Moleküle.
52. Was versteht man unter organischen Basen, Nucleosiden und Nucleotiden? Zeichnen Sie die Strukturformel eines Nucleotids mit der Base Adenin.
53. Beschreiben Sie den Aufbau der DNA. Berücksichtigen Sie dabei die Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur.

Aromatische Verbindungen



Nach der Umweltkatastrophe, die am 10. Juli 1976 durch den Pflanzenschutzmittelhersteller Icmesa im norditalienischen SEVESO verursacht wurde, reinigt ein Arbeiter in einem Schutzanzug ein Auto, das die mit „Dioxin“ (TCDD) verseuchte, gesperrte Zone verlässt.

1 Benzol und der aromatische Zustand

1.1 Der Begriff der „Aromatizität“

Schon in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts war eine große Zahl von Substanzen meist pflanzlicher Herkunft bekannt, die wegen ihres charakteristischen Geruchs als „**aromatische** Verbindungen“ bezeichnet wurden. Hierzu zählte man z. B. Vanillin, Wintergrünöl, Cumarin und Bittermandelöl. Aus diesen Naturstoffen wurden Verbindungen wie z. B. Benzoesäure, Zimtsäure, Anilin und Phenol isoliert und charakterisiert. Der strukturelle Aufbau dieser aromatisch riechenden Naturstoffe und ihre systematische Beziehung zu anderen bekannten Kohlenwasserstoffen blieb jedoch lange Zeit unklar.

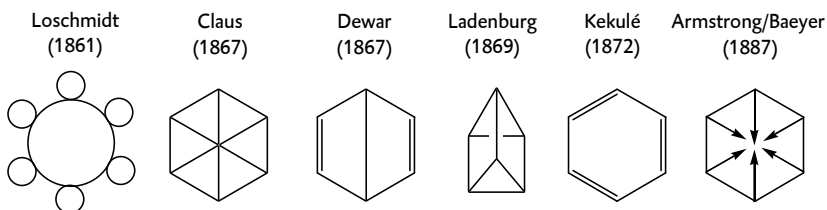
Erste chemische Analysen zeigten, dass die damals bekannten aromatischen Verbindungen einen „Kern“ aus **sechs Kohlenstoffatomen** besitzen, wie er auch in dem von FARADAY im Jahre 1825 im Leuchtgas entdeckten **Benzol** enthalten ist. Von Benzol ausgehend gelang es, aromatische Verbindungen synthetisch herzustellen. Da Benzol sehr charakteristische Eigenschaften zeigt, wurden alle Stoffe, die sich vom Benzol ableiten lassen und in ihren Eigenschaften dem Benzol gleichen ebenfalls „aromatisch“ genannt, ohne Rücksicht darauf, ob sie einen besonderen Geruch besitzen oder nicht.

1.2 Eigenschaften und Struktur von Benzol

Vorschläge zur Struktur des Benzolmoleküls

Die chemische Analyse durch Faraday ergab, dass Benzol aus sechs Kohlenstoffatomen und sechs Wasserstoffatomen aufgebaut ist, also die **Summenformel C_6H_6** besitzt. Alle Kohlenstoff- und alle Wasserstoffatome sind den Analysen zufolge außerdem untereinander **chemisch gleichwertig**.

Die Anordnung der Bausteine im Benzolmolekül aber blieb lange Zeit rätselhaft. In der zweiten Hälfte des 19. Jh. wurden verschiedenste, aus heutiger Sicht teils „abenteuerliche“ Vorschläge zur Struktur des Benzols gemacht:



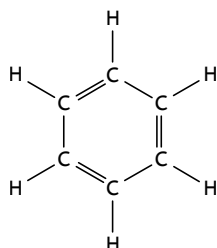
Benzol ist eine krebserregende farblose, lichtbrechende, leicht entzündliche Flüssigkeit mit aromatischem Geruch, die mit stark rußender Flamme verbrennt. Die Dichte der Flüssigkeit ist mit $0,879 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ geringer als die von Wasser, die Dämpfe sind schwerer als Luft. In Wasser ist Benzol nicht löslich, es ist jedoch in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzin leicht löslich. Die Flüssigkeit siedet bei $80,1 \text{ }^\circ\text{C}$ und kristallisiert bei $5,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Benzol ist im **Erdöl** enthalten. Größere Mengen fallen bei der Herstellung von Koks aus Steinkohle an. Ein heute wichtiges Verfahren ist die Extraktion aus Pyrolysebenzin.

Aus dem Verhältnis der Zahl der Wasserstoffatome zur Zahl der Kohlenstoffatome folgerte man, dass es sich bei Benzol um eine **ungesättigte** Verbindung handeln müsse. Eine Addition von Halogenatomen an die Doppelbindungen sollte demnach gelingen, tatsächlich aber wird z. B. Bromwasser von Benzol nicht entfärbt. Unter Anwesenheit von wasserfreiem Eisenchlorid (FeCl_3) oder wasserfreiem Aluminiumchlorid (AlCl_3) erhält man aus Benzol und Brom stattdessen Verbindungen wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ oder $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$. Statt Additions- laufen also **Substitutionsreaktionen** ab. Bei diesen Substitutionen entsteht immer nur ein einziges **Mono**substitutionsprodukt, während stets drei isomere **Di**-substitutionsprodukte, eine ortho-, meta- bzw. para-Form bekannt sind.

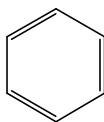


Die Ringstruktur von Kekulé

Diese und weitere analytische Befunde mussten anhand der Strukturformel für das Benzolmolekül erklärbar sein, was deren Aufklärung zunächst sehr erschwerte. KEKULÉ schlug 1872 eine **Ringstruktur** mit abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen vor. In diesem Ringmolekül bildet jedes der sechs Kohlenstoffatome mit den zwei benachbarten Kohlenstoffatomen und einem Wasserstoffatom je eine Einfachbindung. Außerdem besitzt das Molekül sechs Elektronen, die einem **System aus Doppelbindungen** zuzuordnen sind:

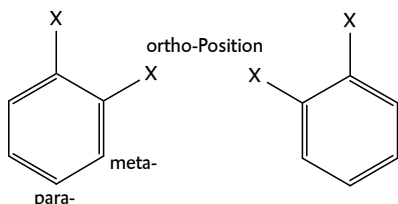


Kurzform:

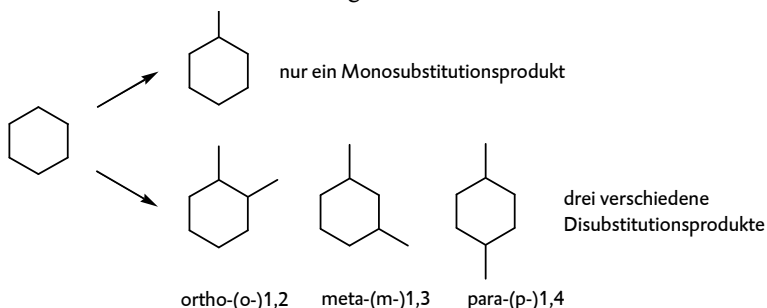


Dieser Strukturformel widerspricht allerdings nicht nur das zuvor beschriebene, für eine ungesättigte Verbindung **untypische Verhalten** des Benzols. Auch warf die Bestimmung der **C–C-Bindungslänge**, die zwischen der einer C–C-Einfach- und C=C-Doppelbindung liegt, sowie die Hydrierungsenergie

des Benzolmoleküls, die geringer ist, als man es bei Vorhandensein dreier Doppelbindungen erwartet (siehe S. 68), neue Fragen auf. Schließlich ließ die Beobachtung, dass es immer nur ein einziges ortho- bzw. meta- oder para-Disubstitutionsprodukt des Benzols gibt, Zweifel an der Richtigkeit von Kekulé's Formel aufkommen.

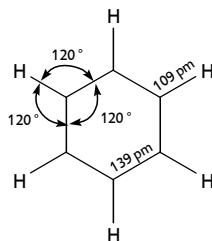


Durch die zusätzliche Annahme eines schnellen „Platzwechsels“ von Einfach- und Doppelbindungen erklärte Kekulé die **Gleichwertigkeit** aller sechs Bindungen im Ring und konnte so die von ihm postulierte Benzolformel mit seinen Versuchsergebnissen in Einklang bringen. So lassen sich etwa die bei den Mono- und Disubstitutionen auftretenden, verschiedenen Zahlen an Isomeren mit der Annahme einer ringförmigen Struktur mit **gleichwertigen** Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen sehr gut deuten:



1.3 Die Bindungsverhältnisse im Benzolmolekül

Nach der heute anerkannten Vorstellung beschreibt man das Benzolmolekül als ein ebenes (**planares**), gleichseitiges Sechseck, in dem alle C–C-Bindungslängen mit 139 pm und alle Bindungswinkel mit 120° einheitlich sind. Die Kohlenstoffatome, die die Ecken des Sechsecks bilden, sind durch Einfachbindungen miteinander verbunden. Eine weitere Einfachbindung bildet jedes Kohlenstoffatom mit je einem Wasserstoffatom.



Pro Kohlenstoffatom verbleibt damit noch ein Elektron, das für eine weitere Atombindung genutzt werden könnte. Diese sechs Elektronen lassen sich im Benzolmolekül keinem der Ringkohlenstoffatome zuweisen, sondern liegen **gleichmäßig verteilt** über das Molekül vor. Man spricht von einem **delokalisierten π -Elektronensystem**, dessen Ladungsverteilung als „Ladungswolke“ gezeichnet wird, die ober- und unterhalb der Ringebene liegt:

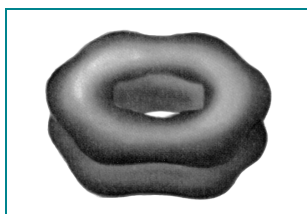
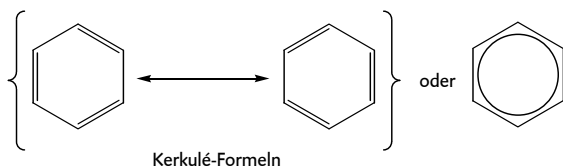


Abb. 14: Delokalisation der π -Elektronen; Ladungswolke ober- und unterhalb der Ringebene des Benzolmoleküls

1.4 Mesomerie und Mesomerieenergie

Zeichnerische Darstellung der Bindungsverhältnisse

Kann man die Elektronenverteilung in einem Molekül nicht durch eine einzige Strukturformel exakt darstellen, so hat man es mit dem Phänomen der **Mesomerie** zu tun. Die Elektronenverteilung im Molekül lässt sich dann nur durch Einsatz mehrerer **mesomerer Grenzformeln**, z. B. mit den so genannten Kekulé-Strukturen, angenähert umschreiben. Die in der Realität vorliegende Elektronenverteilung wird dadurch nicht korrekt wiedergegeben, da die Elektronen gleichmäßig über alle Bindungszentren **delokalisiert** sind. Mesomere Grenzformeln symbolisiert man durch geschweifte Klammern und Mesomeriepfeile, die man nicht mit den Pfeilen für chemische Gleichgewichte verwechseln darf.

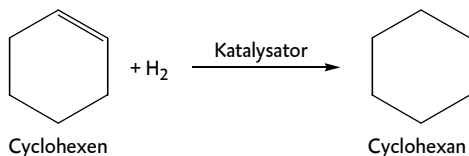


Die mesomeren Grenzformeln kommen in der Realität nicht vor. Benzol ist also **kein Gemisch** aus den beiden gezeigten Molekülformen. Vielmehr ist die Elektronenverteilung in allen Benzolmolekülen gleich und entspricht einem „Zwischenzustand“ zwischen den zeichnerisch darstellbaren Grenzstrukturen. Für das Benzolmolekül ist daher auch das in der vorangegangenen Abbildung rechts gezeigte Symbol üblich, in dem die Elektronen nach einem Vorschlag von ROBINSON als Kreis in den Sechsring eingezeichnet werden.

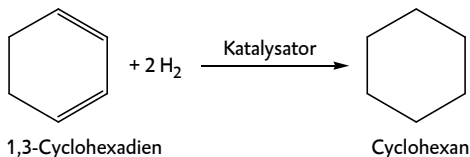
Energetische Aspekte des mesomeren Zustandes

Wie bereits erwähnt, ist die Hydrierungsenergie des Benzolmoleküls geringer als man es bei Vorhandensein dreier Doppelbindungen erwarten würde. Die tatsächliche Bindungssituation stellt also einen **energieärmeren** und damit stabileren Zustand dar, als jede der beiden zuvor gezeigten Grenzstrukturen. Das Ausmaß dieser **Mesomeriestabilisierung** lässt sich abschätzen, indem man die für Benzol experimentell ermittelbare Hydrierungsenthalpie mit der für das hypothetische Cyclohexatrien theoretisch zu erwartenden Hydrierungsenthalpie vergleicht. Dazu geht man schrittweise vor, indem man die Zahl der Doppelbindungen erhöht.

- Bei der Hydrierung von **Cyclohexen** werden $120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ frei gesetzt:



- Wenn man **1,3-Cyclohexadien** zu Cyclohexan hydriert, erwartet man dementsprechend einen Energiebetrag von $240 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Tatsächlich misst man jedoch nur $232,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:



- Hydriert man schließlich **Benzol** zu Cyclohexan, so beträgt die Hydrierungsenthalpie $209 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, nicht $360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ wie es für das hypothetische Cyclohexatrien zu erwarten wäre.

Das Benzolmolekül ist also um etwa $151 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ energieärmer als ein hypothetisches Cyclohexatrien-Molekül. Dies ist mit der Delokalisation der Elektronen über die sechs Kohlenstoffatome des Ringes zu begründen. Der energetisch günstige Effekt einer Delokalisation von Elektronen zeigt sich bereits im 1,3-Cyclohexadien-Molekül, wenn auch – aufgrund der geringeren räumlichen Ausdehnung – weniger deutlich.

Die folgende Grafik fasst das Ergebnis der Hydrierungsreaktionen zusammen:

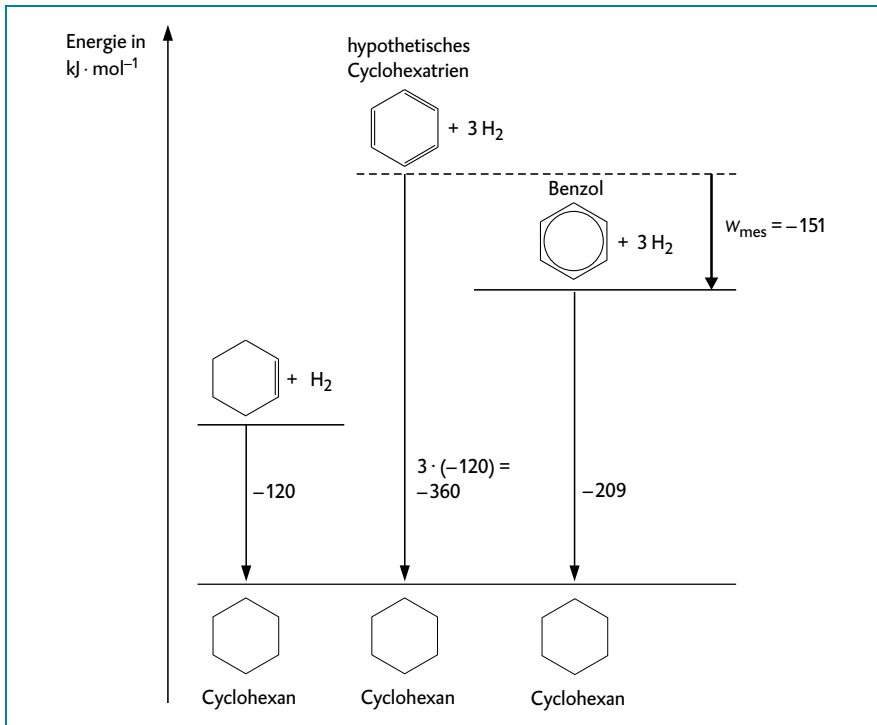


Abb. 15: Mesomerieenergie des Benzols

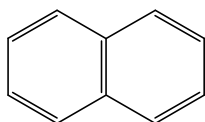
1.5 Die Hückel-Regel

Wie auf Seite 64 bereits erläutert, bezeichnete man in der organischen Chemie Stoffe pflanzlicher Herkunft früher als „aromatisch“, wenn sie einen angenehmen Duft aufwiesen. Später erkannte man, dass in vielen dieser Stoffe „Abkömmlinge“ des Benzolmoleküls vorliegen, und beschränkte die Bezeichnung daher auf Substanzen, die sich von Benzol ableiten und ihm in ihren chemischen Eigenschaften ähnlich sind.

Eine allgemeiner anwendbare Definition des **aromatischen Zustands** liefert die von HÜCKEL im Jahr 1931 aufgestellte Regel:

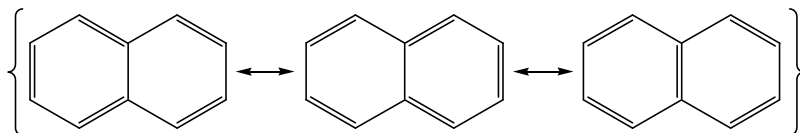
Aromatische Verbindungen weisen **ebene**, zyklische Moleküle mit ringförmig geschlossenen Elektronenwolken aus **$4n + 2$ Elektronen** ($n = 0, 1, 2, 3 \dots$) auf.

Ein erster Hinweis auf das Vorliegen eines delokalisierten π -Elektronensystems mit $4n + 2$ Ringelektronen ist immer dann gegeben, wenn man Grenzformeln aufstellen kann, bei denen Einfachbindungen mit Doppelbindungen im Ringsystem abwechseln. Dann spricht man von einem **konjugierten System**. Ein von Benzol abgeleitetes Beispiel für ein ausgedehnteres konjugiertes System ist das Naphthalinmolekül. Dort sind zwei Benzolringe so miteinander verbunden, dass zwei Kohlenstoffatome beiden Ringen gleichzeitig angehören (siehe S. 86):

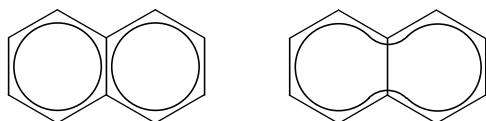


Naphthalin

Die Anzahl der Ringelektronen beträgt 10 und folgt damit der Hückel-Regel. Das über beide Ringe delokalisierte Elektronensystem ist durch zwei weitere mesomere Grenzstrukturen darstellbar:



Hier darf man die Elektronen allerdings **nicht mit zwei Kreisen** symbolisieren, denn dies würde das Vorhandensein von 12 π -Elektronen suggerieren. Alternativ kann man aber die rechts gezeigte Darstellung verwenden:



1.6 Reaktionsverhalten von Benzol

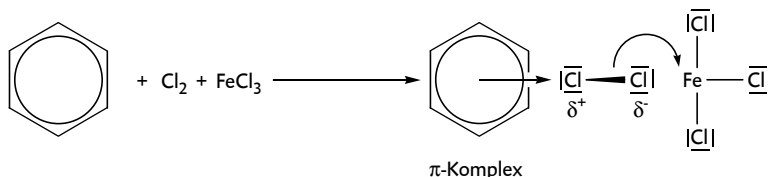
Bei der Beschreibung der Bindungsverhältnisse wurde bereits festgehalten, dass das Reaktionsverhalten von Benzol nicht mit dem der reaktionsfähigen Alkene vergleichbar ist, die leicht Elektrophile wie Halogene an ihre Doppelbindungen addieren oder z. B. Kaliumpermanganat-Ionen reduzieren (Baeyer'sche Probe). Statt elektrophiler Additionsreaktionen laufen an aromatischen Verbindungen **elektrophile Substitutionsreaktionen** ab. Substitutionen sind charakteristische Reaktionen aromatischer Verbindungen und ein weiteres Kriterium für ihre „Aromatizität“ (siehe S. 69).



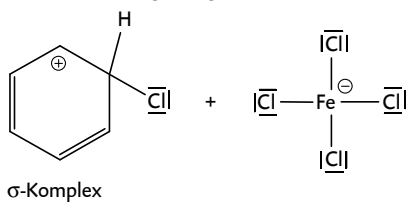
Mechanismus der elektrophilen Substitution an Benzol: Halogenierung mit Chlor

Der Ablauf einer elektrophilen Substitution an Benzol kann anhand einer **Halogenierung**, z. B. mit Chlor, exemplarisch gezeigt werden. Um bei Raumtemperatur eine Substitutionsreaktion zu erreichen, müssen die elektrophilen Eigenschaften des Reaktionspartners durch den Einsatz eines **Katalysators** verbessert werden, da die Elektronendichte im aromatischen Ring für die notwendige Polarisierung und damit für die Bildung eines Elektrophils allein nicht ausreicht.

1. Im **ersten** Reaktionsschritt tritt der elektronenreiche Ring in lose Wechselwirkung mit dem Halogenmolekül. Eisen(III)-chlorid begünstigt die Bildung dieses Übergangszustandes, den man als **π -Komplex** bezeichnet:



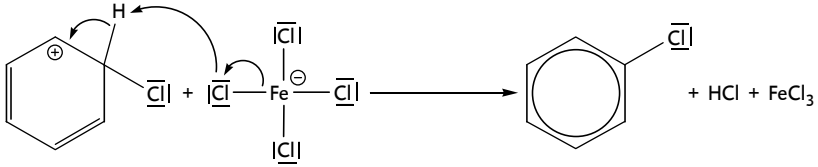
2. Anschließend wird eine σ -Bindung zwischen dem positiv geladenen Chlorion und einem Kohlenstoffatom des Benzolrings gebildet, der stofflich fassbare, mesomeriestabilisierte **σ -Komplex** entsteht. Die heterolytische Spaltung des Chlormoleküls wird durch die Komplexbildung mit dem Katalysator erleichtert. Im Folgenden ist nur eine der drei möglichen mesomeren Grenzformeln gezeigt:



Die Bildung der Einfachbindung im σ -Komplex erfolgt durch zwei Elektronen des delokalisierten Systems, wodurch der aromatische Zustand aufgehoben wird. Der σ -Komplex ist deshalb trotz der Mesomeriestabilisierung **energiereicher** als das Ausgangsmolekül Benzol. Dieser Reaktionsschritt erfordert daher viel Aktivierungsenergie und ist der langsamste, die **Geschwindigkeit** der Gesamtreaktion **bestimmende** Schritt.

3. Im letzten, schnellen Reaktionsschritt bildet sich ein weiterer Übergangszustand, indem unter heterolytischer Bindungsspaltung ein Proton vom Ring abgespalten wird. Die Reaktionsprodukte Chlorbenzol und Chlorwasserstoff entstehen. Außerdem wird der Katalysator zurückgebildet.

Dieser Reaktionsschritt ist begünstigt, da das **aromatische System** dabei wiederhergestellt wird.



Die Erhaltung des stabilen **aromatischen Zustands** ist bei Aromaten ein wichtiges Argument für die Bevorzugung von **Substitutionsreaktionen** gegenüber Additionen.

Diese Tendenz drückt auch der Verlauf eines Energiediagramms für die elektrophile Substitution am Benzolring aus:

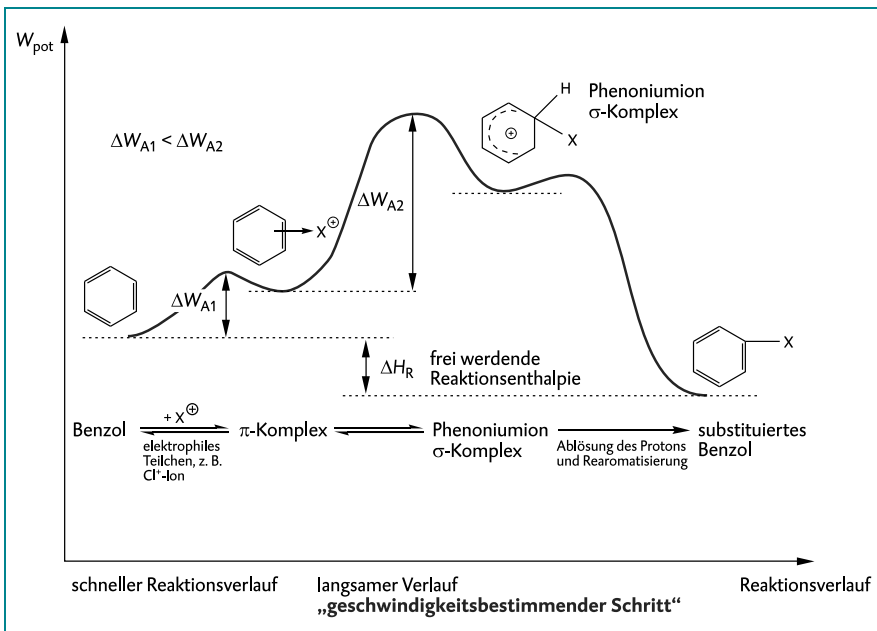


Abb. 16: Energiediagramm für die elektrophile Substitution von Benzol



Zusammenfassung

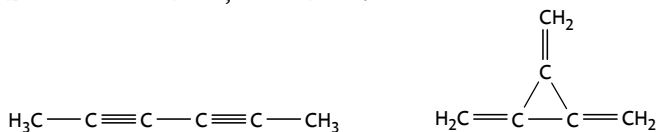
1. **Benzol** gehört zu den giftigen und krebserregenden Gefahrstoffen. Benzol ist eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit, die mit stark **rußender** Flamme verbrennt, was einen Hinweis auf den ungesättigten Charakter gibt. Nachweisreaktionen auf **Doppelbindungen** mit Brom und mit Kaliumpermanganat in wässriger Soda-Lösung (Baeyer'sche Probe) verlaufen mit Benzol allerdings negativ. Alle Wasserstoffatome sind chemisch gleichwertig. Es gibt nur **ein Monosubstitutions-** sowie **drei Disubstitutionsprodukte** von Benzol. Das Benzolmolekül ist stabiler (energieärmer) als das hypothetische Cyclohexatrienmolekül.
2. In der Vergangenheit gab es verschiedene Vorschläge für eine Strukturformel, die den **Bindungszustand im Benzolmolekül** erklären sollte. Diese Formeln geben jedoch die gleichmäßige Bindungsverteilung nicht wieder. Zur zeichnerischen Darstellung wird heute noch die Formulierung von KEKULÉ verwendet. Er schlug ein **ebenes, gleichseitiges Sechseck** mit je drei sich abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen vor. Die **Delokalisierung der π -Elektronen** wird durch mesomere Grenzformeln oder – nach einem Vorschlag von ROBINSON – durch einen Kreis im Zentrum des Sechsecks symbolisiert.
3. Verbindungen, die aus **ebenen, ringförmigen** Molekülen bestehen, bei denen eine **Delokalisierung** der Elektronen über die Ringstruktur möglich ist, werden **aromatisch** genannt. Die Anzahl der π -Elektronen beträgt nach der **Hückel-Regel** $4n + 2$. ($n = 0, 1, 2 \dots$)
4. **Kondensierte aromatische Verbindungen** sind aus mehreren Ringen aufgebaut, wobei benachbarte Ringe jeweils zwei gemeinsame Kohlenstoffatome aufweisen. Vertreter sind z. B. Naphthalin und Anthracen.
5. Im Gegensatz zu den Alkenen, die bevorzugt Additionsreaktionen eingehen, laufen bei aromatischen Verbindungen bevorzugt **Substitutionsreaktionen** ab. Dabei wird ein Wasserstoffatom durch ein anderes Atom oder einen Rest ersetzt. Der aromatische Charakter des Ringsystems bleibt erhalten. Das π -Elektronensystem angreifende, positiv geladene Teilchen fungiert als Elektrophil, anschließend wird ein Proton vom Benzolring abgespalten. Zur Bildung bestimmter elektrophiler Teilchen müssen **Katalysatoren** eingesetzt werden. Bei den Umsetzungen von Benzol mit Chlor oder Brom sind dies z. B. Aluminiumchlorid bzw. Eisenbromid.
6. Der **Mechanismus** der elektrophilen Substitution verläuft zunächst über einen Anlagerungskomplex (**π -Komplex**). Danach folgt die Bildung eines positiv geladenen Zwischenproduktes (**σ -Komplex**, z. B. Phenoniumion). Durch die Abspaltung eines Protons wird der **aromatische Zustand wieder hergestellt**. Die Reaktion des Protons mit der Base führt zur **Rückbildung des Katalysators**.

Aufgaben



54. Das farblose Benzol löst sich kaum in Wasser, dagegen sehr gut in Benzin. Die Flüssigkeit verbrennt mit stark rußender Flamme. Anders als z. B. das 1,3,5-Hexatrien reagiert Benzol nicht unter sofortiger Umsetzung mit Brom. Auch die Baeyer'sche Probe auf Doppelbindungen mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung verläuft negativ. Geben Sie mögliche Schlussfolgerungen aus diesen experimentellen Befunden an. Formulieren Sie für die Umsetzung von 1,3,5-Hexatrien mit Brom eine Reaktionsgleichung und geben Sie den Reaktionstyp an.

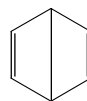
55. Begründen Sie, weshalb die folgenden Strukturen mit der Summenformel C_6H_6 die experimentellen Befunde, die sich anhand der Verbindung Benzol ermitteln lassen, nicht abbilden können.



56. Bei der Namensgebung für Benzol setzt sich mehr und mehr die Bezeichnung *Benzen* bzw. *Benzene* durch. Der Chemiker MITCHERLICH nannte die Substanz noch „Benzin“, im Jahr 1834 gab ihr der Chemiker LIEBIG dann den Namen „Benzol“. Diskutieren Sie diese Namen.

Mitcherlich gewann Benzol aus Benzoesäure. Machen Sie zu diesem Syntheseweg einen Vorschlag und formulieren Sie die Reaktionsgleichung. Benzol lässt sich aus Ethin H_2C_2 bei Temperaturen zwischen 400 und 500 °C herstellen. Ein technisches Verfahren ist die katalytische Dehydrierung aus Hexan. Formulieren Sie für beide Vorgänge eine Reaktionsgleichung.

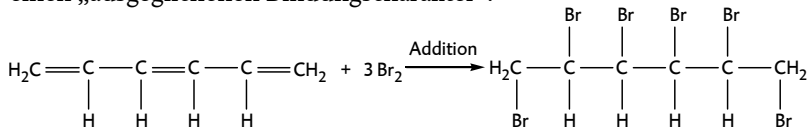
57. Außer KEKULÉ haben noch andere Forscher für Benzol Strukturformeln vorgeschlagen. DEWAR z. B. stellte 1867 die rechts gezeigte Formel auf.



Geben Sie für diese Formel zwei weitere mesomere Grenzstrukturen an. Erläutern Sie zwei experimentelle Sachverhalte, die darlegen, dass die von Dewar vorgeschlagene Struktur den Bindungszustand im Benzol nicht wiedergibt. Berücksichtigen Sie dabei auch die Mono- und Disubstitutionsprodukte. Welcher Reaktionstyp wäre beim Dewar-Benzol bei einer Umsetzung mit Brom bevorzugt zu erwarten?

58. Beschreiben Sie, welche Konsequenzen die Delokalisierung der Elektronen im Sechsring des Benzols im Hinblick auf die Kekulé-Formeln hat.

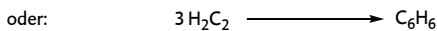
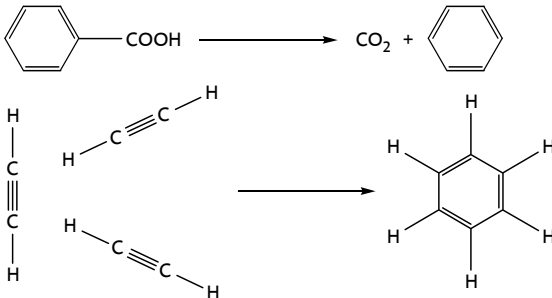
54. Das Lösungsmittel Benzin besteht aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen, dies sind unpolare Substanzen. Wasser ist ein polares Lösungsmittel. Aus der Löslichkeit in Benzin folgt, dass Benzol aus unpolaren Molekülen besteht. Aus der rußenden Flamme kann gefolgert werden, dass das Verhältnis Kohlenstoff:Wasserstoff zugunsten des Kohlenstoffs verschoben ist; Benzol ist eine ungesättigte Verbindung. Die negativen Nachweise auf Doppelbindungen deuten darauf hin, dass die Reaktionen des Benzols nicht denjenigen eines Cyclohexatriens entsprechen. Sie zeigen einen „ausgeglichene Bindungscharakter“.

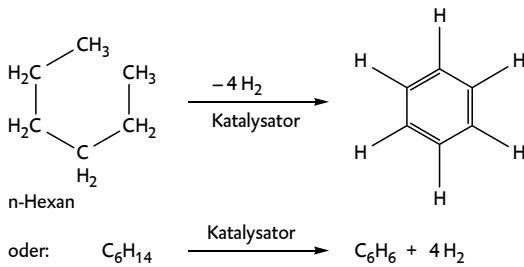


1,3,5-Hexatrien

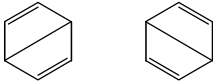
55. Bei Benzol verlaufen die Addition von Brom und die Baeyer'sche Probe auf Doppelbindungen negativ. Bei den angegebenen Verbindungen sind die Reaktionen positiv. Die Substitutionsreaktionen bei Benzol zeigen, dass alle Kohlenstoffatome gleichwertig sind. Dies ist bei den gegebenen Formeln nicht der Fall.
56. Benzin ist die Bezeichnung für eine Mischung von Kohlenwasserstoffen. Die Endung „-in“ deutet auf ungesättigte Verbindungen mit einer Dreifachbindung zwischen Kohlenstoffatomen hin. Die Endung „-ol“ weist ebenfalls auf eine Stoffklasse hin, auf die der Alkanole. Die Substanz Benzol ist aber ein Reinstoff. Die Endung „-en“ ist ein Hinweis auf ungesättigte Verbindungen mit Doppelbindungen. Hier reihen sich die Kerkulé-Formeln ein.

Abspaltung von CO_2 durch Erhitzen (Decarboxylierung):

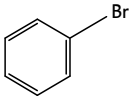




57. Dewar-Formeln:

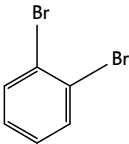


Die Substitution eines Wasserstoffatoms im Benzol ergibt nur ein Monosubstitutionsprodukt, z. B.:

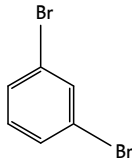


Brombenzol

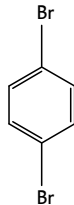
Aus dieser Tatsache folgt die Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome. In der Dewar-Formel gibt es unterschiedlich gebundene Wasserstoffatome, die nicht gleichwertig sind. Es müsste daher zwei unterscheidbare Monosubstitutionsprodukte geben. Die Substitution von zwei Wasserstoffatomen liefert bei Benzol drei Produkte:



ortho-Dibrombenzol

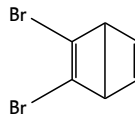
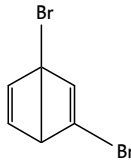
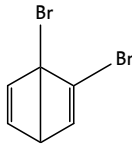
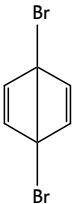


meta-Dibrombenzol



para-Dibrombenzol

Bei der Dewar-Form gibt es sechs Disubstitutionsprodukte, z. B.:



Der hier erwartete Reaktionstyp ist der einer Additionsreaktion.



© **STARK Verlag**

www.stark-verlag.de

info@stark-verlag.de

Der Datenbestand der STARK Verlag GmbH ist urheberrechtlich international geschützt. Kein Teil dieser Daten darf ohne Zustimmung des Rechteinhabers in irgendeiner Form verwertet werden.

STARK



© **STARK Verlag**

www.stark-verlag.de
info@stark-verlag.de

Der Datenbestand der STARK Verlag GmbH ist urheberrechtlich international geschützt. Kein Teil dieser Daten darf ohne Zustimmung des Rechteinhabers in irgendeiner Form verwertet werden.

STARK