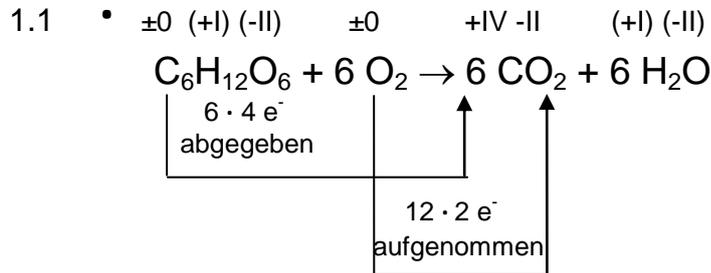
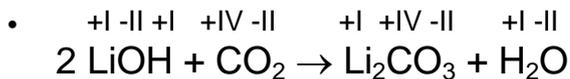


**Aufgabe I:**

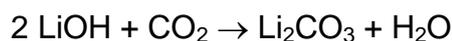
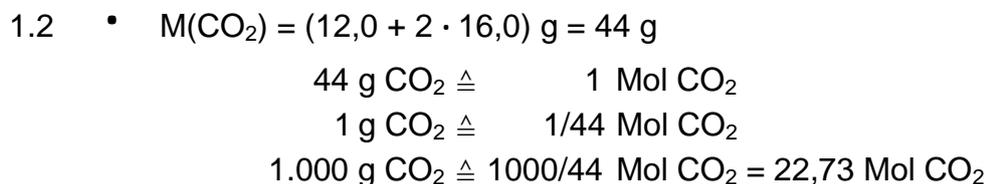


Es finden 24 Elektronenübergänge statt, wodurch die Oxidationszahl der Kohlenstoffatome in der Glucose von  $\pm 0$  auf +IV steigt und die der Sauerstoffatome in  $\text{O}_2$  von  $\pm 0$  auf -II sinkt. Es handelt sich also um eine Redoxreaktion (Reduktion = Aufnahme von Elektronen, Oxidation = Abgabe von Elektronen).



Vor wie nach der Reaktion hat in allen Verbindungen Sauerstoff die Oxidationszahl -II, Lithium +I, Wasserstoff +I und Kohlenstoff +IV. Es finden also keine Elektronenübergänge statt, somit handelt es sich bei dieser Reaktion um keine Redoxreaktion.

5 VP



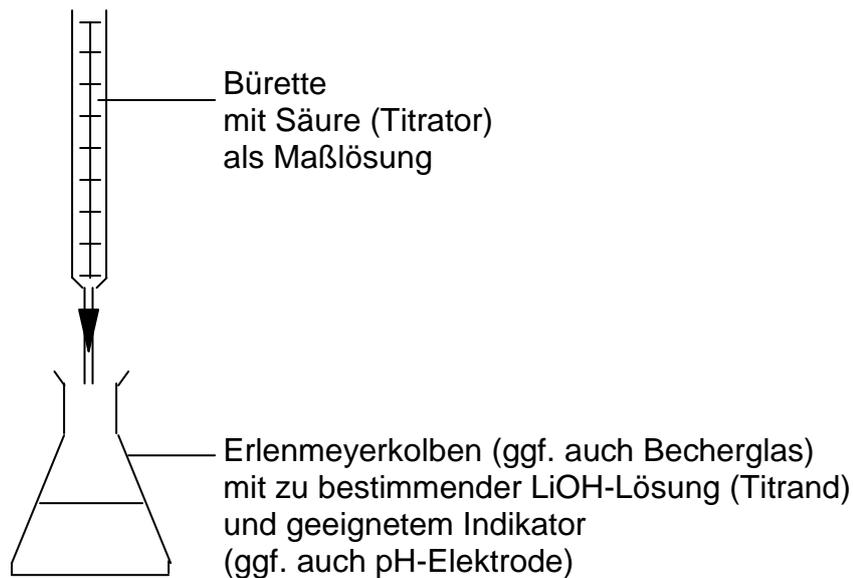
Für 1 Mol  $\text{CO}_2$  werden 2 Mol LiOH benötigt,

für 22,73 Mol  $\text{CO}_2$   $2 \cdot 22,73 \text{ Mol LiOH} = 45,45 \text{ Mol LiOH}$

$M(\text{LiOH}) = (6,9 + 16,0 + 1,0) \text{ g} = 23,9 \text{ g}$

$45,45 \text{ Mol LiOH} \triangleq 45,45 \cdot 23,9 \text{ g LiOH} = 1.086,4 \text{ g LiOH}$

Um 1 kg  $\text{CO}_2$  aus der Atemluft des Astronauten zu entfernen, werden 1.086,4 g LiOH benötigt.

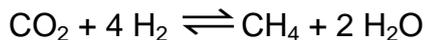


(ggf. auch mit Magnetrührer)

Titrierstand

4 VP

1.2 • SABATIER-Prozess



*Berechnung der Standardreaktionsenthalpie:*

$$\Delta_r H^0 = \sum \Delta_f H^0(\text{Produkte}) - \sum \Delta_f H^0(\text{Edukte})$$

$$\Delta_f H^0(\text{CH}_4) = -74 \text{ kJ}$$

$$\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_g) = -242 \text{ kJ}$$

$$\Delta_f H^0(\text{CO}_2) = -394 \text{ kJ}$$

$$\Delta_f H^0(\text{H}_2) = 0 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0 &= [\Delta_f H^0(\text{CH}_4) + 2 \cdot \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta_f H^0(\text{CO}_2) + 4 \cdot \Delta_f H^0(\text{H}_2)] \\ &= [-74 + 2 \cdot (-242) - (-394) + 0] \text{ kJ} \\ &= -164 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Die Standardreaktionsenthalpie für den SABATIER-Prozess beträgt -164 kJ.

*Berechnung der Standardreaktionsentropie:*

$$\Delta S^0 = \sum S^0(\text{Produkte}) - \sum S^0(\text{Edukte})$$

$$S^0(\text{CH}_4) = 186 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S^0(\text{H}_2\text{O}_g) = 189 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S^0(\text{CO}_2) = 214 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S^0(\text{H}_2) = 131 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= [S^0(\text{CH}_4) + 2 \cdot S^0(\text{H}_2\text{O})] - [S^0(\text{CO}_2) + 4 \cdot S^0(\text{H}_2)] \\ &= [186 + 378 - 214 - 524] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -174 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Die Standardreaktionsentropie für den SABATIER-Prozess beträgt -174 J · K<sup>-1</sup>.

- *Begründung des Vorzeichens der Standardreaktionsentropie:*  
Da sich die Zahl der Gasteilchen von 5 ( $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}_g$ ) auf 3 ( $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}_g$ ) verringert, nimmt die Entropie ab, deshalb ist die Entropie  $< 0$ .
- *Den Zusammenhang zwischen Enthalpieänderung  $\Delta H$  und Entropieänderung  $\Delta S$  bei gegebener Temperatur  $T[K]$*   
beschreibt die GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung. In ihr ist  $\Delta G$  die Änderung der freien Enthalpie (= GIBBSsche Energie).

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Für den SABATIER-Prozess ergibt sich somit:

$$\begin{aligned} \Delta G &= -164 \text{ kJ} - 164 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot (-174) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -164 \text{ kJ} + 298 \cdot 174 \text{ J} \\ &= -164 \text{ kJ} + 51,852 \text{ kJ} \\ &= -112,148 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Da bei 298 K für den SABATIER-Prozess  $\Delta G < 0$  ist, läuft dieser spontan (exergonisch) ab.

6 VP

2.2 Angestrebt ist eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite von Seite von  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

Der Prozess verläuft exotherm ( $\Delta_r H^0 = -164 \text{ kJ}$ ) und unter Entropieabnahme ( $\Delta S^0 = -174 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Hieraus ergibt sich nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs von LE CHATELIER:

- Da die Reaktion exotherm abläuft, wird sie begünstigt durch Temperaturerniedrigung.
- Da die Reaktion unter Volumenverminderung abläuft, wird sie begünstigt durch Druckerhöhung.
- Eine weitere Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite von  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}(g)$  erfolgt durch ständige Entnahme von Produkten (Wasser wird der Elektrolyse zugeführt), so dass die Reaktion Produkt nachliefert. Ebenso wird die Reaktion auf die Produktseite verschoben durch ständiges Nachliefern von Edukten ( $\text{CO}_2$  wird laufend erzeugt).

Wenn laufende Entnahme von Produkten und Nachlieferung von Edukten sich die Waage halten, befindet sich das System in einem Fließgleichgewicht (steady state, BERTALANFFY).

3 VP

2.3 Das Methan kann

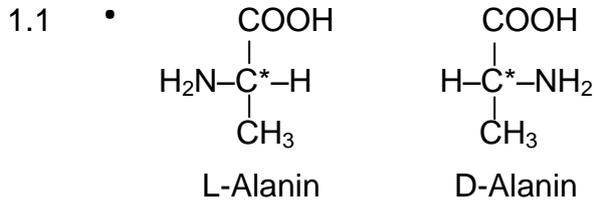
- evtl. zur Energiegewinnung genutzt werden (beste Lösung),
- ins All abgelassen werden
- oder gespeichert und zurücktransportiert werden (schlechteste Lösung).

2 VP

---

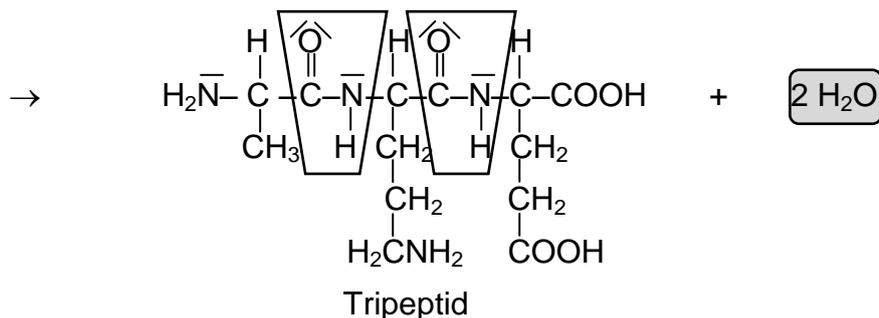
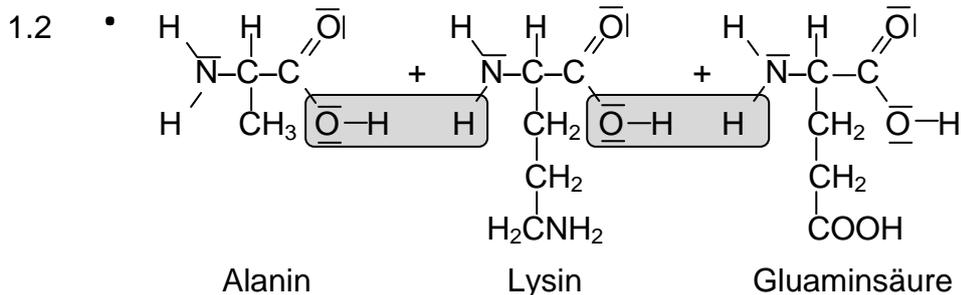
20 VP

**Aufgabe II:**



- asymmetrisches C-Atom: C\*
- In den beiden Alanin-Molekülen steht die NH<sub>2</sub>-Gruppe am einzigen asymmetrischen C-Atom einmal links und einmal rechts. Die beiden Enantiomere werden durch die voran gestellten Buchstaben L (lat. laevus = links) und D (lat. dexter = rechts) unterschieden. (In der FISCHER-Projektion steht das höchstoxidierte C-Atom ganz oben. Die Bezeichnungen D und L beziehen sich immer auf dasjenige asymmetrische C-Atom, welches vom höchstoxidierten C-Atom am weitesten entfernt ist. Da L- und D-Alanin nur ein solches asymmetrisches C-Atom besitzen, ist dies im vorliegenden Fall ohne Bedeutung.)

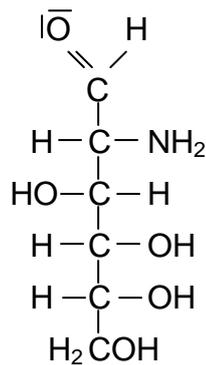
4 VP



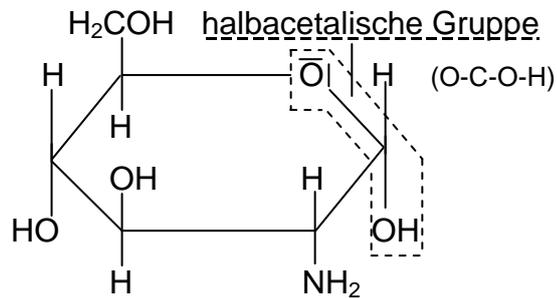
- *Reaktionstyp:*  
Kondensationsreaktion
- *Bindungstyp:*  
Peptidbindung

4 VP

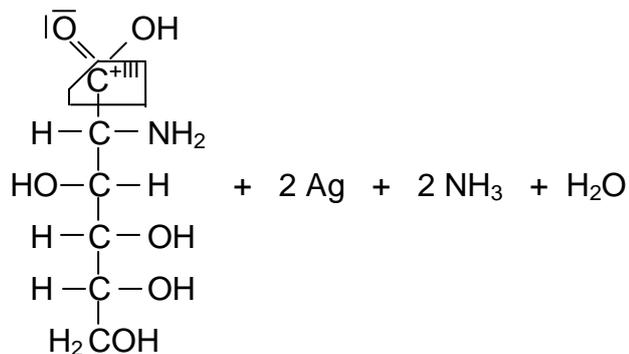
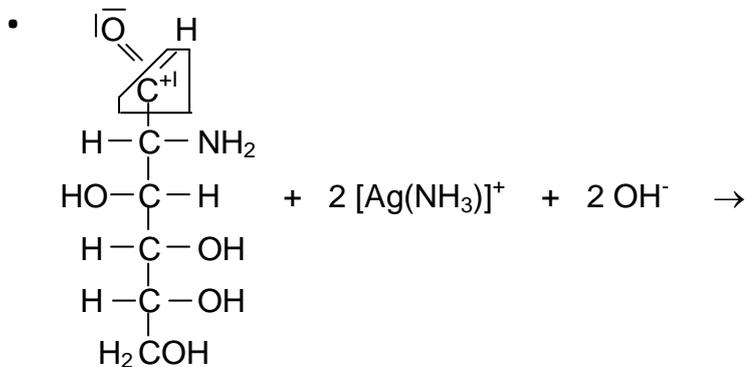
2.1 •



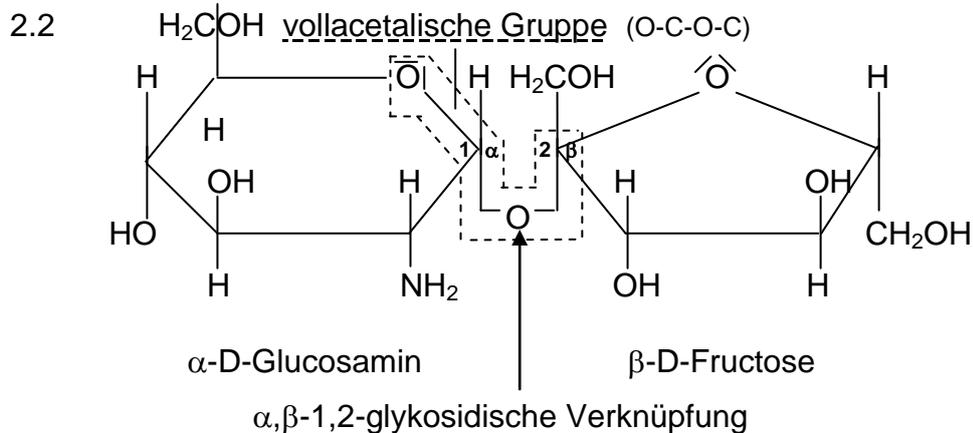
D-Glucosamin,  
offenkettige Form  
in FISCHER-Projektion



D-Glucosamin,  
 $\alpha$ -Form  
in HAWORTH-Projektion



*Begründung des Ergebnisses der TOLLENS-Probe mit Glucosamin:*  
Die Aldehydgruppe der offenkettigen Form hat reduzierende Wirkung. Deshalb wird  $\text{Ag}^+$  zu  $\text{Ag}(\pm 0)$  reduziert und das terminale C-Atom von +I zu +III aufoxidiert, weshalb die TOLLENS-Probe positiv verläuft. Zwischen der Ringform und der offenkettigen Form besteht ein Gleichgewicht, weil die Aldehydgruppe in der Ringform halbacetalisch vorliegt. 5 VP



Wegen der 1,2-glykosidischen Verknüpfung ist ein Vollacetal entstanden. Dadurch ist die Ringöffnung nicht mehr möglich, und es kann keine offenkettige Form mit der reduzierenden Aldehydgruppe gebildet werden. Die nicht reduzierende Wirkung ist nur durch diese Art der Verknüpfung erklärbar.

5 VP

3. • Im Bereich (A) liegt das Enzym als Faltblatt, im Bereich (B) als  $\alpha$ -Helix vor.

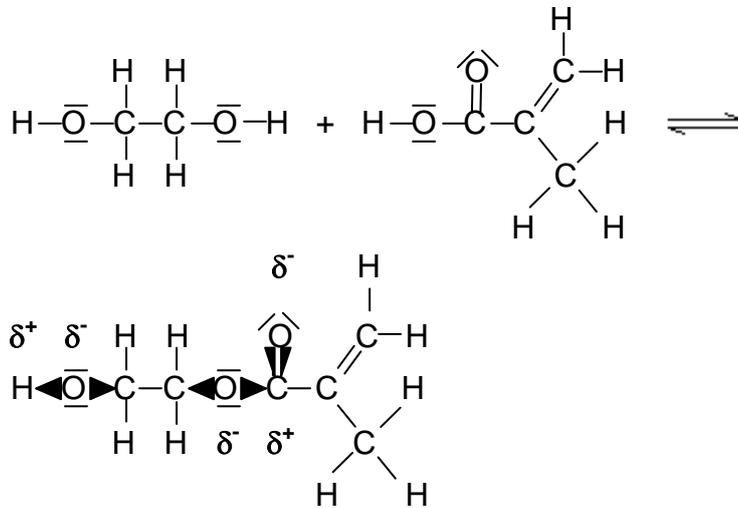
Sekundärstruktur (A) Faltblatt	Sekundärstruktur (B) $\alpha$ -Helix
räumliche Stabilisierung durch Wasserstoffbrücken	
Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Abschnitten im Faltblatt	Wasserstoffbrücken zwischen Windungen in der Helix

- Da Lysozym ein Proteoenzym ist, hängt seine Tertiärstruktur stark von der Temperatur ab. Ab Temperaturen  $> 40^\circ\text{C}$  denaturiert die Tertiärstruktur. Das aktive Zentrum kann nicht mehr mit dem Substrat nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip reagieren, die Bildung des Enzym-Substrat-Komplexes unterbleibt. Die katalytische Wirkung geht somit verloren.

4 VP  
20 VP

**Aufgabe III:**

1.1 •



- *Systematische Namen der Edukte:*  
Ethandiol, Methylpropensäure;  
*Reaktionstyp:*  
Kondensationsreaktion, Veresterung.

- $$K_C = \frac{c(\text{HEMA}) \cdot c(\text{Wasser})}{c(\text{Ethandiol}) \cdot c(\text{Methylpropensäure})}$$

5 VP

- 1.2 • *Begründung der Wasserlöslichkeit* (siehe Eduktformel in 1.1):  
HEMA besitzt eine Reihe polarer Gruppen welche die gute Wasserlöslichkeit bedingen. Der unpolare Anteil des Moleküls ist nur kurzketzig.

*Begründung der relativ hohen Siedetemperatur:*

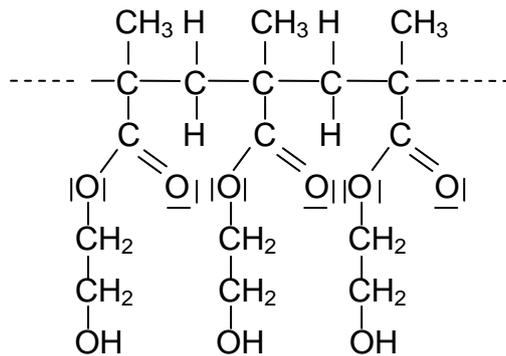
Die polaren Gruppen führen zur Ausbildung relativ vieler Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten HEMA-Molekülen.

*Experimentelle Vorgehensweise zur Abtrennung von HEMA aus dem Reaktionsgemisch:*

Wegen der stark unterschiedlichen Siedepunkte der beteiligten Komponenten (161°C, 197°C, 251°C) empfiehlt sich eine Entfernung von HEMA aus dem Reaktionsgemisch durch fraktionierte Destillation.

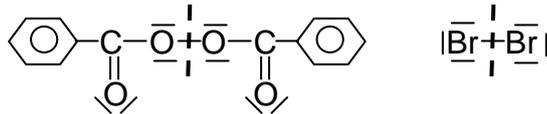
4 VP

2. •



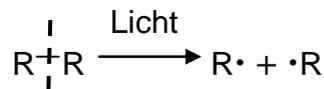
Strukturformelausschnitt von PolyHEMA

- Wegen der Doppelbindung in der Methacrylsäure ist eine Polymerisierung über eine Radikalkettenreaktion möglich. Als radikal erzeugende Zusatzsubstanzen kommen beispielsweise Dibenzoylperoxid und Brom in Betracht.



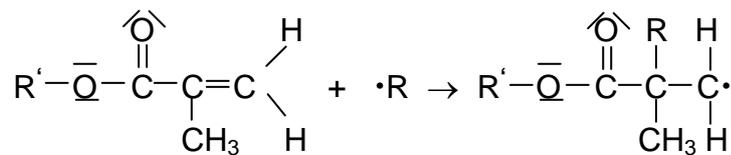
Die radikalische Polymerisierung von HEMA verläuft in 4 Teilschritten:

- Erzeugung von Starterradikalen



Licht erzeugt durch homolytische Spaltung der Radikalerzeuger Starterradikale. Wegen des hohen Energiegehalts ist UV-Licht hierzu besonders gut geeignet.

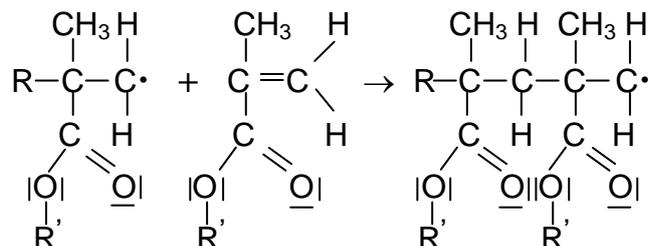
- Kettenstart



(R• = Radikal, R' = organischer Molekülrest)

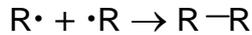
Das Starterradikal spaltet die Doppelbindung von HEMA-Monomeren unter Bildung von Monomeren-Radikalen.

- Kettenwachstum (Radikalkettenreaktion)



Monomeren-Radikale reagieren mit weiteren Monomeren unter Kettenverlängerung, es entstehen PolyHEMA-Radikale.

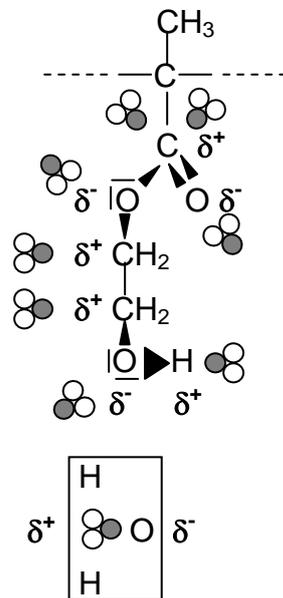
- Kettenabbruch (Konkurrenzreaktionen, welche die Wachstumsreaktionen zurückdrängen)



Mit der Häufigkeit der Kettenwachstumsreaktionen nimmt die Zahl der Monomeren ab, der relative Anteil der PolyHEMA-Radikale steigt dadurch. Deshalb kommt es vermehrt zu Radikalkombinationen, was letztendlich zu einem Kettenabbruch führt, da es kaum noch Monomere und kaum noch freie Radikale gibt, welche das Kettenwachstum weiterführen könnten.

6 VP

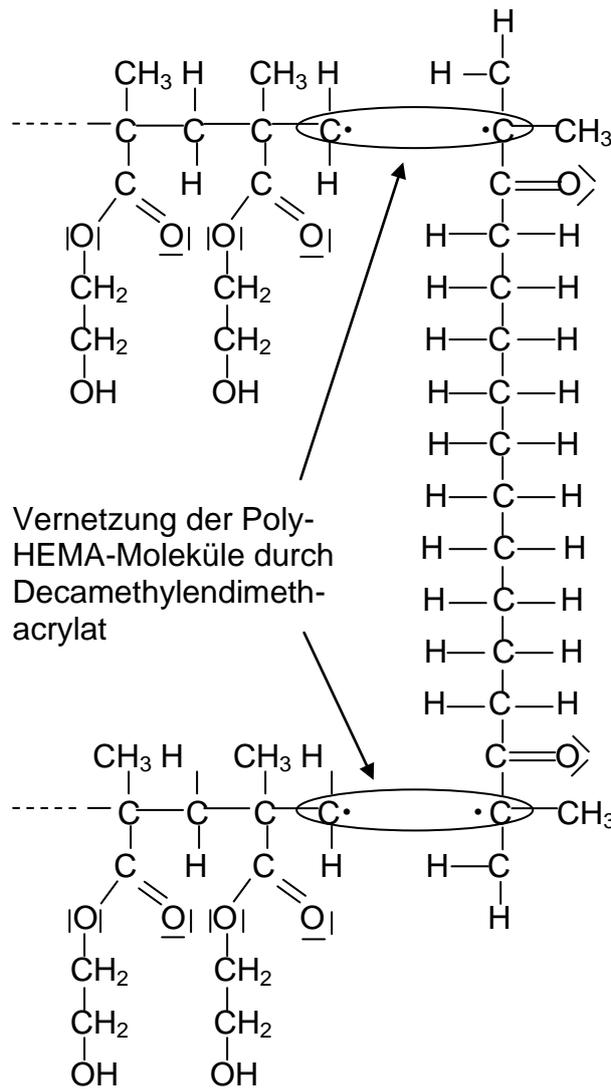
3 •



*Begründung der Eigenschaften von PolyHEMA:*

- PolyHEMA ist hydrophil, weil es sehr viele polare Gruppen besitzt. Diese, vor allem die Hydroxygruppen, erlauben die Ausbildung von Wasserstoffbrücken mit H<sub>2</sub>O.
- PolyHEMA besteht aus langen, linearen Ketten. Diese sind untereinander nicht zwei- oder dreidimensional verknüpft (keine Elastomere oder Duroplaste!) und leicht gegeneinander verschiebbar. Deshalb ist PolyHEMA ein Thermoplast.

- Decamethyldimethacrylat kann an beiden Enden polymerisieren. So kommt es zu einer flächigen / räumlichen Verknüpfung mit den PolyHEMA-Molekülen, was zu duroplastischen Eigenschaften führt.



- Durch den langkettigen Kohlenwasserstoffanteil des Decamethylenmethacrylats nimmt der unpolare Charakter des Makromoleküls stark zu.

5 VP

---

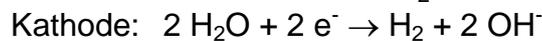
20 VP

**Aufgabe IV:**

1. • + -Pol: Anode  
- -Pol: Kathode

- ② = Chlor,  $\text{Cl}_2 \uparrow$   
③ = Natriumionen,  $\text{Na}^+(\text{aq.})$   
④ = Wasserstoff,  $\text{H}_2 \uparrow$

- *An den Elektroden ablaufende Reaktionen:*



*Erklärung der Bildung von Natronlauge:*

An der Kathode bilden sich durch die Zerlegung des Wassers Hydroxidionen. Durch Einwanderung von Natriumionen aus dem Anodenraum (1 m NaCl!) über die für Kationen permeable Polymer-Membran in den Kathodenraum entsteht Natronlauge:  $\text{Na}^+(\text{aq.}) + \text{OH}^-(\text{aq.})$ .

- *Summenreaktion:*



$$M(\text{Cl}_2) = 2 \cdot 35,5 \text{ g} = 71,0 \text{ g} \triangleq 1 \text{ Mol}$$

$$30.000 \text{ g Cl}_2 \triangleq (30.000 / 71) \text{ Mol Cl}_2 = 422,54 \text{ Mol Cl}_2$$

$$2 M(\text{Na}^+) = 2 \cdot 23,0 \text{ g} = 46 \text{ g}$$

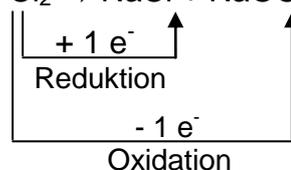
$$46 \text{ g Na}^+ \text{ erhält man aus } (46 + 2 \cdot 35,5) \text{ g NaCl} = 117 \text{ g NaCl.}$$

Für 1 Mol  $\text{Cl}_2$  braucht man 117 g NaCl.

$$\text{Für } 422,54 \text{ Mol Cl}_2 \text{ braucht man } (422,54 \cdot 117) \text{ g NaCl} \\ = 49.437,18 \text{ g NaCl} \approx \underline{49,4 \text{ kg NaCl.}}$$

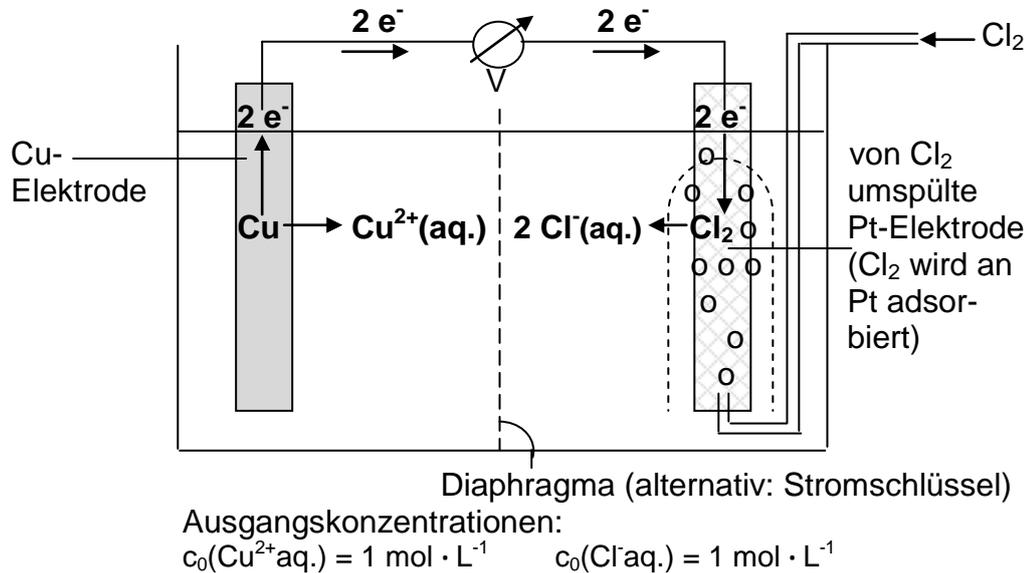
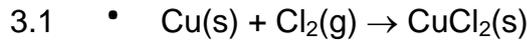
7 VP

2. • 
$$2 \text{NaOH} + \overset{\pm 0}{\text{Cl}_2} \rightarrow \overset{-1}{\text{NaCl}} + \overset{(+1) (-1)}{\text{NaOCl}} + \text{H}_2\text{O}$$



Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Disproportionierung: aus Chloratomen in  $\text{Cl}_2$  ( $\pm 0$ ) entstehen Chlorionen mit einer höheren (+1) und einer niedrigeren (-1) Oxidationszahl.

3 VP



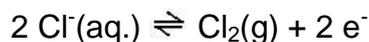
Da Standardbedingungen herrschen sollen, müssen nicht nur  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq.})$  und  $\text{Cl}^-(\text{aq.})$  1-molar vorliegen, es muss auch bei Normaldruck = 1.013 hPa und bei Normaltemperatur = 273 K gearbeitet werden.

4 VP

- 3.2 • Wie stark ein Metall in wässriger Lösung Ionen bildet (Lösungstension), hängt ab von der Energiebilanz bei der Bildung hydratisierter Metallkationen aus dem Metallgitter sowie der Konzentration der verwendeten Salzlösung. (Da zur Ermittlung von Standardpotenzialen Normbedingungen vorliegen müssen. Ist die Salzkonzentration aber immer 1-molar.) Es herrscht also in der Kupferhalbzelle ein Gleichgewicht:



Auch in der Chlorhalbzelle herrscht ein Gleichgewicht:



Läge bei beiden Teilreaktionen dieselbe Gleichgewichtslage vor, könnte man keine Potenzialdifferenz messen. Diese kommt zustande durch die unterschiedlichen Gleichgewichtslagen.

Wie der Tabelle der Standardelektrodenpotenziale zu entnehmen ist, ist  $E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,34 \text{ V}$ ,  $E^0(2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) = +1,36 \text{ V}$ . Je positiver / negativer das Normalpotenzial ist, desto stärker ist die oxidierende / reduzierende Wirkung. Die  $E^0$ -Werte zeigen, dass die Kupferhalbzelle als Donatorhalbzelle fungiert.

- $U = E^0(\text{Kathode}) - E^0(\text{Anode}) = + 1,36 \text{ V} - (+ 0,34 \text{ V}) = \underline{+ 1,02 \text{ V}}$
- $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$  *Erniedrigung der Konzentration der Kupfer-Ionen:*  
Bei Erniedrigung der Konzentration des Produkts  $\text{Cu}^{2+}$  liefert die Eduktseite dieses nach, nach LE CHATELIER verschiebt sich das Gleichgewicht also nach rechts.  
 $\text{Cu}^{2+}$  geht vermehrt in Lösung, die Kupfer-Elektrode wird durch die verstärkt entstehenden  $\text{e}^-$  stärker negativ aufgeladen. Als Folge hiervon wird die Potenzialdifferenz größer.



Bei Erniedrigung der Konzentration des Edukts  $\text{Cl}^-$  wird  $\text{Cl}^-$  aus dem Gleichgewicht nachgebildet, nach LE CHATELIER verschiebt sich das Gleichgewicht also nach links. Weil deshalb vermehrt  $\text{Cl}_2$  reduziert werden muss, gibt die Chlorelektrode mehr  $\text{e}^-$  an  $\text{Cl}_2$  ab und wird dadurch weniger stark geladen. Als Folge hiervon wird die Potenzialdifferenz größer.

6 VP

---

20 VP