# Aufgabe I:

1.1 **·** ±0 (+I) (-II) ±0 +IV -II (+I) (-II)

C6H12O6 + 6 O2 → 6 CO2 + 6 H2O

6 **·** 4 e- abgegeben

12 **·** 2 e-

aufgenommen

Es finden 24 Elektronenübergänge statt, wodurch die Oxidationszahl der Kohlenstoffatome in der Glucose von ±0 auf +IV steigt und die der Sauerstoffatome in O2 von ±0 auf –II sinkt. Es handelt sich also um eine Redoxreaktion (Reduktion = Aufnahme von Elektronen, Oxidation = Abgabe von Elektronen).

* +I -II +I +IV -II +I +IV -II +I -II

2 LiOH + CO2 → Li2CO3 + H2O

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

1.2 **·** M(CO2) = (12,0 + 2 **·** 16,0) g = 44 g

44 g CO2 ≙ 1 Mol CO2

1g CO2 ≙ 1/44 Mol CO2

1.000 g CO2 ≙ 1000/44 Mol CO2 = 22,73 Mol CO2

2 LiOH + CO2 → Li2CO3 + H2O

Für 1 Mol CO2 werden 2 Mol LiOH benötigt,

für 22,73 Mol CO2 2 **·** 22,73 Mol LiOH = 45,45 Mol LiOH

M(LiOH) = (6,9 + 16,0 + 1,0) g = 23,9 g

45,45 Mol LiOH ≙ 45,45 **·** 23,9 g LiOH = 1.086,4 g LiOH

Um 1 kg CO2 aus der Atemluft des Astronauten zu entfernen, werden 1.086,4 g LiOH benötigt.

Bürette

mit Säure (Titrator)

als Maßlösung

Erlenmeyerkolben (ggf. auch Becherglas)

mit zu bestimmender LiOH-Lösung (Titrand)

und geeignetem Indikator

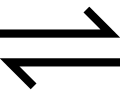
(ggf. auch pH-Elektrode)

(ggf. auch mit Magnetrührer)

Titrierstand 4 VP

1.2 **·** Sabatier-Prozess

CO2 + 4 H2  CH4 + 2 H2O



*Berechnung der Standardreaktionsenthalpie:*

Δr*H0* = Σ Δf*H0*(Produkte) - Σ Δf*H0*(Edukte)

Δf*H0*(CH4) = – 74 kJ

Δf*H0*(H2Og) = – 242 kJ

Δf*H0*(CO2) = – 394 kJ

Δf*H0*(H2) = 0 kJ

Δr*H0* = [Δf*H0*(CH4) + 2 **·** Δf*H0*(H2O )] – [Δf*H0*(CO2) + 4 **·** Δf*H0*(H2)]

= [– 74 + 2 **·** (– 242) – (– 394) + 0] kJ

= – 164 kJ

Die Standardreaktionsenthalpie für den Sabatier-Prozess beträgt – 164 kJ.

*Berechnung der Standardreaktionsentropie:*

Δ*S 0* = Σ *S0*(Produkte) - Σ *S0*(Edukte)

*S0*(CH4) = 186 J **·** K-1

*S0*(H2Og) = 189 J **·** K-1

*S0*(CO2) = 214 J **·** K-1

*S0*(H2) = 131 J **·** K-1

Δ*S 0* = [*S0*(CH4) + 2 **·** *S0*(H2O )] – [*S0*(CO2) + 4 **·** *S0*(H2)]

= [186 + 378 – 214 – 524] J **·** K-1

= -174 J **·** K-1

Die Standardreaktionsentropie für den Sabatier-Prozess beträgt

– 174 J **·** K-1.

**·** *Begründung des Vorzeichens der Standardreaktionsentropie:*

Da sich die Zahl der Gasteilchen von 5 (CO2 + 4 H2Og) auf 3 (CH4 + 2 H2Og) verringert, nimmt die Entropie ab, deshalb ist die Entropie < 0.

* *Den Zusammenhang zwischen Enthalpieänderung ΔH* und *.Entropieänderung* Δ*S bei gegebener Temperatur T[K]*

beschreibt die Gibbs-Helmholtz-Gleichung. In ihr ist Δ*G* die Änderung der freien Enthalpie (= Gibbssche Energie).

Δ*G* = Δ*H* – T **·** Δ*S*

Für den Sabatier-Prozess ergibt sich somit:

Δ*G* = – 164 kJ – 164 kJ – 298 K **·** (– 174) J **·** K-1

= – 164 kJ + 298 **·** 174 J

= – 164 kJ + 51,852 kJ

= – 112,148 kJ

Da bei 298 K für den Sabatier-Prozess Δ*G* < 0 ist, läuft dieser spontan (exergonisch) ab. 6 VP

2.2 Angestrebt ist eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite

von Seite von CH4 und H2O.

Der Prozess verläuft exotherm (Δr*H0* = – 164 kJ) und unter Entropieabnahme (Δ*S0* = –174 J **·** K-1). Hieraus ergibt sich nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs von Le Chatelier:

* Da die Reaktion exotherm abläuft, wird sie begünstigt durchTemperaturerniedrigung.
* Da die Reaktion unter Volumenverminderung abläuft, wird sie begünstigt durch Druckerhöhung.
* Eine weitere Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite von CH4 und H2O(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 (CO2 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:**

1.1 **·**  COOH COOH

H2N–C\*–H H–C\*–NH2

CH3 CH3

L-Alanin D-Alanin

* asymmetrisches C-Atom: C\*
* In den beiden Alanin-Molekülen steht die NH2-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

1.2 **·** H H O H H O H H O

N–C–C + N–C–C + N–C C

H CH3 O H H CH2 O H H CH2 O H

CH2 CH2

H2CNH2 COOH

Alanin Lysin Gluaminsäure

H O H O H

→ H2N– C – C–N – C–C–N–C–COOH + 2 H2O

CH3 H CH2 H CH2

CH2 CH2

H2CNH2 COOH

Tripeptid

* *Reaktionstyp:*

Kondensationsreaktion

* *Bindungstyp:*

Peptidbindung 4 VP

2.1 **·** O H

C H2COH halbacetalische Gruppe

H C NH2 H O H (O-C-O-H)

HO C H H

H C OH OH H

H C OH HO OH

H2 COH H NH2

D-Glucosamin, D-Glucosamin,

offenkettige Form α-Form

in Fischer-Projektion in Haworth-Projektion

**·** O H

C+I

H C NH2

HO C H + 2 [Ag(NH3)]+ + 2 OH- →

H C OH

H C OH

H2 COH

O OH

C+III

H C NH2

HO C H + 2 Ag + 2 NH3 + H2O

H C OH

H C OH

H2 COH

*Begründung des Ergebnisses der Tollens-Probe mit Glucosamin:*

Die Aldehydgruppe der offenkettigen Form hat reduzierende Wirkung. Deshalb wird Ag+ zu Ag(±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

2.2 H2COH vollacetalische Gruppe (O-C-O-C)

H O H H2COH O H

H

**1 α 2 β**

OH H H OH

O

HO CH2OH

H NH2 OH H

α-D-Glucosamin β-D-Fructose

α,β-1,2-glykosidische Verknüpfung

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 α-Helix vor.

Sekundärstruktur (A) Sekundärstruktur (B)

Faltblatt α-Helix

räumliche Stabilisierung durch Wasserstoffbrücken

Wasserstoffbrücken Wasserstoffbrücken

zwischen benachbarten Abschnitten zwischen Windungen

im Faltblatt in der Helix

**·**

Da Lysozym ein Proteoenzym ist, hängt seine Tertiärstruktur stark

von der Temperatur ab.

Ab Temperaturen > 40°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 H

H H O C H



H O CCO H + H O CC H

H H C

H H

**δ-** H

**δ+ δ-** H H O C H

H O CCO CC H

H H **δ- δ+** C

H H

* *Systematische Namen der Edukte:*

Ethandiol, Methylpropensäure;

*Reaktionstyp:*

Kondensationsreaktion, Veresterung.

* c(HEMA) **·** c(Wasser)

KC =

c(Ethandiol) **·** c(Methylpropensäure) 5 VP



1.2 *Begründung der Wasserlöslichkeit* (siehe Eduktformel in 1.1):

HEMA besitzt eine Reihe polarer Gruppen welche die gute Was-serlöslichkeit bedingen. Der unpolare Anteil des Moleküls ist nur kurzkettig.

*Begründung der relativ hohen Siedetemperatur:*

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

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

Wegen der stark unterschiedlichen Siedepunkte der beteiligten Kom-ponenten (161°C, 197°C, 251°C) empfiehlt sich eine Entfernung von HEMA aus dem Reaktionsgemisch durch fraktionierte Destillation. 4 VP

2. **·** CH3 H CH3 H CH3

C C C C C

C H C H C

O O O O O O

CH2 CH2 CH2

CH2 CH2 CH2

OH OH OH

Strukturformelausschnitt von PolyHEMA

**·**

Wegen der Doppelbindung in der Methypropensäure ist eine Polymerisierung über eine Radikalkettenreaktion möglich. Als radikalerzeugende Zusatzsubstanzen kommen beispielsweise Dibenzoylperoxid und Brom in Betracht.

C O O C Br Br

O O

Die radikalische Polymerisierung von HEMA verläuft in 4 Teilschritten:

* Erzeugung von Starterradikalen

Licht

R R R**· + ·**R

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

* Kettenstart

O H O R H

R**‘** O C C C + **·**R → R**‘** O C C C**·**

CH3 H CH3 H

(R**·** = Radikal, R**’** = organischer Molekülrest)

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

* Kettenwachstum (Radikalkettenreaktion)

CH3 H CH3 H CH3 H CH3 H

R C C**· +** C C → R C C C C**·**

C H C H C H C H

O O O O O O O O

R**’** R**’** R**’** R**’**

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

* Kettenabbruch (Konkurrenzreaktionen, welche die Wachstumsreaktionen zurückdrängen)

R**· + ·**R→RR

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 **·** CH3

*Begründung der Eigenschaften von Po--lyHEMA:*

- PolyHEMA ist hydrophil, weil es sehr-viele polare Gruppen besitzt. Diese,, vor allem die Hydroxygruppen, erlau--ben die Ausbildung von Wasserstoff--brücken mit H2O.

- PolyHEMA besteht aus langen, linea--ren Ketten. Diese sind untereinander

nicht zwei- oder dreidimensional ver--knüpft (keine Elastomere oder Duro--plaste!) und leicht gegeneinander ver--schiebbar. Deshalb ist PolyHEMA ein

Thermoplast.

C

C **δ+**

**δ-** O O **δ-**

**δ+** CH2

**δ+** CH2

O H

**δ- δ+**

H

**δ+** O **δ-**

H

**·**

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

**·**

H

CH3 H CH3 H H C

C C C C**·** **·**C CH3

C H C H C O

O O O O H C H

CH2 CH2 H C H

CH2 CH2 H C H

OH OH H C H

H C H

H C H

Vernetzung der Poly-

HEMA-Moleküle durch

Decamethylendimeth-

acrylat

H C H

H C H

H C H

H C H

CH3 H CH3 H C O

C C C C**·** **·** C CH3

C H C H H C

O O O O H

CH2 CH2

CH2 CH2

OH OH

**·**

Durch den langkettigen Kohlenwasserstoffanteil des Decamethy-

lenmethacrylats nimmt der unpolare Charakter des Makromoleküls stark zu. 5 VP

20 VP

**Aufgabe IV:**

1. **·** + -Pol: Anode

- -Pol: Kathode

② = Chlor, Cl2 ↑

③ = Natriumionen, Na+(aq.)

④ = Wasserstoff, H2 ↑

**·** *An den Elektroden ablaufende Reaktionen:*

Anode: 2 Cl- → Cl2 + 2 e-

Kathode: 2 H2O + 2 e-­­ → H2 + 2 OH-

*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: Na+(aq.) + OH-(aq.).

**·** *Summenreaktion:*

2 Na+ + 2 Cl- + H2O → 2 Na+ + 2 OH- + Cl2 + H2

M(Cl2) = 2 **·** 35,5 g = 71,0 g ≙ 1 Mol

30.000g Cl2 ≙ (30.000 / 71) Mol Cl2 = 422,54 Mol Cl2

2 M(Na+) = 2 **·** 23,0 g = 46 g

46 g Na+ erhält man aus (46 + 2 **·** 35,5) g NaCl = 117 g NaCl.

Für 1 Mol Cl2 braucht man 117 g NaCl.

Für 422,54 Mol Cl2 braucht man (422,54 **·** 117) g NaCl

= 49.437,18 g NaCl ≈ 49,4 kg NaCl. 7 VP

2. **·** ±0 -I (+I) (-II) +I

2 NaOH + Cl2 → NaCl + NaOCl + H2O

+ 1 e-

Reduktion

- 1 e-

Oxidation

Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Disproportionierung: aus Chlor-atomen in Cl2 (±0) entstehen Chlorionen mit einer höheren (+I) und einer niedrigeren (-I) Oxidationszahl. 3 VP

3.1 **·** Cu(s) + Cl2(g) → CuCl2(s)

**·** Cl2

**2 e-  2 e-**

V

**2 e- 2 e-**

Cu- o von Cl2

Elektrode o o umspülte

**Cu Cu2+(aq.) 2 Cl-(aq.)**  **Cl2** o Pt-Elektrode

o o o (Cl2 wird an

o Pt adsor-

o biert)

o

Diaphragma (alternativ: Stromschlüssel)

Ausgangskonzentrationen:

c0(Cu2+aq.) = 1 mol **·** L-1 c0(Cl-aq.) = 1 mol **·** L-1

Da Standardbedingungen herrschen sollen, müssen nicht nur Cu2+(aq.) und Cl-(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:

Cu(s) + Cu2+(aq.) + 2 e-



Auch in der Chlorhalbzelle herrscht ein Gleichgewicht:

2 Cl-(aq.) Cl2(g) + 2 e-



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 *E0*(Cu/Cu2+) = + 0,34 V, *E0*(2Cl-­/Cl2) = + 1,36 V. Je positiver / negativer das Normalpotenzial ist, desto stärker ist die oxidierende / reduzierende Wirkung. Die *E0*-Werte zeigen, dass die Kupferhalbzelle als Donatorhalbzelle fungiert.

**·** *U* = *E0*(Kathode) – *E0*(Anode) = + 1,36 V – (+ 0,34 V) = + 1,02 V

**·** Cu Cu2+ + 2 e- *Erniedrigung der Konzentration der Kupfer-Ionen:*

Bei Erniedrigung der Konzentration des Produkts Cu2+ liefert die Eduktseite dieses nach, nach Le Chatelier verschiebt sich das Gleichgewicht also nach rechts.

Cu2+ geht vermehrt in Lösung, die Kupfer-Elektrode wird durch die verstärkt entstehenden e- stärker negativ aufgeladen.Als Folge hiervon wird die Potenzialdifferenz größer.

2Cl-­Cl2 + 2 e- *Erniedrigung der Konzentration der Chlorid-Ionen:*

Bei Erniedrigung der Konzentration des Edukts Cl- wird Cl- aus dem Gleichgewicht nachgebildet, nach Le Chatelier verschiebt sich das Gleichgewicht also nach links. Weil deshalb vermehrt Cl2 reduziert werden muss, gibt die Chlorelektrode mehr e-­­ an Cl2 ab und wird dadurch weniger stark geladen. Als Folge hiervon wird die Potenzialdifferenz größer. 6 VP

20 VP