


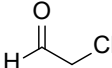



Aufgabe 2-01

Multiple Choice

10 Punkte

Kreuzen Sie die korrekte/n Antwort/en an. Auch wenn die Fragen so formuliert sind, als wäre nur eine Antwort richtig, kann in jeder Teilaufgabe mehr als eine Antwortmöglichkeit korrekt sein. Es ist stets mindestens eine Antwortmöglichkeit richtig.

a) In welcher Verbindung gibt es ein Kohlenstoffatom mit der Oxidationszahl 0?

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
				

b) Für die Elemente einer Hauptgruppe im Periodensystem nimmt im Allgemeinen von oben nach unten...

<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
... der Atomradius zu.	... die Ionisierungsenergie zu.	... die Elektronegativität ab.	... die Elektronenaffinität zu.	... die Elektronenaffinität ab.

c) Welches Salz ist in Wasser unlöslich?

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
NaCl	LiCl	BaCl ₂	FeCl ₃	keine dieser Antworten

d) Angenommen die folgenden Verbindungen werden in Wasser gelöst und es wird etwas Phenolphthalein zugegeben. Bei welcher Lösung tritt eine Pinkfärbung auf?

<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
NH ₃	NH ₄ Cl	K ₂ CO ₃	LiBr	Na ₂ S

e) Wie lautet der Trivialname von Trichlormethan?

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Tri(chlor)	Haloform	Antichlor	Chloroform	Phosgen

f) In welcher Verbindung gibt es ein Atom mit der Oxidationszahl +IV?

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Fe ₃ O ₄	CH ₄	FeS ₂	K ₂ SO ₄	NiO ₂

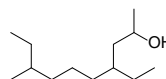
g) Welches Nukleotid entsteht beim α -Zerfall von ²²²U?

<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
²¹⁸ Pu	²¹⁸ Th	²²⁶ Pu	²²⁰ Th	²¹⁸ Pa

h) Ein Katalysator in einer chemischen Reaktion bewirkt...

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
... keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit.	... eine Verschiebung des Gleichgewichts zur Eduktseite.	... eine Verschiebung des Gleichgewichts zur Produktseite.	... keine Verschiebung des Gleichgewichts.	... einen schnelleren Ablauf der Reaktion.

i) Wie lautet der IUPAC-Name der folgenden Verbindung?



<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3-Methyl-7-ethyldecan-9-ol	7-Ethyl-3-methyl-9-hydroxydecane	4,8-Diethylnonan-2-ol	4-Ethyl-8-methyldecane-2-ol	2-Hydroxy-4,8-diethylnonan

j) Welche Eigenschaften treffen auf ideale Gase zu?

<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Ideale Gasteilchen haben kein Volumen.	Ideale Gasteilchen wechselwirken miteinander.	Ideale Gase haben bei einer Temperatur von 0 °C und einem Druck von 1013 hPa ein Molvolumen von 24 L/mol.	Bei konstanter Temperatur und konstanter Stoffmenge nimmt der Druck proportional zum Volumen zu.	Bei konstantem Volumen und konstantem Druck verhält sich die Stoffmenge umgekehrt proportional zur Temperatur.

falsche Antworten führen zu Punktabzug – bei Mehrfachauswahl pro falscher Antwort ein entsprechender Punktabzug. Keine Minuspunkte.

Aufgabe 2-02

Thermodynamik – It's not rocket science!
Oder doch?

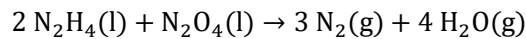
15 Punkte

Gemische aus Hydrazin (N_2H_4) und Distickstofftetroxid (N_2O_4) werden häufig als Raketentreibstoff eingesetzt. Genau genommen handelt es sich dabei um einen Flüssigtreibstoff, da beide Stoffe in der flüssigen Phase vorliegen. Bei der Reaktion zwischen den beiden Komponenten des Treibstoffs entstehen Stickstoff und Wasserdampf. In Tabelle 1 sind die thermodynamischen Daten der an der Reaktion beteiligten Verbindungen gegeben.

	$\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{l})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta H_f^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	50,6	-19,6	0	-241,8
$S^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	121,5	209,2	191,6	188,8

Tabelle 1: Standardbildungsenthalpien und Standardentropien beteiligter Verbindungen.

a) Formuliere die Reaktionsgleichung der ablaufenden Reaktion unter Angabe der Aggregatzustände.



(1p: bei fehlenden Aggregatzuständen 0,5p)

b) Berechne die Reaktionsenthalpie der Reaktion bei Standardbedingungen. Gib an, ob die Reaktion exotherm oder endotherm verläuft.

Es gilt: $\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{Edukte})$.

Somit:

$$\begin{aligned} \Delta H_R^\circ &= 4 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{N}_2) - (2 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{N}_2\text{H}_4) + \Delta H_f^\circ (\text{N}_2\text{O}_4)) \\ &= 4 \cdot (-241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 3 \cdot 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \cdot 50,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-19,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = \\ &= -1048,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$\Delta H_R^\circ < 0$, die Reaktion verläuft also exotherm.

(2p: 1p Rechenweg, 0,5p Ergebnis, 0,5p exotherm)

c) Berechne die mit der Reaktion verbundene Änderung der freien Enthalpie und gib an, ob die Reaktion bei Standardbedingungen freiwillig abläuft. Verwende $\Delta H_R^\circ = -1000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, falls Du Aufgabenteil b) nicht gelöst hast.

$$\begin{aligned} \Delta S_R^\circ &= S^\circ (\text{Produkte}) - S^\circ (\text{Edukte}) \\ &= (4 \cdot S^\circ (\text{H}_2\text{O}) + 3 \cdot S^\circ (\text{N}_2)) - (2 \cdot S^\circ (\text{N}_2\text{H}_4) + S^\circ (\text{N}_2\text{O}_4)) \\ &= 4 \cdot 188,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 3 \cdot 191,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 2 \cdot 121,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 209,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 877,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta G_R^\circ &= \Delta H_R^\circ - T \cdot \Delta S_R^\circ = -1048,8 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 298,15 \text{ K} \cdot 877,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &\approx -1311 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Mit dem alternativen Wert für ΔH_R° ergibt sich: $\Delta G_R^\circ \approx -1262 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta G_R^\circ < 0$, die Reaktion ist also exergonisch und läuft somit freiwillig ab.

(3,5p: 1p Rechenweg ΔS , 0,5p Ergebnis ΔS , 1p Rechenweg ΔG , 0,5p Ergebnis ΔG , 0,5p freiwillig)

Die gasförmigen Reaktionsprodukte besitzen Temperaturen von bis zu 4000 K und strömen sehr schnell aus dem Raketentriebwerk heraus, sodass sie der Rakete einen Schub nach oben verleihen und diese abhebt. Wirken auf eine beschleunigende Rakete keine weiteren Kräfte, lässt sich die Endgeschwindigkeit v_{max} der Rakete wie folgt aus der Masse der Rakete und dem spezifischen Impuls des Treibstoffs berechnen:

$$v_{max} = \text{Spezifischer Impuls des Treibstoffs} \cdot \ln\left(\frac{\text{Vollmasse der Rakete}}{\text{Leermasse der Rakete}}\right)$$

Der spezifische Impuls der Treibstoffmischung aus Hydrazin und Distickstofftetroxid beträgt bei einem Druck von 1 bar $p_{Spez} = 2865 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Gehe für die folgenden Teilaufgaben von einer exemplarischen Rakete aus, die eine Leermasse von 5 t besitzt und mit 45 t Treibstoff beladen ist.

- d) Berechne, welche Masse der Treibstoffladung dabei jeweils auf Hydrazin und Distickstofftetroxid anfällt, wenn die beiden Komponenten nach vollständiger Funktion vollständig verbraucht sind. Gib dein Ergebnis in Tonnen mit drei Dezimalstellen an.

Masse der Treibstoffe: $m_T = 45 \text{ t}$

2 mol N_2H_4 reagieren mit 1 mol N_2O_4 : $n_{\text{N}_2\text{H}_4} = 2 n_{\text{N}_2\text{O}_4}$.

$$M_{\text{N}_2\text{H}_4} = 32,046 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad M_{\text{N}_2\text{O}_4} = 92,010 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Außerdem gilt: $m_{\text{N}_2\text{H}_4} + m_{\text{N}_2\text{O}_4} = m_T$ und $m = n \cdot M$

Damit: $2 n_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot M_{\text{N}_2\text{H}_4} + n_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot M_{\text{N}_2\text{O}_4} = m_T$

$$\Rightarrow n_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{m_T}{2 M_{\text{N}_2\text{H}_4} + M_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{45000 \cdot 10^3 \text{ g}}{2 \cdot 32,046 \text{ g mol}^{-1} + 92,010 \text{ g mol}^{-1}} = 2,8827 \cdot 10^5 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m_{\text{N}_2\text{O}_4} = n_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot M_{\text{N}_2\text{O}_4} = 2,8827 \cdot 10^5 \text{ mol} \cdot 92,010 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 2,6524 \cdot 10^7 \text{ g}$$

$$= 26,524 \text{ t}$$

$$m_{\text{N}_2\text{H}_4} = 2 \cdot n_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot M_{\text{N}_2\text{H}_4} = 2 \cdot 2,8827 \cdot 10^5 \text{ mol} \cdot 32,046 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 1,8476 \cdot 10^7 \text{ g}$$

$$= 18,476 \text{ t}$$

Anm.:

Geringe Abweichungen durch Rundungsfehler werden ebenso wie der Ansatz $m_{\text{N}_2\text{H}_4} = m_T - m_{\text{N}_2\text{O}_4}$ akzeptiert.

(3p: 0,5p Stoffmengenverhältnis, 0,25p je molare Masse, 1p weiterer Rechenweg, 0,5p je Ergebnis)

- e) Berechne das Volumen der gasförmigen Produkte, die bei der Reaktion des gesamten Treibstoffs der exemplarischen Rakete entstehen. Gehe dabei von einer Temperatur von 4000 K und einem Umgebungsdruck von 1 bar aus. Falls du Aufgabenteil d) nicht gelöst hast, rechne mit einer Masse von 27,000 t für Distickstofftetroxid.

Aus Aufgabenteil d): $n_{\text{N}_2\text{O}_4} = 2,8827 \cdot 10^5 \text{ mol}$

Bei der Umsetzung eines Mols Distickstofftetroxid entstehen 3 mol Stickstoff und 4 mol Wasser. Damit gilt für die Stoffmenge der gasförmigen Produkte:

$$n_{\text{Produkte}} = n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot n_{\text{N}_2\text{O}_4} + 4 \cdot n_{\text{N}_2\text{O}_4} = 7 \cdot n_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

Nach dem idealen Gasgesetz gilt:

$$V_{\text{Produkte}} = \frac{n_{\text{Produkte}}RT}{p} = \frac{7 \cdot 2,8827 \cdot 10^5 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 4000 \text{ K}}{10^5 \text{ Pa}} = 6,711 \cdot 10^5 \text{ m}^3$$

Mit den alternativen Werten folgt: $V_{\text{ges}} = 6,831 \cdot 10^5 \text{ m}^3$

Anm.: Ebenfalls richtig zu werten ist der Ansatz, zuerst die Volumina von Stickstoff und Wasserdampf getrennt zu berechnen und dann erst zu addieren. Auch dieser wird mit 1p für den gesamten Rechenweg und 1p für das Endergebnis bewertet. Die korrekten Zwischenergebnisse lauten $V_{\text{N}_2} = 2,8760 \cdot 10^5 \text{ m}^3$ (bzw. $V_{\text{N}_2} = 2,9277 \cdot 10^5 \text{ m}^3$) und $V_{\text{H}_2\text{O}} = 3,8347 \cdot 10^5 \text{ m}^3$ (bzw. $V_{\text{H}_2\text{O}} = 3,9036 \cdot 10^5 \text{ m}^3$). Falsche Zwischenergebnisse sind mit – 0,5p zu werten. Die Gesamtpunktzahl für den Rechenweg soll nicht kleiner als 0 sein.

(2,5p: 0,5p Stoffmenge Produkte, 1p Rechenweg, 1p Ergebnis)

f) *Berechne die Geschwindigkeit, die diese Rakete bei vollständiger Reaktion des Treibstoffs maximal erreichen kann.*

Leermasse der Rakete: $m_{\text{R}} = 5 \text{ t}$

$$v_{\text{max}} = p_{\text{Spez}} \cdot \ln\left(\frac{m_{\text{R}} + m_{\text{T}}}{m_{\text{R}}}\right) = 2865 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot \ln\left(\frac{5 \text{ t} + 45 \text{ t}}{5 \text{ t}}\right) = 6597 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

(1p)

Die Komponente Distickstofftetroxid verdampft bei 21 °C. In der Gasphase steht Distickstofftetroxid gemäß folgender Gleichung mit Stickstoffdioxid im Gleichgewicht:



g) *Gib jeweils an, wie sich die Gleichgewichtslage ändert, wenn man*

- (i) *die Temperatur erhöht*
- (ii) *den Druck verringert*
- (iii) *einen Katalysator hinzugibt*
- (iv) *die Stickstoffdioxidkonzentration erhöht. Nimm dabei an, dass sich das Gasgemisch in einem Behälter befindet, dessen Volumen sich durch die Stickstoffdioxidzugabe nicht ändert.*

- (i) Das Gleichgewicht verschiebt sich nach rechts.
- (ii) Das Gleichgewicht verschiebt sich nach rechts.
- (iii) Es findet keine Verschiebung des Gleichgewichts statt, der Katalysator beschleunigt lediglich die Einstellung des Gleichgewichts.
- (iv) Das Gleichgewicht verschiebt sich nach links.

(2p: 0,5p je Antwort)

Aufgabe 2-03

Kinetik – It's not rocket science! Oder doch?

30 Punkte

Als erfahrener Kinetiker wurdest du beauftragt, an der Vorbereitung einer Weltraummission mitzuarbeiten – eine komplexe Aufgabe, bei der dir dein Wissen aus der chemischen Kinetik in vielen Situationen weiterhelfen kann, auch wenn es auf den ersten Blick oft nicht so scheinen mag.

- a) Begründe jeweils, ob die folgenden Größen in den beschriebenen Situationen besser durch eine Kinetik 0. oder 1. Ordnung beschrieben werden können.
- (i) Der Füllstand des Trinkwassertanks eines Raumschiffs, wenn dieser nur der Versorgung der gleichbleibenden täglichen Bedürfnisse der Besatzung dient.
- (ii) Der Druck im Sauerstofftank eines Raumschiffs, in dem eine Gasreserve unter Druck aufbewahrt wird, der jedoch aus einem ungeeigneten Material konstruiert wurde, sodass durch Diffusion kontinuierlich Gas in den Weltraum verloren geht.

(i) Kinetik 0. Ordnung

Da die Besatzung jeden Tag ungefähr gleich viel Trinkwasser benötigt, ändert sich der Füllstand linear. Insbesondere hängt der Verbrauch nicht vom Füllstand ab.

(ii) Kinetik 1. Ordnung

Je höher der Druck in dem Gastank ist, desto größer ist die Druckdifferenz zum umgebenden Weltall und desto mehr Gas diffundiert durch die Wand des Tanks. Die Änderungsrate des Drucks im Tank hängt also vom Druck selbst ab.

3pt: jeweils 0,5pt korrekte Reaktionsordnung und 1pt sinnvolle Begründung

Deine Hauptaufgabe ist es jedoch, neue, besonders effiziente Treibstoffe für Raketentriebwerke zu erforschen. Dabei bist du auf den vielversprechenden gasförmigen Treibstoff ICHO-42 gestoßen, der mit Sauerstoff heftig reagiert. Um mehr über die Reaktion zu erfahren, lässt du Gasgemische aus ICHO-42 und O_2 in verschiedenen Zusammensetzungen bei sonst gleichen Bedingungen (Gesamtdruck p_0) miteinander reagieren und misst anhand der freigesetzten Energie jeweils die relative Anfangsgeschwindigkeit v_0 der Reaktion:

Mischungsverhältnis (auf Volumen bezogen)	p_{ICHO42}	p_{O_2}	v_0 in relativen Einheiten
25 % ICHO-42 + 75 % O_2	$0,25 \cdot p_0$	$0,75 \cdot p_0$	72,6
50 % ICHO-42 + 50 % O_2	$0,5 \cdot p_0$	$0,5 \cdot p_0$	64,4
75 % ICHO-42 + 25 % O_2	$0,75 \cdot p_0$	$0,25 \cdot p_0$	24,2

- b) Gib anhand der Messwerte die jeweilige ganzzahlige Reaktionsordnung von ICHO-42 und O_2 an.

Reaktionsordnung von ICHO-42: 1

Reaktionsordnung von O_2 : 2

Hinweis zum Lösungsweg: Die Aufgabe kann entweder durch geschicktes Ausprobieren, logische Betrachtungen oder ein Gleichungssystem gelöst werden. Der Lösungsweg wird nicht bewertet.

3pt: jeweils 1,5pt korrekte Reaktionsordnung

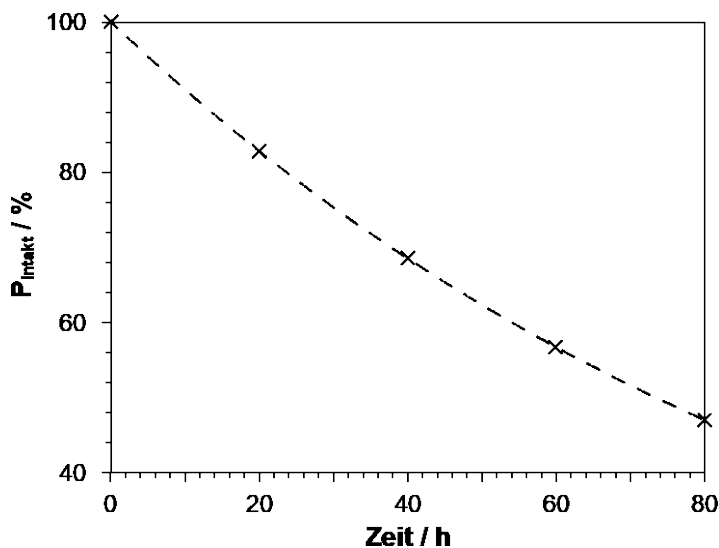
- c) Bei welchem ungefähren Mischungsverhältnis von ICHO-42 und O_2 wird v_0 bei sonst gleichen Bedingungen maximal? Kreuze die richtige Antwort an.

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
17 % ICHO-42 + 83 % O_2	25 % ICHO-42 + 75 % O_2	33 % ICHO-42 + 67 % O_2	67 % ICHO-42 + 33 % O_2	Darüber ist keine eindeutige Aussage möglich.
1pt: 1pt bei richtiger Antwort, 0pt bei falscher oder mehr als 1 Antwort				

- d) In welchem Mischungsverhältnis müssen ICHO-42 und O_2 gemischt werden, damit die Reaktion zwischen den beiden Komponenten stöchiometrisch vollständig ablaufen kann? Kreuze die richtige Antwort an.

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
33 % ICHO-42 + 67 % O_2	50 % ICHO-42 + 50 % O_2	67 % ICHO-42 + 33 % O_2	25 % ICHO-42 + 75 % O_2	Darüber ist keine eindeutige Aussage möglich.
1pt: 1pt bei richtiger Antwort, 0pt bei falscher oder mehr als 1 Antwort				

Nachdem du nun das richtige Mischungsverhältnis erforscht hast, widmest du dich der Lagerung von ICHO-42. Leider musst du dabei feststellen, dass sich ICHO-42 bei Raumtemperatur langsam selbst zersetzt und so an Qualität verliert. Um dies zu untersuchen, lagerst du einige Proben des Treibstoffs unterschiedlich lange bei 25 °C und bestimmst dann jeweils, welcher prozentuale Anteil P_{intakt} von ICHO-42 noch intakt, also nicht zerfallen ist. Die Ergebnisse sind folgend dargestellt.



Zeit / h	$P_{\text{intakt}} / \%$
0	100
20	82,8
40	68,6
60	56,7
80	47,0

Damit ICHO-42 noch eine gute Qualität für Raketentriebwerke besitzt, sollte der zerfallene Anteil nicht mehr als 8 % betragen.

- e) Bestimme graphisch, wie lange der Treibstoff demzufolge bei 25 °C gelagert werden kann, sodass seine Qualität noch gut ist.

Der Wert kann direkt aus dem Diagramm abgelesen werden und beträgt 8,8 h.

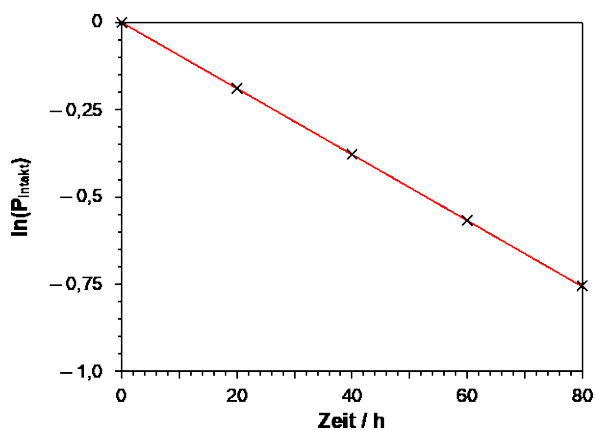
1pt: 1pt bei Ergebnis zwischen 7,8 h und 9,8 h

Die Messdaten legen nahe, dass der Zerfall von ICHO-42 einer Kinetik 1. Ordnung folgt und durch folgendes experimentelles Geschwindigkeitsgesetz beschrieben werden kann:

$$\frac{dp_{\text{ICHO42}}}{dt} = -k_{\text{eff}} \cdot p_{\text{ICHO42}}$$

- f) Weise durch eine geeignete graphische Auftragung der Messdaten nach, dass der Zerfall von ICHO-42 tatsächlich einer Kinetik 1. Ordnung folgt und bestimme anhand deiner Auftragung die Geschwindigkeitskonstante k_{eff} der Zersetzungsreaktion in der Einheit h^{-1} .

Eine Kinetik 1. Ordnung liegt dann vor, wenn die Messwerte bei der Auftragung von $\ln(P_{\text{intakt}})$ gegen t auf einer Geraden liegen. Diese besitzt dann die Steigung $-k_{\text{eff}}$.



Zeit / h	$P_{\text{intakt}} / \%$	$\ln(P_{\text{intakt}})$
0	100	0
20	82,8	-0,189
40	68,6	-0,377
60	56,7	-0,567
80	47,0	-0,755

Aus dem Diagramm kann für die Geradensteigung ein Wert von $-9,44 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ abgelesen werden, die Geschwindigkeitskonstante beträgt damit $9,44 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$.

7pt: 1pt Wahl der richtigen Auftragung ($\ln p$ gegen t)

4pt Diagramm (1pt Achsen und Beschriftung, 2,5p insgesamt für die richtigen Messpunkte (0,5p pro Messpunkt), 0,5p für Regressionsgerade)

2pt Ergebnis zwischen $9,38 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ und $9,50 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ (1pt bei Ergebnis zwischen $9,20 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ und $9,68 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$)

Durch weitere Untersuchungen konntest du herausfinden, dass für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_{eff} das Arrhenius-Gesetz mit dem Parameter $E_A = 86,0 \text{ kJ/mol}$ gilt.

- g) Berechne, um welchen Faktor die maximal mögliche Lagerzeit von ICHO-42 verlängert werden kann, wenn der Treibstoff statt bei 25°C bei 0°C gelagert wird.

Ausschlaggebend für die maximale Lagerzeit t_{max} von ICHO-42 ist, dass höchstens ein bestimmter Anteil der Verbindung (aus e): 8 %) zerfallen sein darf. Zwischen t_{max} und der Geschwindigkeitskonstante k des Zerfalls herrscht nach dem Zeitgesetz für Reaktionen 1. Ordnung ein indirekt proportionaler Zusammenhang: $k \cdot t_{max} = \text{const.}$ Damit folgt:

$$k_{25^\circ\text{C}} \cdot t_{max,25^\circ\text{C}} = k_{0^\circ\text{C}} \cdot t_{max,0^\circ\text{C}}$$

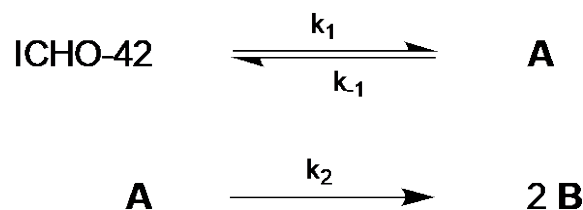
$$\Rightarrow \frac{t_{max,0^\circ\text{C}}}{t_{max,25^\circ\text{C}}} = \frac{k_{25^\circ\text{C}}}{k_{0^\circ\text{C}}} = \frac{A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot 298 \text{ K}}\right)}{A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot 273 \text{ K}}\right)} = \exp\left(\frac{E_A}{R \cdot 273 \text{ K}} - \frac{E_A}{R \cdot 298 \text{ K}}\right)$$

$$\frac{t_{max,0^\circ\text{C}}}{t_{max,25^\circ\text{C}}} = \exp\left(\frac{86000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 273 \text{ K}} - \frac{86000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}}\right) \approx 24,0$$

4pt: 2pt sinnvoller Rechenweg (nur Ansatz vorhanden: 1p)

2pt Ergebnis (auch bei folgerichtigem Ergebnis mit falschem Ansatz)

Trotz der erfolgsversprechenden Aussicht, dass eine Lagerung bei geringeren Temperaturen das Problem der Zersetzung von ICHO-42 bereits lösen könnte, willst du dem Zerfall des Treibstoffs näher auf den Grund gehen. Du vermutest, dass der Mechanismus des Zerfalls wie folgt sein könnte: ICHO-42 isomerisiert langsam zu einer Spezies A, die dann entweder zurück zu ICHO-42 reagiert oder schnell in zwei Äquivalente einer Verbindung B, dem finalen Zerfallsprodukt, zerfällt. Dieser Mechanismus steht in Einklang mit dem experimentellen Geschwindigkeitsgesetz.



- h) Gib Ausdrücke für die Änderungsraten $\frac{dp_{\text{ICHO42}}}{dt}$, $\frac{dp_A}{dt}$ und $\frac{dp_B}{dt}$ in Abhängigkeit von p_{ICHO42} , p_A und p_B sowie den Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_{-1} und k_2 an.

$$\frac{dp_{\text{ICHO42}}}{dt} = -k_1 \cdot p_{\text{ICHO42}} + k_{-1} \cdot p_A$$

$$\frac{dp_A}{dt} = k_1 \cdot p_{\text{ICHO42}} - k_{-1} \cdot p_A - k_2 \cdot p_A$$

$$\frac{dp_B}{dt} = 2k_2 \cdot p_A$$

3pt: 1pt je korrekter Ausdruck

- i) Erläutere kurz, was man unter dem Quasistationaritätsprinzip versteht und begründe, dass dieses sinnvoll auf A angewendet werden kann.

Das Quasistationaritätsprinzip...

ist eine Näherung (0,5pt)

kann angewendet werden auf reaktive Intermediate, die nie in größerer Konzentration vorliegen

(0,5pt)

und besagt, dass sich deren Konzentration / Partialdruck / ... im Verlauf einer Reaktion nicht ändert, also die Änderungsrate gleich null ist (1pt).

Das Quasistationaritätsprinzip kann auf A angewendet werden, da dessen Bildung langsam verläuft und die Spezies schnell zerfällt, also nie in größerer Konzentration vorliegt.

3pt: 2pt Erläuterung (wie oben gezeigt)

1pt Anwendbarkeit auf A

- j) Leite unter Verwendung des Quasistationaritätsprinzips für A das experimentelle Geschwindigkeitsgesetz für den Zerfall von ICHO-42 her und drücke k_{eff} in Abhängigkeit von k_1 , k_{-1} und k_2 aus.

Aufgrund der Quasistationarität gilt:

$$\frac{dp_A}{dt} = k_1 \cdot p_{ICHO42} - k_{-1} \cdot p_A - k_2 \cdot p_A = 0$$

$$\Leftrightarrow p_A = \frac{k_1 \cdot p_{ICHO42}}{k_{-1} + k_2}$$

Für den Zerfall von ICHO-42 gilt damit:

$$\frac{dp_{ICHO42}}{dt} = -k_1 \cdot p_{ICHO42} + k_{-1} \cdot p_A = -k_1 \cdot p_{ICHO42} + k_{-1} \cdot \frac{k_1 \cdot p_{ICHO42}}{k_{-1} + k_2}$$

$$= \left(\frac{k_1 \cdot k_{-1}}{k_{-1} + k_2} - k_1 \right) \cdot p_{ICHO42}$$

Demzufolge ist k_{eff} :

$$k_{eff} = - \left(\frac{k_1 \cdot k_{-1}}{k_{-1} + k_2} - k_1 \right) = k_1 - \frac{k_1 \cdot k_{-1}}{k_{-1} + k_2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$$

4pt: 2pt Herleitung

2pt Ergebnis (auch bei nicht vollständig vereinfachten Ergebnissen)

Aufgabe 2-04**Kunterbunt: Kreuz und quer durchs
Periodensystem****19,5 Punkte**

Vor etwas mehr als 150 Jahren entdeckten Lothar Meyer und Dmitrij Mendeleev unabhängig voneinander, dass sich die 63 damals bekannten chemischen Elemente systematisch anordnen ließen. Aus dieser Systematik konnten sogar Vorhersagen über Eigenschaften noch unbekannter Elemente getroffen werden. Der Vorläufer unseres modernen Periodensystems der Elemente (PSE) war geboren.

- a) *Vervollständige den Lückentext über das PSE. Nutze dazu Zahlen sowie die folgenden Begriffe: Periode(n), Gruppe(n), zu, ab, auf, mehr, weniger, gleich viele, Nukleon(en), Proton(en), Neutron(en).*

Hinweis: Manche Zahlen oder Begriffe müssen mehrfach, andere gar nicht verwendet werden.

Im PSE sind die Elemente **aufsteigend** (0,5 P) nach der Anzahl ihrer **Protonen** (0,5 P) angeordnet. Anhand der Elektronenkonfiguration ergibt sich eine Anordnung aus **18** (0,5 P) **Gruppen** (0,5 P) (Spalten) und **7** (0,5 P) **Perioden** (0,5 P) (Zeilen). Elemente einer **Gruppe** (0,5 P) haben chemisch sehr ähnliche Eigenschaften. Dies liegt daran, dass sie **gleich viele** (0,5 P) Valenzelektronen besitzen.

Aufgrund der Periodizität der Eigenschaften lassen sich folgende Tendenzen im PSE erkennen:

- Der Atomradius nimmt im PSE in der Regel von oben nach unten **zu** und von links nach rechts **ab**. (Nur, wenn beide richtig: 0,5 P)
- Die erste Ionisierungsenergie nimmt im PSE in der Regel von oben nach unten **ab** und von links nach rechts **zu**. (Nur, wenn beide richtig: 0,5 P)
- Die Elektronegativität nimmt im PSE in der Regel von oben nach unten **ab** und von links nach rechts **zu**. (Nur, wenn beide richtig: 0,5 P)

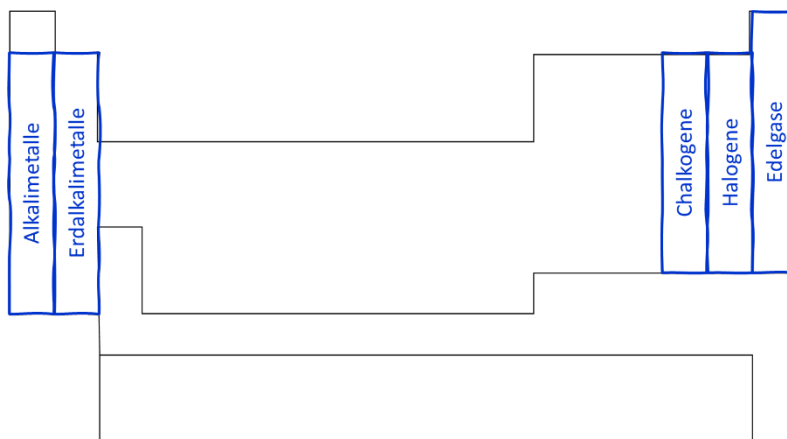
Im modernen PSE sind **mehr** (0,5 P) Metalle als Nichtmetalle zu finden. Unter Standardbedingungen sind genau **zwei** (0,5 P) Elemente flüchtig.

Summe: 6,5 P

b)

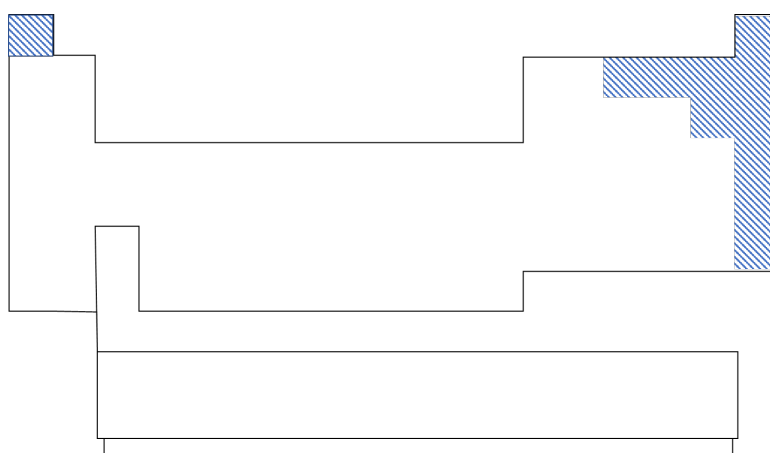
- (i) *Kennzeichne im ersten leeren Periodensystem durch Umkreisen und Beschriften die Gruppen der Alkalimetalle, Chalkogene, Edelgase, Erdalkalimetalle und Halogene. Die jeweiligen Elemente müssen nicht benannt werden.*
- (ii) *Kennzeichne im zweiten leeren Periodensystem durch Schraffieren die unter Standardbedingungen gasförmigen Elemente.*

i.



Alle Gruppen richtig umkreist (Gruppe 1 ohne H!): 1,0 P; bei einem Fehler (falsche oder gar keine Markierung): noch 0,5 P; mehr als ein Fehler: 0 P.

ii.



Gase korrekt markiert: 0,5 P

Summe: 1,5 P

c) Ordne den Alkalimetall-Ionen Lithium, Natrium, Kalium und Caesium die richtigen Flammenfärbungen zu (gelb, karminrot, hellviolett, blauviolett). Mit welchem Hilfsmittel lässt sich die blasser Farbe der Kalium-Flamme gegenüber der dominanten Natrium-Farbe besser erkennen?

Lithium: karminrot (671 nm)

Natrium: gelb (589 nm)

Kalium: hellviolett (768 und 404 nm)

Caesium: blauviolett (458 nm)

Je korrekter Zuordnung (Wellenlängen sind nicht gefordert!): 0,5 P, maximal jedoch nur 1,5 P, da sich die Zuordnung des vierten Elements aus den anderen drei Elementen ergibt.

Hilfsmittel: Kobaltglas 0,5 P

Andere, plausible Hilfsmittel: ebenfalls 0,5 P.

Summe: 2,0 P

d) Nenne genau zwei Elemente, deren Verbindungen eine grüne Flammenfärbung zeigen können.

Barium, Kupfer, Bor (bzw. vor allem Borsäuretrimethylester), Thallium

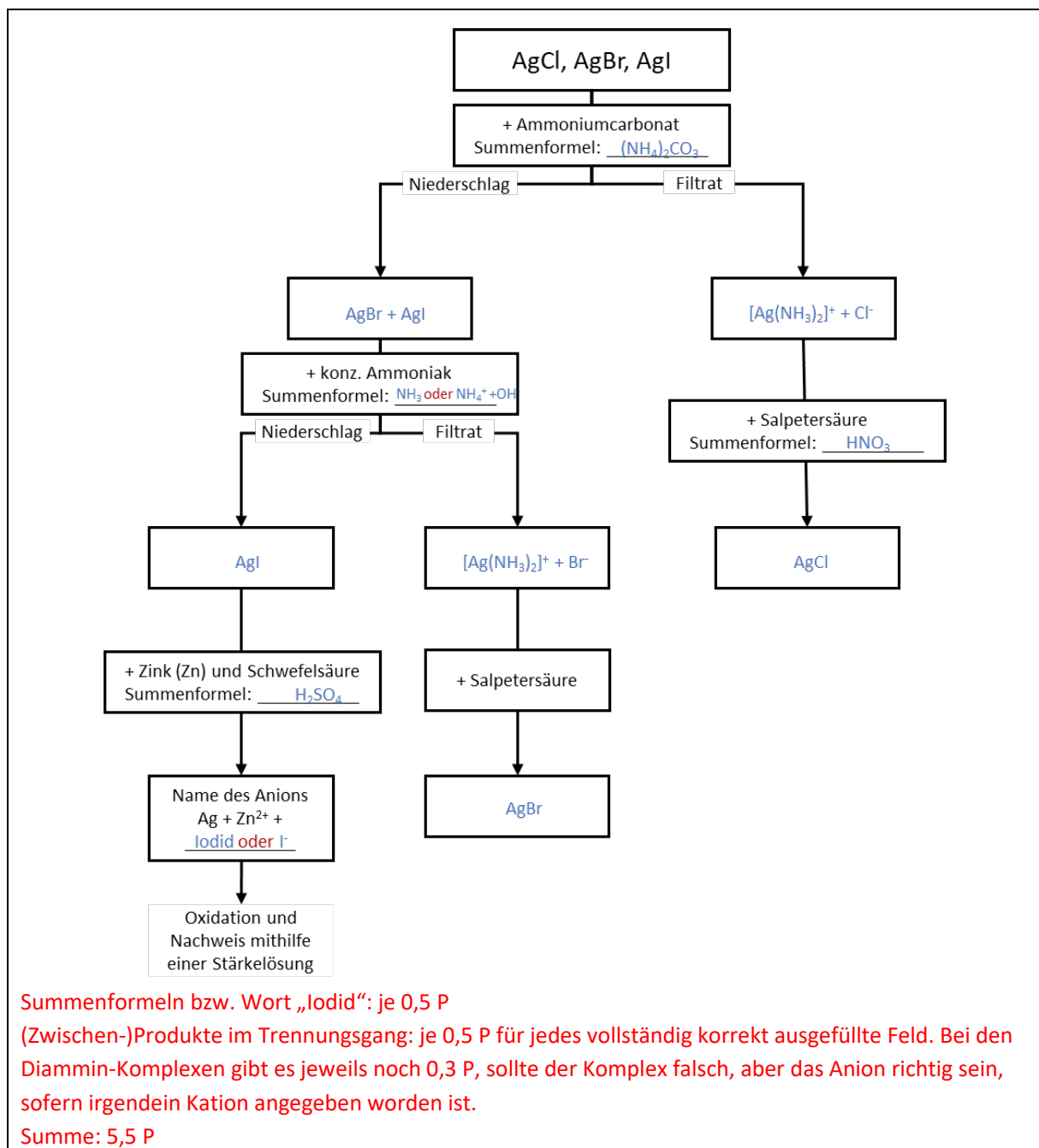
Je 0,5 P. Sollten mehr als zwei Elemente genannt sein, gelten die beiden zuerst geschriebenen, der Rest wird nicht gewertet. Auch Elementsymbole werden als korrekt gewertet.

Summe: 1,0 P

Als Trennungsgang bezeichnet man eine Abfolge von Waschschritten mit verschiedenen Reagenzien, mit denen verschiedene Ionen voneinander separiert und anschließend einzeln nachgewiesen werden können.

Mit Silbernitratlösung versetzt fallen aus salpetersaurer Lösung die Silberhalogenide AgCl, AgBr und AgI aus.

e) Ergänze das folgende Schema des Halogenidtrennungsgangs. Gib in den Kästchen jeweils die Summenformel(n) des/der jeweils erhaltenen Stoff(s)/Stoffe an und ergänze auf den Strichen die Summenformeln der genannten Stoffe.



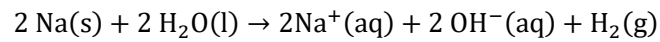
Summenformeln bzw. Wort „Iodid“: je 0,5 P

(Zwischen-)Produkte im Trennungsgang: je 0,5 P für jedes vollständig korrekt ausgefüllte Feld. Bei den Diammin-Komplexen gibt es jeweils noch 0,3 P, sollte der Komplex falsch, aber das Anion richtig sein, sofern irgendein Kation angegeben worden ist.

Summe: 5,5 P

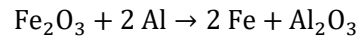
f) Stelle für die folgenden Reaktionen stöchiometrisch ausgeglichene Reaktionsgleichungen auf:

(i) Reaktion von elementarem Natrium mit Wasser.



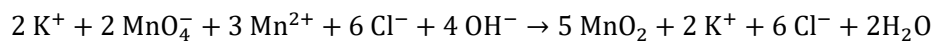
1 P, bei falscher Stöchiometrie 0,5 P

(ii) Thermitreaktion (Reduktion von Eisen(III)-oxid mit Aluminium).



1 P, bei falscher Stöchiometrie 0,5 P

(iii) Komproportionierung (= Synproportionierung) von Kaliumpermanganat mit Mangan(II)chlorid zu Braunstein im basischen Milieu.



1 P, bei falscher Stöchiometrie 0,5 P

Hinweis: Ionenschreibweise für volle Punktzahl nicht gefordert.

Aufgabe 2-05

Cerimetrie

28,5 Punkte

Cer (Ordnungszahl: 58) ist mit Abstand das am häufigsten auftretende Lanthanoid. In der untenstehenden Abbildung ist die relative Häufigkeit der Lanthanoide normiert auf die Häufigkeit von Yttrium gezeigt.

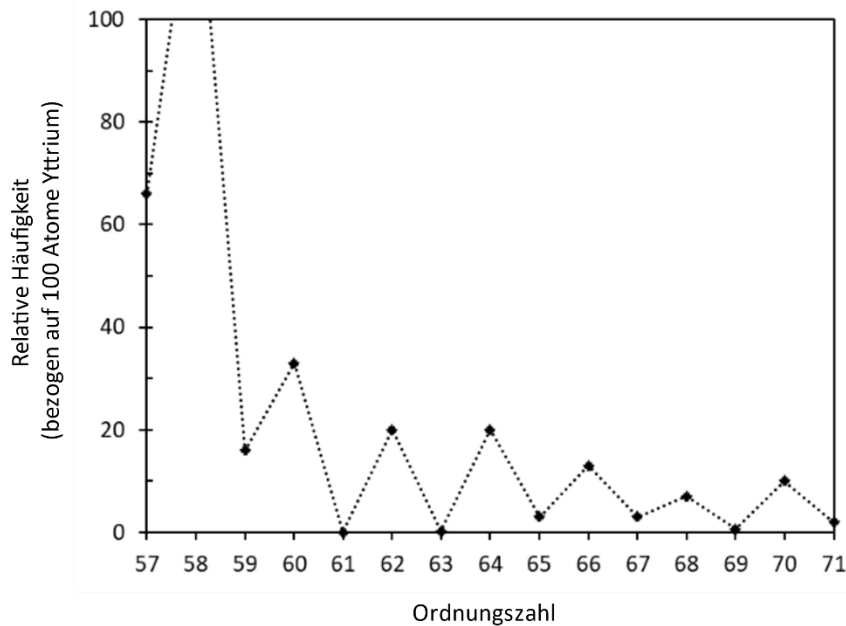


Abbildung 1: Relative Häufigkeit der Lanthanoide in der Erdkruste. Die gepunktete Linie dient nur der Blickführung. (nach: A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 103. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin 2007, S. 2291)

- a) Beschreibe in maximal zwei Sätzen, was die Harkins'sche Regel über relative Elementhäufigkeiten im Universum aussagt.

Elemente mit gerader Ordnungszahl n sind im Universum häufiger zu finden als die jeweiligen benachbarten Elemente mit ungerader Ordnungszahl $n \pm 1$.

1,0 Punkte

Weltweit werden jährlich rund 10 000 Tonnen des sogenannten Cer-Mischmetalls in der Metallurgie eingesetzt. Cer-Mischmetall ist eine Legierung, die zu etwa 50 % aus Cer, 25 % aus Lanthan, 15 % aus Neodym sowie zu ca. 10 % aus anderen Lanthanoiden besteht (Massenanteile).

- b) Berechne das Stoffmengenverhältnis von Cer : Lanthan : Neodym in der Legierung.

$$\text{Cer: } n = \frac{m}{M} = \frac{5 \cdot 10^9 \text{ g}}{140,12 \text{ g mol}^{-1}} = 3,6 \cdot 10^7 \text{ mol (0,5 P)}$$

$$\text{Lanthan: } n = \frac{m}{M} = \frac{2,5 \cdot 10^9 \text{ g}}{138,91 \text{ g mol}^{-1}} = 1,8 \cdot 10^7 \text{ mol (0,5 P)}$$

$$\text{Neodym: } n = \frac{m}{M} = \frac{1,5 \cdot 10^9 \text{ g}}{144,24 \text{ g mol}^{-1}} = 1,0 \cdot 10^7 \text{ mol (0,5 P)}$$

Das Stoffmengenverhältnis Ce : La : Nd beträgt etwa 4 : 2 : 1 oder 18 : 9 : 5 (0,5 P)

Gesamt: 2,0 Punkte

Die bevorzugte Oxidationsstufe der Lanthanoide ist +3. Lanthan, Gadolinium und Lutetium-Kationen sind sogar ausschließlich in der Oxidationsstufe +3 stabil.

- c) *Begründe die hohe Stabilität der dreiwertigen Kationen dieser Elemente, indem du für alle drei Elemente jeweils die Elektronenkonfiguration für das Element und das entsprechende Ion angibst.*

La⁰: [Xe] 5d1 6s2 (1,0 P) La³⁺: [Xe] (0,5 P)

Gd⁰: [Xe] 4f7 5d1 6s2 (1,0 P) Gd³⁺: [Xe] 4f7 (0,5 P)

Lu⁰: [Xe] 4f14 5d1 6s2 (0,5 P) Lu³⁺: [Xe] 4f14 (0,5 P)

Korrekte Konfigurationen ohne Kurzschreibweise geben auch volle Punktzahl.

Die Oxidationsstufe 3 ist für La, Gd und Lu besonders günstig, da die 4f-Schale nach Abgabe des 5d- und der 6s-Elektronen unbesetzt, halb besetzt bzw. vollständig besetzt ist. (1,0 P)

in Summe also max. 5,0 Punkte.

Es gibt einige Lanthanoide, die auch in den Oxidationsstufen +2 und +4 stabil sind.

- d) *Begründe mithilfe von Elektronenkonfigurationen, welches der Kationen der folgenden Reihen (i. und ii.) am stabilsten ist:*

i) Ce²⁺, Sm²⁺, Gd²⁺, Er²⁺ und Eu²⁺

ii) Ce⁴⁺, Sm⁴⁺, Gd⁴⁺, Er⁴⁺ und Eu⁴⁺

i.) Eu²⁺: [Xe] 4f7, halb besetzte 4f-Schale (durch Abgabe der zwei 6s-Elektronen)

ii.) Ce⁴⁺: [Xe], unbesetzte 4f-Schale (durch Abgabe der zwei 6s-Elektronen und weiteren zwei 4f-Elektronen)

1,5 Punkte für die Wahl des korrekten Ions mit korrekter Begründung - in Summe also max. 3,0 Punkte:

- Wahl Eu²⁺/ bzw. Ce⁴⁺ 0,5p

-Elektronenkonf. 0,5p

-halb/vollbesetzt 0,5p

Die Lanthanoide sind aufgrund ihrer Valenzelektronenkonfigurationen chemisch einander sehr ähnlich. Trennen lassen sie sich aber über fraktionierte Fällung mit Basen wie Ammoniak.

- e) *Gib an, ob bei der Zugabe einer Base zuerst schwere Lanthanoide (wie Ytterbium oder Lutetium) oder leichte Lanthanoide (wie Lanthan oder Cer) ausfallen. Begründe deine Zuordnung mithilfe des HSAB-Prinzips. Gib auch die allgemeine Summenformel des Niederschlags an.*

Zuerst fallen die schweren Lanthanoide aus. (1,0 P)

Sie haben einen kleineren Ionenradius und bilden mit dem (nach HSAB hartem) OH⁻ schwerer lösliche Hydroxide. (1,0 P)

Fällung als Ln(OH)₃ (1,0 P)

in Summe also max. 3,0 Punkte. Eine Argumentation über die Hydratationsenthalpie (würde für das frühere Ausfallen der leichten Lanthanoide sprechen) ist nicht korrekt, da der Effekt der Gitterenergien (also nach HSAB) überwiegt.

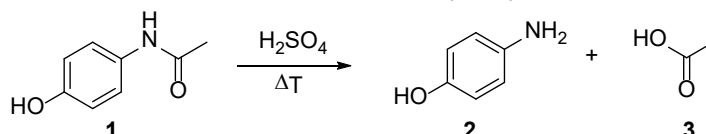
Die Cerimetrie ist ein chemisches Analyseverfahren, bei dem ausgenutzt wird, dass sich Ce⁴⁺ leicht zu Ce³⁺ reduzieren lässt (E₀ = +1,71 V). Da der Farbumschlag von gelb nach farblos schwer zu erkennen ist, wird häufig als Redoxindikator Ferroin (E₀ = +1,06 V, Farbumschlag von rot nach blau) eingesetzt.

- f) Nenne drei Kriterien, die bei der Auswahl eines geeigneten Redoxindikators grundsätzlich zu beachten sind.

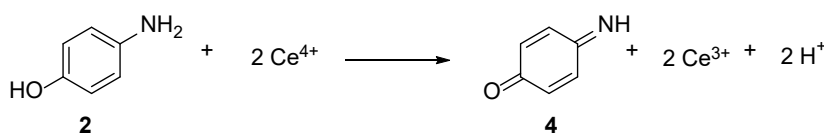
Bei der zu beobachtenden Reaktion sichtbarer Farbumschlag (1,0 P)
 Umschlagpunkt nahe des Potentials am Äquivalenzpunkt der zu beobachtenden Reaktion (1,0 P)
 Keine Beeinflussung der zu beobachtenden Reaktion (1,0 P)

In Summe also max. 3,0 Punkte

Die quantitative Bestimmung von Paracetamol erfolgt mittels Cerimetrie. Paracetamol ($C_8H_9NO_2$, **1**) wird mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und dabei zu **2** und **3** hydrolysiert.



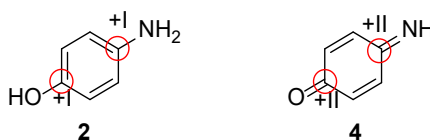
Nach Zugabe von Ferroinlösung und verdünnter Salzsäure wird mit Cer(IV)-sulfatlösung titriert, dabei wird **2** zu **4** oxidiert.



- g) Benenne die Verbindungen **2**, **3** und **4**.

<p>2 4-Aminophenol p-Aminophenol 4-Hydroxyanilin etc. 1,0 Punkte für einen korrekten systematischen oder Trivialnamen</p>	<p>3 Essigsäure Ethansäure Methancarbonsäure etc. 0,5 Punkte für einen korrekten systematischen oder Trivialnamen</p>	<p>4 Parachinonimin p-Chinonimin p-Benzochinonimin 1,4-Benzochinonimin 4-Imino-2,5-cyclohexadien-1-on etc. 1,0 Punkte für einen korrekten systematischen oder Trivialnamen</p>
---	---	--

- h) Bestimme, welches Atom / welche Atome bei der Umsetzung von Verbindung **2** zu Verbindung **4** oxidiert werden. Nimm deine Kennzeichnung vor, indem du die sich ändernden Oxidationszahlen in Verbindung **2** und **4** beschriftest.



Jeweils 0,5 Punkte für die Auswahl der richtigen Atome (sowohl C-1 als auch C-4) sowie je 1,0 Punkte für die korrekten Oxidationszahlen an diesen Kohlenstoffatomen in sowohl Verbindung **2** als auch **4**. Sollte nur eines der beiden Kohlenstoffatome gewählt, aber die Oxidationszahlen korrekt sein, werden dementsprechend 1,0 Punkte vergeben. In Summe also max. 3,0 Punkte

Der Wirkstoffgehalt einer Tablette mit Paracetamol soll überprüft werden. Dazu wird eine Tablette mit 50,0 mL verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, wobei sich das gesamte Paracetamol löst. Anschließend wird die Lösung abgekühlt und auf 100 mL aufgefüllt. Von der Lösung werden 20,0 mL in einen Erlenmeyerkolben überführt, mit 2 Tropfen Ferroin versetzt und mit 0,100 mol L^{-1} $Ce(SO_4)_2$ -Lösung bis zum Farbumschlag titriert. Es werden 13,3 mL der $Ce(SO_4)_2$ -Lösung verbraucht.

i) Berechne den Paracetamolgehalt der Tablette in mg.

Verbrauch:

$$n(\text{Ce}^{4+}) = c(\text{Ce}^{4+}) \cdot V(\text{Ce}^{4+}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,0133 \text{ L} = 1,33 \text{ mmol}$$

Das Umsetzungsverhältnis beträgt 2 Ce^{4+} : 1 Paracetamol.

$$n(\text{Paracetamol}) = \frac{n(\text{Ce}^{4+})}{2} = 0,665 \text{ mmol}$$

$$M(\text{Paracetamol}) = 151,16 \text{ g mol}^{-1}$$

$$0,665 \text{ mmol} \cdot 151,16 \text{ g mol}^{-1} = 100,52 \text{ mg}$$

Es wurde 1/5 der Lösung einer Tablette verwendet. -> Gehalt der Tablette: $5 \cdot 100,52 \text{ mg} = 502,6 \text{ mg}$

Die Tablette enthält 503 mg Paracetamol.

$n(\text{Ce}^{4+})$: 1,0 Punkte

Umsetzungsverhältnis: 1,0 Punkte

$n(\text{Paracetamol})$: 1,0 Punkte

$M(\text{Paracetamol})$: 1,0 Punkte

$m(\text{Paracetamol})$ in der Probe: 1,0 Punkte

$m(\text{Paracetamol})$ in der Tablette: 1,0 Punkte

Folgerichtigkeit ist zu berücksichtigen. Wenn das Endergebnis richtig ist und der Rechenweg ebenfalls, sind auf jeden Fall volle Punkte zu vergeben. Die hier aufgeführte Aufteilung nach Teilpunkten gilt für den Fall, dass das Endergebnis nicht korrekt ist.

in Summe also max. 6,0 Punkte

Aufgabe 2-06

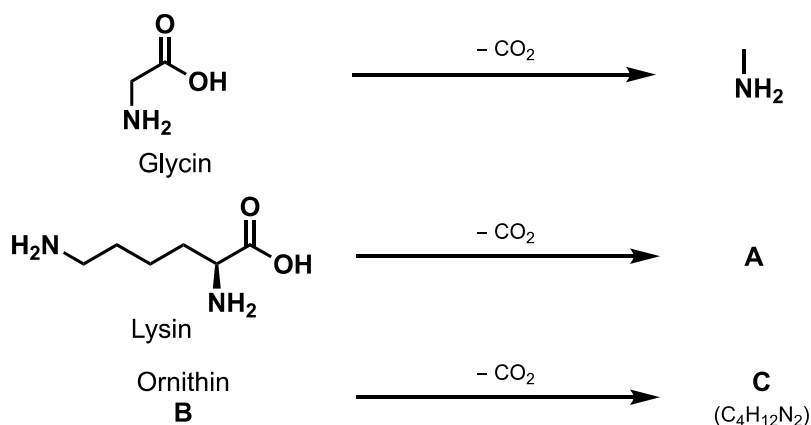
„Meine Fische stinken nicht!“

15 Punkte

Der häufig unangenehm empfundene Geruch von Fischen kann auf Amine zurückgeführt werden. Diese organischen Stickstoffverbindungen können allgemein in primäre (ein Kohlenstoffsubstituent am Stickstoff), sekundäre (zwei Kohlenstoffsubstituenten) und tertiäre Amine (drei Kohlenstoffsubstituenten) unterteilt werden. Aber zurück zum stinkenden Fisch: Hier entstehen solche Amine durch Verwesung von organischem Material. Ein wichtiger Prozess ist die mikrobielle Zersetzung von Proteinen, wobei aus den α -Aminosäuren durch Decarboxylierung die entsprechenden Amine gebildet werden. Ein Beispiel hierfür ist die Zersetzung von Glycin, bei der das übelriechende Aminomethan gebildet wird.



Weitere unangenehm riechende Amine sind Cadaverin **A** und Putrescein **C**, die durch Decarboxylierung aus den α -Aminosäuren Lysin und Ornithin (**B**) gebildet werden.



a) Zeichne die Strukturformeln von Cadaverin (**A**), Ornithin (**B**) und Putrescein (**C**).

Hinweis: Die Struktur von **C** weist keine Methylgruppen auf.

<p>A (1 P.)</p> $\text{H}_2\text{N} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{NH}_2$	<p>B (1 P.)</p> $\text{H}_2\text{N} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
<p>C (1 P.)</p> $\text{H}_2\text{N} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{NH}_2$	<p>Korrekte von der Struktur von C abgeleitete Alternativen für B: 0.5 P. Falsche Stereochemie bei B: 0.5 P. Gesamt max. 3P</p>

- b) Bestimme die absolute Stereochemie des gezeigten Enantiomers von Lysin entsprechend der CIP-Konvention.

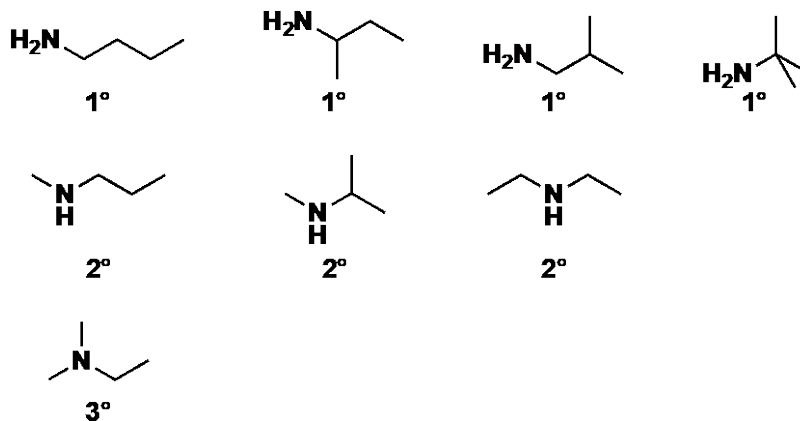
(S) (0.5 Punkte)

- c) Kreuze an, welcher pH-Wert beim Lösen von Lysin in Wasser zu erwarten ist.

pH-Wert	1,4	3,6	5,4	7,0	9,7
0.5 P	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

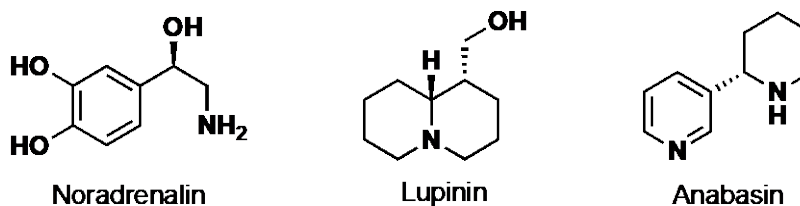
Die Stoffklasse der Amine umfasst eine sehr große Diversität verschiedener Strukturen.

- d) Zeichne alle Konstitutionsisomere der Summenformel $C_4H_{11}N$. Kennzeichne die Amine als primär (1°), sekundär (2°) und tertiär (3°).



(0.25 Punkte pro Struktur, 1 Punkt für die korrekte Zuordnung aller $1^\circ/2^\circ/3^\circ$ Amine, -0.5 Punkte pro falscher Struktur oder bei Duplikaten) Insgesamt 3P

Amine besitzen – über ihre dominanten Gerüche hinaus – vielfältige Funktionen in der Natur. Drei Beispiele bioaktiver Amin-Naturstoffe sind die Verbindungen Noradrenalin, Lupinin und Anabasin.



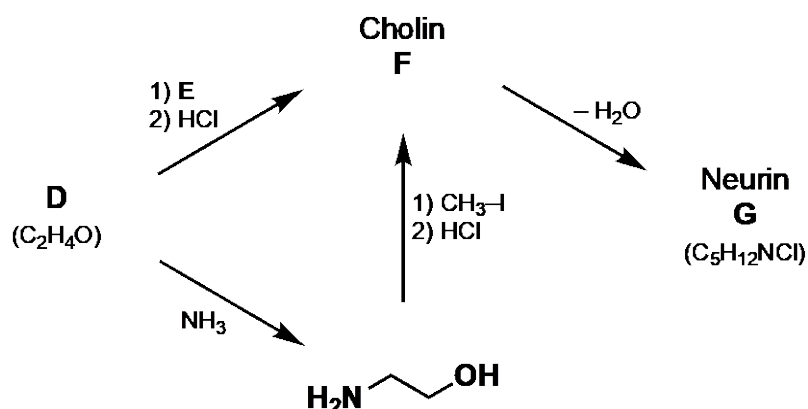
- e) Kreuze an, welche Aussagen über die Basizität der gezeigten Verbindungen korrekt sind.

<input type="checkbox"/>	Noradrenalin ist die basischste Verbindung dieser Reihe, da das freie Elektronenpaar am Stickstoff durch den +M-Effekt des Aromaten aktiviert wird.
<input checked="" type="checkbox"/>	Lupinin ist besonders basisch, da die Elektronendichte am Stickstoff durch drei Alkylsubstituenten (+I-Effekt) erhöht wird. 1Punkt
<input type="checkbox"/>	Alle gezeigten Verbindungen sind aufgrund der am Stickstoffatom gebunden Kohlenstoffreste weniger basisch als Ammoniak.
<input type="checkbox"/>	Anabasin ist nicht basisch, da es ein N–H-Proton aufweist und somit als Säure reagiert.



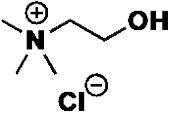
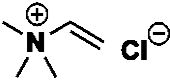
f) Kreuze an, ob die getätigten Aussagen über Amine wahr oder falsch sind. (0.5 Punkte pro Antwort)

	wahr	falsch
Amide (wie das gezeigte Acetamid) sind aufgrund der freien Elektronenpaare am Sauerstoff wesentlich basischer als Amine.	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Amine, die in organischen Lösungsmitteln gelöst sind, können durch Extraktion mit einer sauren wässrigen Lösung in die wässrige Phase überführt werden.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Während Methanol eine Flüssigkeit ist, ist das entsprechende Aminomethan gasförmig. Dies ist auf die schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen im Amin, verglichen mit dem Alkohol, zurückzuführen.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Aufgrund der geringeren Elektronegativität des Stickstoffs sind Amine deutlich nukleophiler als Alkohole.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Bei der Reaktion eines sekundärenamins wie Anabasin mit einem Halogenalkan wird in einer nucleophilen Substitutionsreaktion selektiv ein entsprechendes tertiäres Amin gebildet.	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Bei der Reaktion von primären Aminen mit Ketonen werden in einer Kondensationsreaktion Imine gebildet, während bei der entsprechenden Reaktion mit Aldehyden Nitrile entstehen.	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

Im menschlichen Körper spielt die Verbindung Cholin (F) sowohl als Neurotransmitter als auch als im Rahmen verschiedener Stoffwechselprozesse eine bedeutende Rolle. Im Labormaßstab kann Cholin ausgehend von 2-Aminoethanol und Iodmethan hergestellt werden. Eine alternative Syntheseroute geht direkt von der gasförmigen Verbindung D aus, die in großtechnischem Maßstab hergestellt wird. Bei der Verwesung von Lebewesen kann Cholin zum Naturstoff Neurin (G) umgesetzt werden.



g) Zeichne die Strukturen der Verbindungen **D**, **E**, **F** und **G**. (4 Punkte)

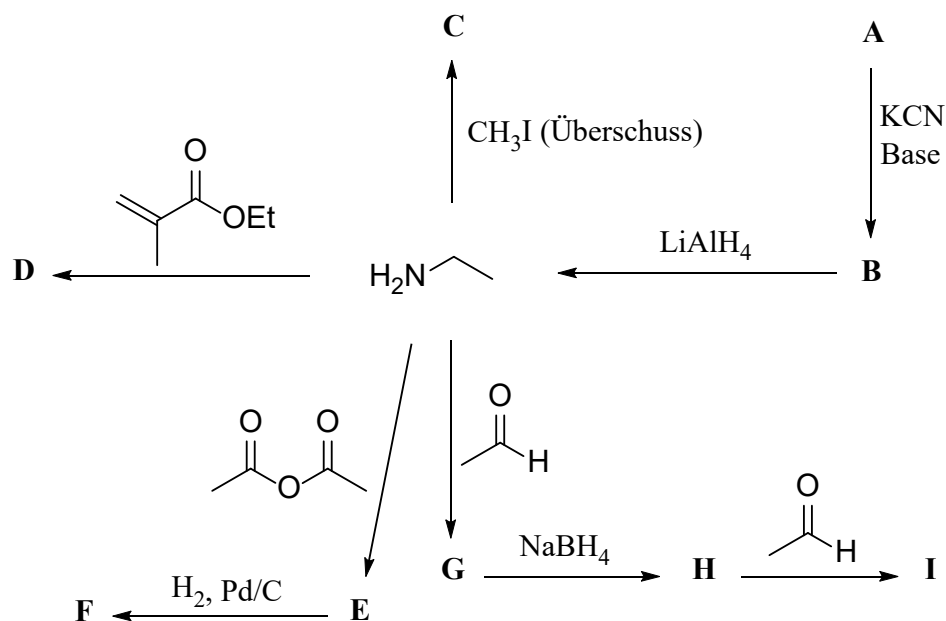
D (1 P.) 	E (1 P.) 
F (1 P.) 	G (1 P.) 

Aufgabe 2-07

Amine – wichtige Bestandteile von Synthesen

30 Punkte

Amine haben in der synthetischen Chemie eine große Bedeutung. Eine kleine Auswahl an Reaktionen ist hier dargestellt:



Hinweise: A enthält Brom. F hat eine molare Masse von 73 g/mol. Et = Ethyl.

a) Gib für die Stoffe A bis I die Strukturformeln an. (6,75 P.)

Tipp: Es ist sinnvoll, verkürzte Strukturformeln oder Skelettformeln zu verwenden.

A CH_3Br	B CH_3CN	C <i>Auch ohne das Iodid-Ion korrekt.</i>
D 	E 	F
G 	H 	I

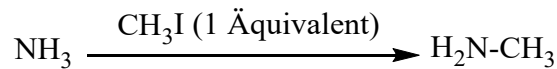
Je Struktur 0,75 P.

Als Strukturformeln werden alle Formeln gewertet, aus denen eindeutig die Struktur des Stoffes hervorgeht.

b) Kreuze an, welcher Reaktionsmechanismus bei der Bildung von **C** vorliegt. (0,5 P.)

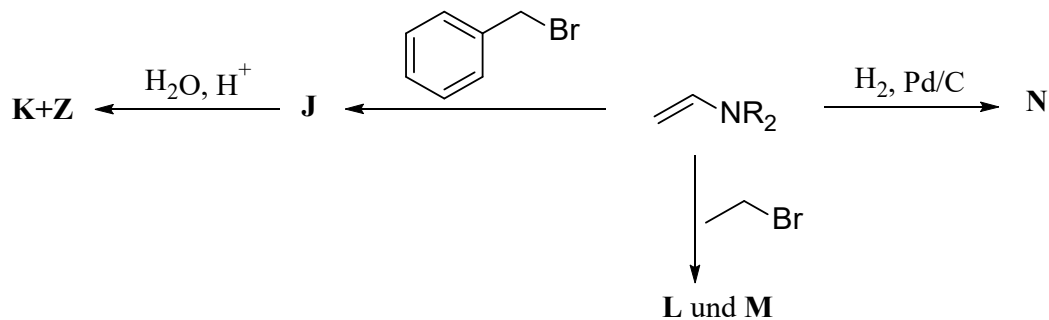
S _N 1	S _N 2	E1	E2	S _N Ar
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

c) Begründe, warum folgende Reaktion nicht zur effizienten Synthese von Methylamin geeignet ist.



Das Produkt Methylamin ist genau wie das Edukt Ammoniak ein Nucleophil (0,5 P.) (sogar ein besseres durch den +I-Effekt). Daher reagiert ein Teil des Methylamins mit Iodmethan weiter zu Dimethylamin, woraus teilweise nach erneuter Substitution Trimethylamin und sogar das Tetramethylammonium-Ion entstehen. Es entsteht ein hoher Anteil an Nebenprodukten, wodurch die Reaktion ineffizient wird. (0,5 P.) Gesamt 1P

Die aus den Aminen herstellbaren Enamine sind eine interessante Stoffklasse, da sie an zwei Stellen nucleophile Substitutionen eingehen können. Wenn nur eine der beiden Stellen reagiert, wird die Reaktion selektiv genannt. Ausgewählte Reaktionen der Enamine sind folgend dargestellt:



Hinweise:

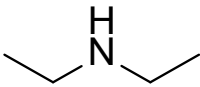
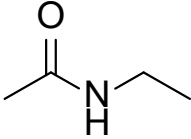
- Die Reste R sind an den Reaktionen nicht beteiligt.
- J entsteht in einer selektiven Reaktion.
- Die Summenformel von **K** ist C₉H₁₀O.
- Die Reaktion mit Bromethan ist nicht selektiv und es entstehen beide möglichen Produkte. **L** ist ein Salz, **M** ist nicht ionisch.

d) Gib die Strukturformeln von **J** bis **N** sowie **Z** an. (je Struktur 0,75P; Gesamt 4,5 P.)

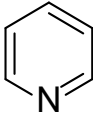
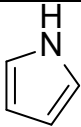
<p>J</p> <p>Das Z-Isomer wird mit 0,5 P. bewertet.</p>	<p>K</p>	<p>L</p> <p>Auch ohne Bromid korrekt.</p>
<p>M</p> <p>Das Z-Isomer wird mit 0,5 P. bewertet.</p>	<p>N</p>	<p>Z</p> <p>R₂NH</p>

Die Reaktivität verschiedener stickstoffhaltiger funktioneller Gruppen hängt entscheidend von der molekularen Struktur ab.

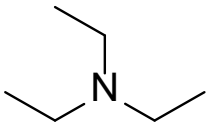
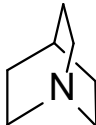
e) Kreuze an und begründe kurz, welche Verbindung nucleophiler ist. (1,5 P.)

	
X (0,5 P.)	<input type="checkbox"/>
<p>Das Amin ist nucleophiler, da es ein nichtkonjugiertes freies Elektronenpaar hat. (0,5 P.) Hingegen beim Amid ist das Elektronenpaar mit der Carbonylgruppe konjugiert und daher die Elektronendichte weniger stark am N lokalisiert. (0,5 P.)</p> <p>Die chemische Bezeichnung der beiden zu vergleichenden Strukturen wird in dieser und allen folgenden Aufgabenteilen nicht erwartet.</p>	

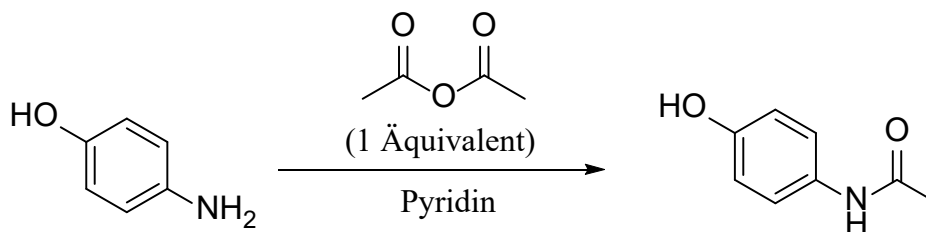
f) Kreuze an und begründe kurz, welche Verbindung basischer ist. (1,5 P.)

	
X (0,5 P.)	<input type="checkbox"/>
<p>Pyridin ist basischer, da dort im Gegensatz zum Pyrrol das freie Elektronenpaar nicht im aromatischen System ist (0,5 P.) und somit die Protonierung ohne Aufhebung der Aromatizität möglich ist. (0,5 P.)</p>	

g) Kreuze an und begründe kurz, welches Amin bei einer Substitutionsreaktion reaktiver ist. (1,5 P.)

	
<input type="checkbox"/>	X (0,5 P.)
<p>Durch die cyclische Form ist das freie Elektronenpaar am N beim Chinuclidin nicht so stark sterisch gehindert wie bei der offenkettigen Form des Triethylamins und daher ist das Chinuclidin bei Substitutionen reaktiver. (1 P.)</p> <p>Auch andere chemisch sinnvolle Begründungen werden bepunktet.</p>	

Wenn mehrere funktionelle Gruppen vorhanden sind, stellt sich die Frage nach der Chemoselektivität, d.h. welche funktionelle Gruppe bevorzugt reagiert.



Hinweis: Pyridin fungiert in dieser Reaktion nur als Base.

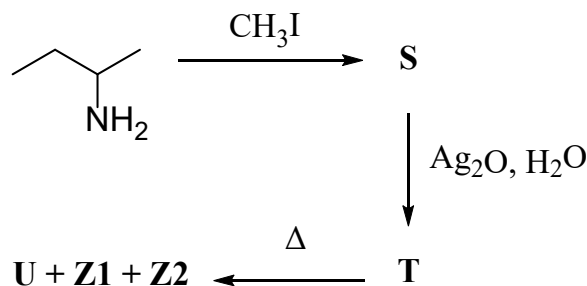
h) Gib den Namen der gebildeten funktionellen Gruppe an. (0,5 P.)

Amid-Gruppe

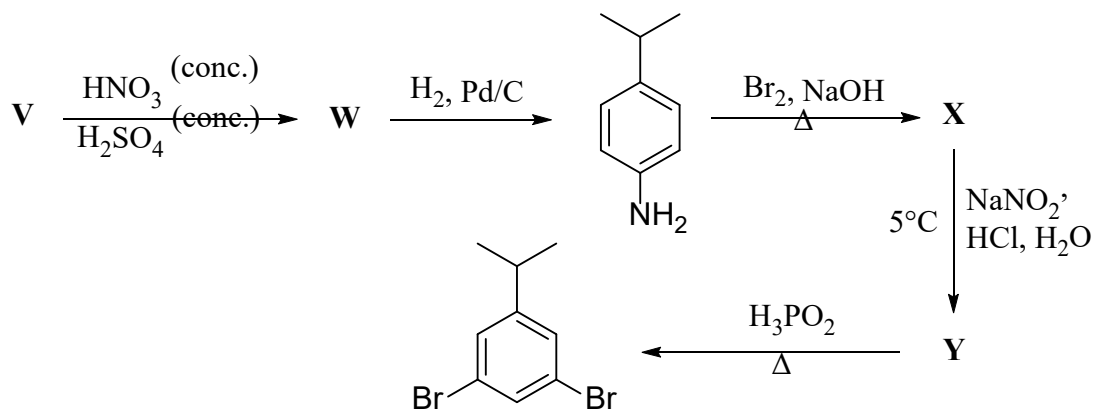
i) Kreuze den Grund für die Chemoselektivität an. (0,75 P.)

<input type="checkbox"/>	Die Base deprotoniert die Hydroxylgruppe und die entstehende Alkoholat-Gruppe kann aufgrund der Ladung keine Substitutionsreaktion eingehen.
<input checked="" type="checkbox"/>	Amine sind nucleophiler als Alkohole und reagieren daher zuerst.
<input type="checkbox"/>	Im Reaktionsverlauf bildet sich zuerst der Ester durch Substitution an der Hydroxylgruppe, dieser ist aber instabil und lagert sich sofort zu dem Produkt um.
<input type="checkbox"/>	Die Aromatizität des Edukts kann nur bei einer Reaktion an der Aminogruppe, nicht aber bei einer Reaktion an der Hydroxylgruppe, regeneriert werden, wodurch das aromatische Produkt als stabileres Produkt entsteht.

Die Chemie von Aminen ist noch deutlich vielseitiger. Zwei Beispiele sind nachfolgend gezeigt.

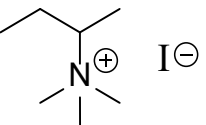
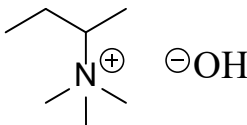
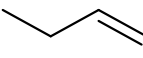

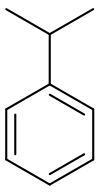
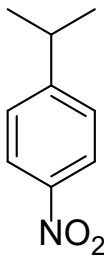
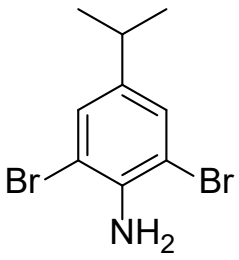
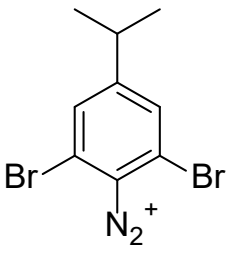


Hinweis: Die Summenformel von **T** ist $C_7H_{19}NO$. Bei der Bildung von **U** entstehen **Z1** und **Z2** als stöchiometrische Nebenprodukte.



Hinweis: **V** ist ein reiner Kohlenwasserstoff.

j) Gib die Strukturformeln der Stoffe **S** bis **U**, **Z1**, **Z2** sowie **V** bis **Y** an. (je Struktur 0,75P; Ges. 6,75 P.)

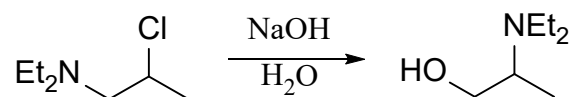
S 	T 	U 	
Z1 	Z2 H_2O	Die Reihenfolge von U , Z1 und Z2 ist egal	
V 	W 	X 	Y 

Die Bromierung des 4-Isopropylanilin zu Verbindung **X** wird im Basischen durchgeführt, da die Aminogruppe statt ortho-dirigierend im Sauren auch meta-dirigierend sein kann.

k) Begründe kurz, warum Aminogruppen im Sauren meta-dirigierend werden. (0,75 P.)

Die Aminogruppe wird protoniert, wodurch sie keinen +M-Effekt mehr hat (0,5 P.). Es verbleibt ein (durch die Protonierung starker) -I-Effekt, der eine Metadirigierung bewirkt (0,25 P.).

Eine weitere spannende Reaktion ist folgende:



l) Formuliere den Reaktionsmechanismus der Reaktion. (4 P.)

