
Klausuraufgaben Teil A

Jonathan Pagelsdorf

1. Kunststoffe (Nachtrag)

1. Amorphe und kristalline Thermoplasten.

2. Klausuraufgaben Teil A

1. Reaktionsmechanismen GK
2. Elektrochemie, Säure-Base LK
3. (Farbstoffe LK)

Kunststoffe

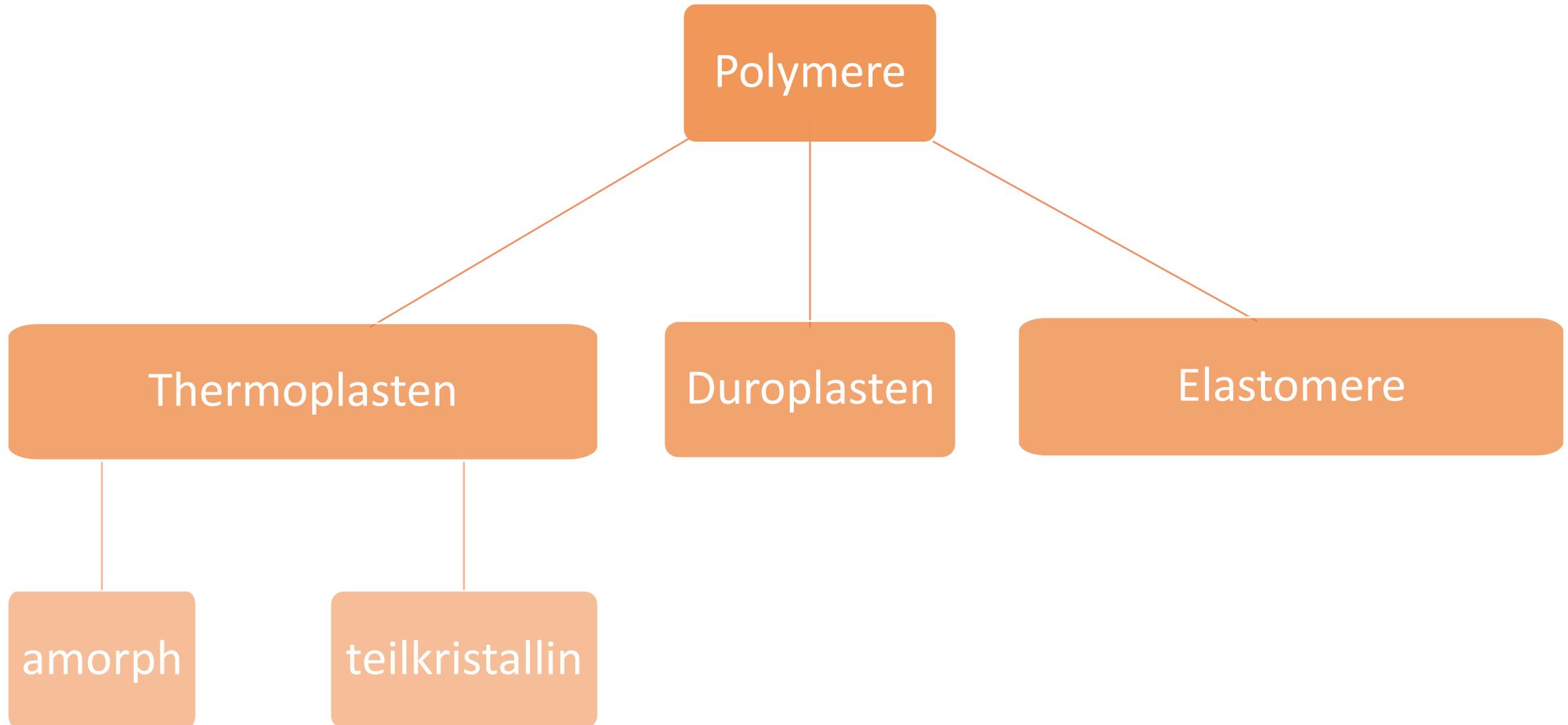
(Polymere)



„Können Duroplasten bzw. Elastomere nicht teilkristallin sein?“



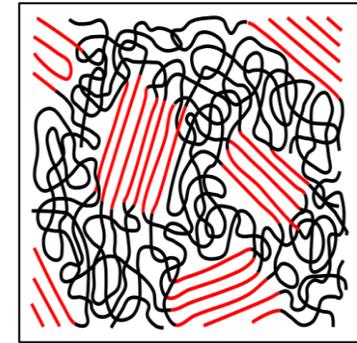
1.1 Struktur und Eigenschaften





1.1 Struktur und Eigenschaften

- Eigenschaften von Polymeren hängen ab von:
 - chem. Natur der Grundbausteine (Monomere)
 - Länge und Anordnung der Makromoleküle
- kristallin = geordnet (parallel) amorph= ungeordnet
- Am besten kristallisieren unverzweigte Moleküle
 - möglichst kleine, wenige aber regelmäßige Substituenten
 - Isotaktisch (iso= gleich; taxis=Anordnung)
 - Syntaktisch (syn= zusammen)
 - Ataktisch (a= un-; ohne) → kristallisiert nur bei super kleinen Subst. (Fluor)
- Duroplasten/ Elastomere können sich aufgrund der Vernetzung nicht kristallin anordnen.
- Es gibt keine Polymere die zu 100% kristallin sind.





1.1 Struktur und Eigenschaften

kristallin

amorph

- hohe Steifigkeit
- höhere Dichte
- höhere Glas- Schmelztemp.

- höhere Schlagzähigkeit
- dimensionsstabiler
- transparent

Klausuraufgaben Teil A

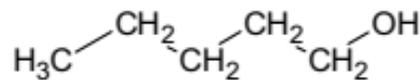


2.1 Reaktionsmechanismen GK – Isomere Pentanole

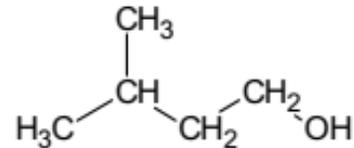
Isomere Pentanole – Eigenschaften, Synthese und Verwendung

1. Erklären Sie am Beispiel von Pentan-1-ol und 3-Methylbutan-1-ol den Begriff der Isomerie. Erklären Sie die unterschiedlichen Siedetemperaturen dieser beiden Pentanole und die unterschiedlichen Siedetemperaturen von Pentan-1-ol und Pentan. Begründen Sie, weshalb sich Pentan-1-ol im Gegensatz zu Ethanol nur wenig in Wasser löst.

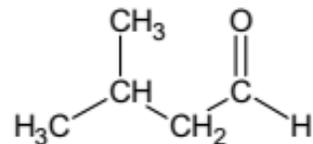
(18 Punkte)



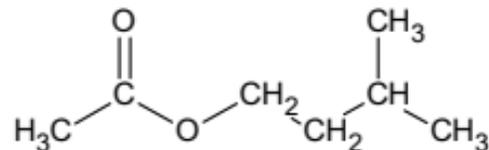
Pentan-1-ol



3-Methylbutan-1-ol



3-Methylbutanal



Ethansäureisopentylester

Substanz	Siedetemperatur (°C)
Pentan-1-ol	138
3-Methylbutan-1-ol (Isopentanol)	131
Pentan	36
Ethansäure (Essigsäure)	118
Ethansäureisopentylester (Isopentylacetat)	142



2.1 Reaktionsmechanismen GK

- Isomere = Stoffe, die die selbe Summenformel haben, aber eine unterschiedliche Struktur
- Pentanole: - unterschiedliche Sdp. kommt dadurch zustande, dass aufgrund der linearen Struktur des 1-Pentanol die van-der-Waals-WW besser wirken kann, als beim Isopentanol
 - der Unterschied ist jedoch relativ gering, da beide HO-Gruppen haben, die WBB ausüben. WBB >> vdW-WW



2.1 Reaktionsmechanismen GK

Pentanol vs. Pentan:

- Pentanol verfügt über eine HO-Gruppe die WBB bildet. Das unpolare Pentan hat diese nicht, sondern es wirken lediglich vdW-WW.
WBB >> vdW-WW
- Pentanol und Ethanol sind wegen der HO-Gruppe fähig sich in polaren Lösungsmitteln wie H_2O zu lösen. Sie bilden WBB miteinander.
Pentanol hat jedoch im Vgl. zu Ethanol eine deutlich längere unpolare Alkylkette und kann sich deshalb schlechter mit polaren LM mischen.
- Gleiches löst sich in Gleichem.



2.1 Reaktionsmechanismen GK

2. Bestätigen Sie mithilfe von Oxidationszahlen, dass bei der Gewinnung von 3-Methylbutan-1-ol aus 3-Methylbutanal eine Redoxreaktion abläuft. Begründen Sie, warum man 2-Methylbutan-2-ol nicht durch katalytische Hydrierung einer Carbonylverbindung gewinnen kann. Entwickeln Sie unter Angabe des Reaktionstyps die Reaktionsgleichung und die charakteristischen Reaktionsschritte für die Synthese von 2-Methylbutan-2-ol aus 2-Chlor-2-methylbutan. (24 Punkte)

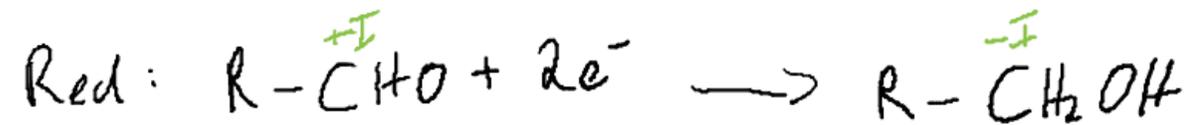
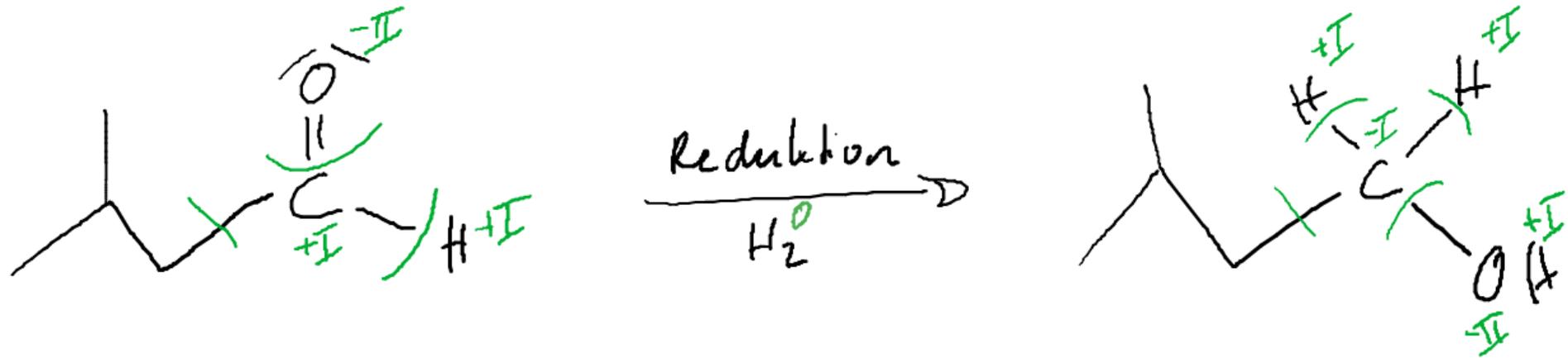
Fachspezifische Vorgaben:

Ein Syntheseweg zur Gewinnung von Pentanolisomeren ist die Hydrierung der entsprechenden isomeren Pentanale (Aldehyde) oder Pentanone (Ketone). Dazu werden diese Carbonylverbindungen mithilfe spezieller Katalysatoren unter erhöhtem Druck mit elementarem Wasserstoff zur Reaktion gebracht. So wird z. B. 3-Methylbutan-1-ol durch eine Hydrierung aus 3-Methylbutanal hergestellt.

Bei einem anderen Syntheseverfahren dienen die entsprechenden isomeren Halogenpentane als Edukte. 2-Methylbutan-2-ol kann hergestellt werden, indem man 2-Chlor-2-methylbutan mit einem Überschuss an Natronlauge versetzt.

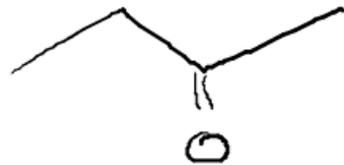


2.1 Reaktionsmechanismen GK

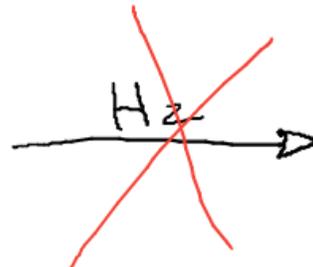




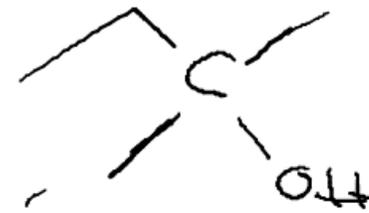
2.1 Reaktionsmechanismen GK



aus Ketonen werden
sek. Alkohole gebildet



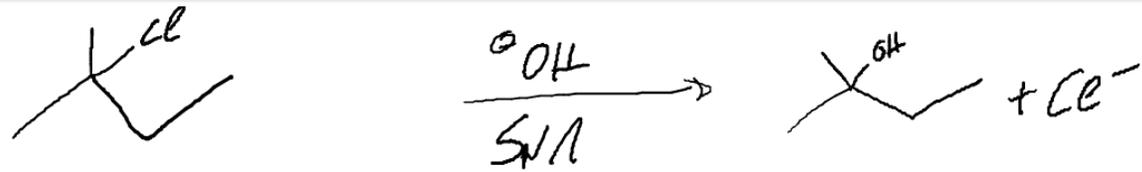
das C-Atom, das
die Carbonyl-Gr
trägt, müsste noch eine
1. Methyl-Gruppe haben.



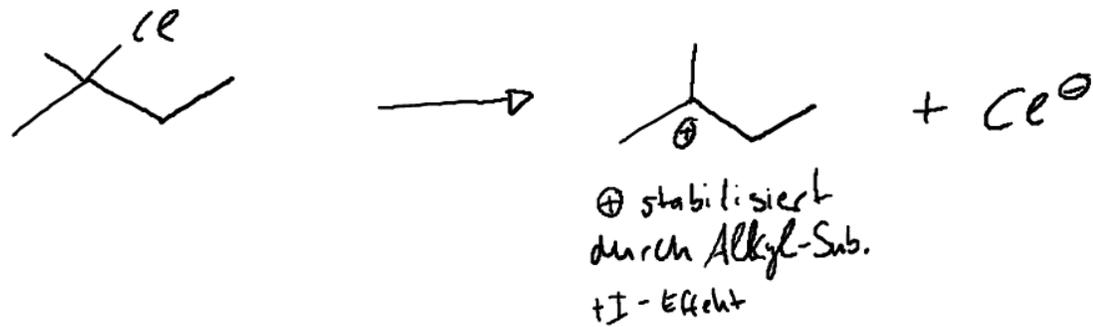
tert.
Alkohol



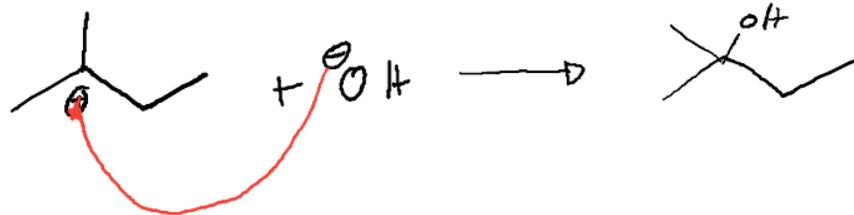
2.1 Reaktionsmechanismen GK



1. Bildung eines Carbenium-Ions
+ Austritt der Abgangsgruppe Cl^-



2. Angriff des Nucleophils





2.1 Reaktionsmechanismen GK

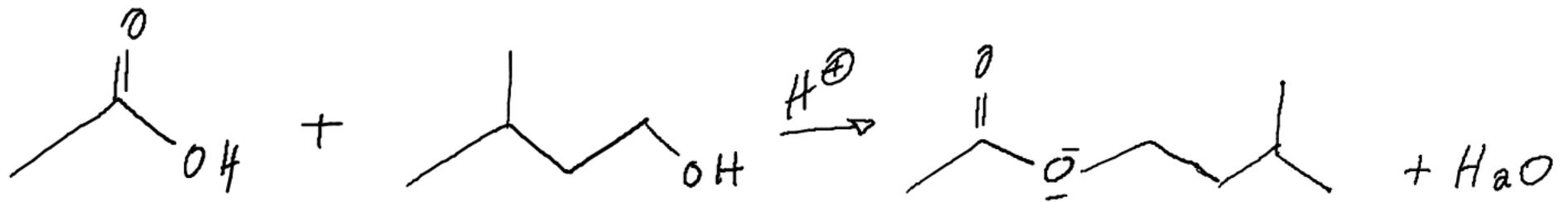
3. Geben Sie eine Reaktionsgleichung für die Synthese von Ethansäureisopentylester aus 3-Methylbutan-1-ol und Ethansäure an. Erläutern Sie für diese Reaktion, warum man keine 100%ige Ausbeute erhält. Erläutern Sie konkrete Maßnahmen zur Erhöhung der Ausbeute bzw. zur Optimierung der vorliegenden Synthese unter wirtschaftlichen Aspekten. *(18 Punkte)*

Fachspezifische Vorgaben:

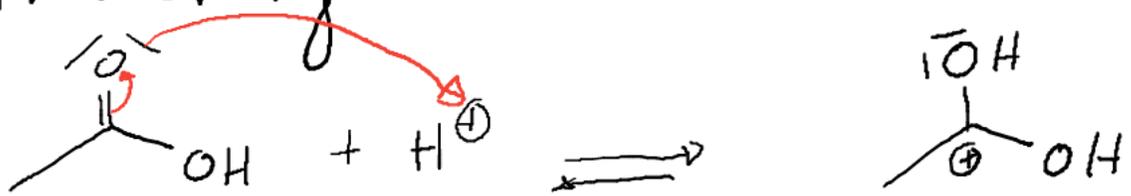
Unter den vielen Estern, die aus Pentanolisomeren gewonnen werden können, ist Ethansäureisopentylester (Isopentylacetat) besonders bedeutsam. Er wird u. a. als Lösemittel verwendet und verleiht Schuhcreme einen angenehmen Geruch. Ethansäureisopentylester kann aus Ethansäure (Essigsäure) und 3-Methylbutan-1-ol hergestellt werden, indem man beide Edukte vermischt, eine starke Säure als Katalysator hinzugibt und das Gemisch erhitzt. Man erhält bei der Synthese keine 100%ige Ausbeute. Die Ausbeute bzw. der wirtschaftliche Ertrag kann durch geeignete Maßnahmen optimiert werden.



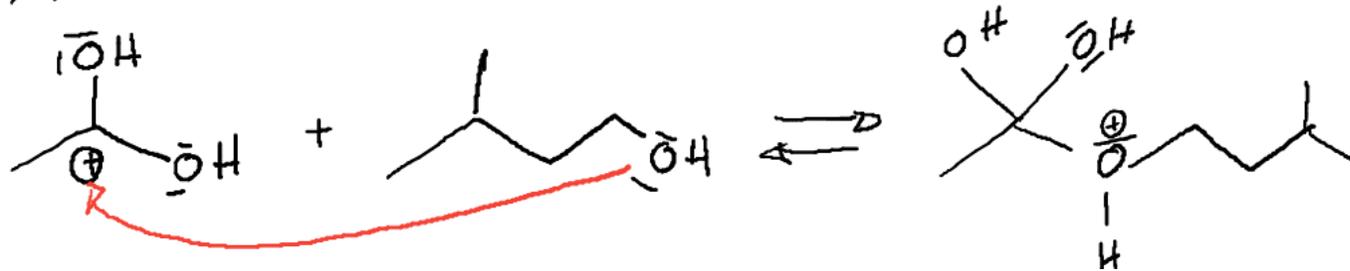
2.1 Reaktionsmechanismen GK



1. Aktivierung



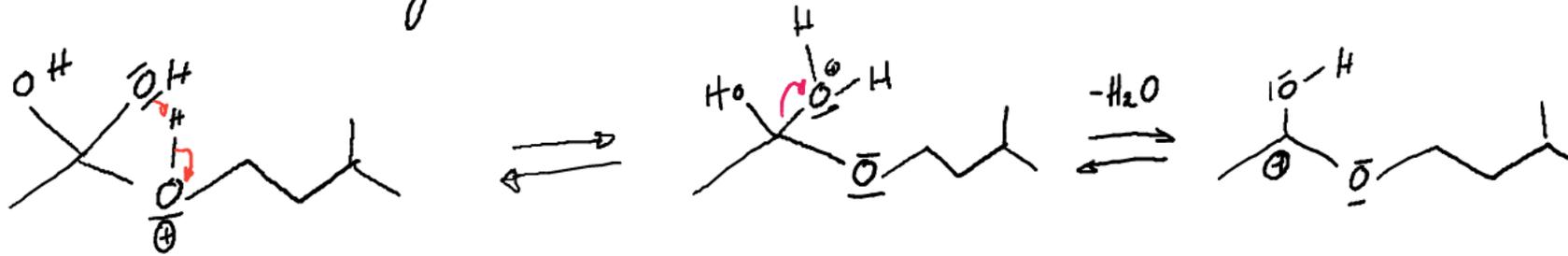
2. Addition





2.1 Reaktionsmechanismen GK

3. Eliminierung



4. Stabilisierung





2.1 Reaktionsmechanismen GK

- Die säurekatalysierte Esterbildung ist eine gänzlich reversible Rxn.
→ Teile des gebildeten Ester reagieren wieder mit H_2O zurück zu Ethansäure und Isopentanol.
- Man kann das Gleichgewicht der Reaktion mehr auf die Produktseite schieben indem man:
 1. mit einem Überschuss (bspw. an Ethansäure) arbeitet.
 2. dem System das Wasser entzieht, welches bei der Rxn entsteht, sodass eine Rück-Rxn verhindert wird. (z.B. H_2SO_4 ; Destillation)
 3. das Produkt aus dem System entfernt.



2.2 Elektrochemie, Säure-Base LK – Batterie zw. d. Bergen

1. Skizzieren Sie einen beschrifteten Versuchsaufbau für das erste Laborexperiment. Erläutern Sie unter Angabe von Reaktionsgleichungen die an den Elektroden stattfindenden chemischen Vorgänge, die bei leitender Verbindung der Elektroden in dem von Ihnen skizzierten Experiment ablaufen. Berechnen Sie die jeweiligen Halbzellenpotentiale und die Zellspannung unter der Annahme einer Elektrolytkonzentration von $c = 0,1 \text{ mol/L}$.
(18 Punkte)

Fachspezifische Vorgaben:

Für das **erste Experiment**, das die Entstehung einer Spannung erklären soll, stehen Zink-, Eisen- und Kupferelektroden sowie die entsprechenden Metallsalzlösungen zur Verfügung.

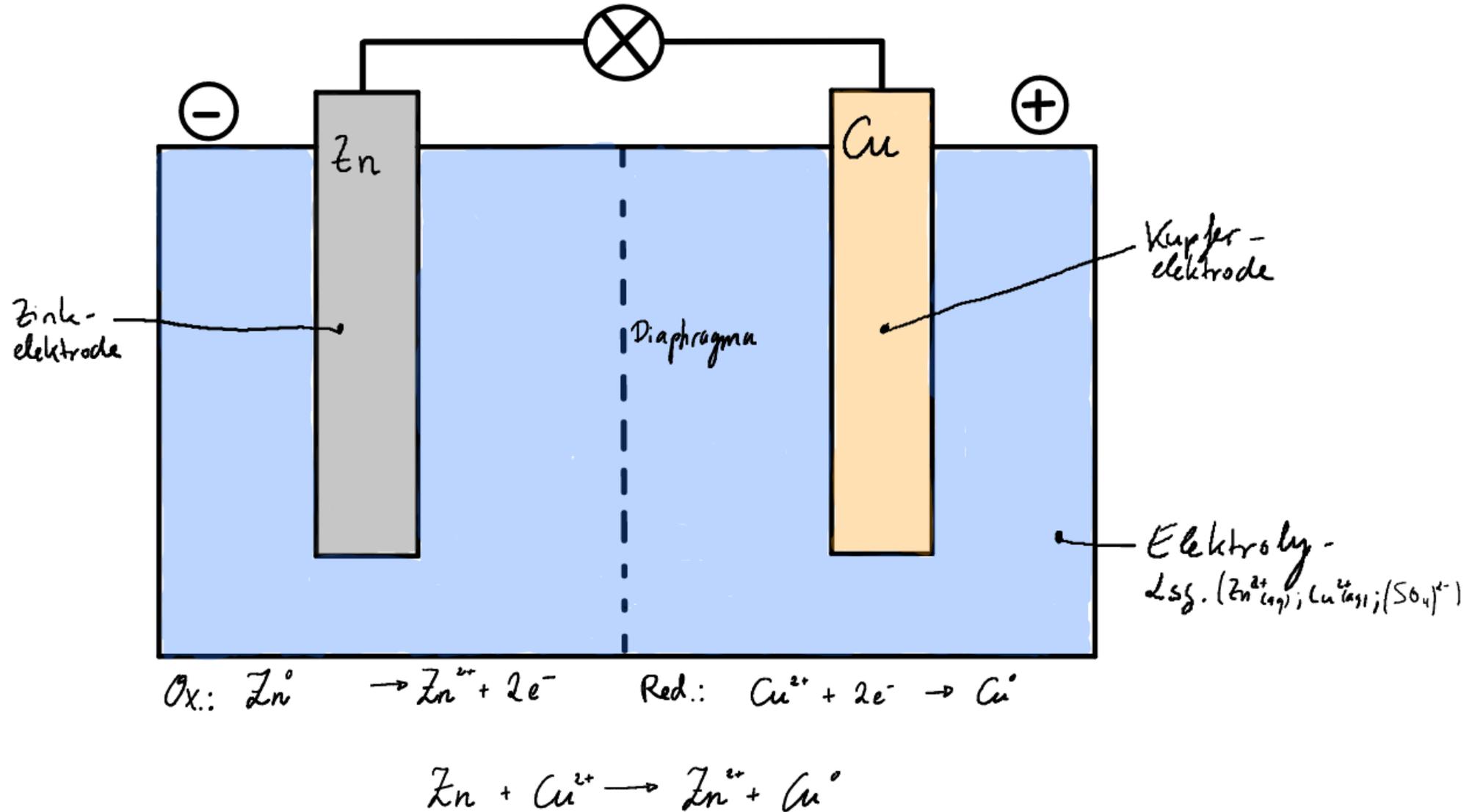
Elektrochemische Spannungsreihe

Standardpotentiale in V ($c = 1 \text{ mol/L}$, bei $\vartheta = 25 \text{ °C}$ und $p = 101,3 \text{ kPa}$)

1.	Zn/Zn ²⁺	-0,76
2.	Fe/Fe ²⁺	-0,41
3.	H ₂ , 2 H ₂ O/2 H ₃ O ⁺	0,00
4.	Cu/Cu ²⁺	0,35



2.2 Elektrochemie, Säure-Base LK – Batterie zw. d. Bergen





2.2 Elektrochemie, Säure-Base LK – Batterie zw. d. Bergen

$$E_{Cu} = 0,35 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \log \left(0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$$

$$E_{Cu} \approx 0,32 \text{ V}$$

$$E_{Zn} = -0,76 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \log \left(0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$$

$$E_{Zn} \approx -0,79 \text{ V}$$

$$U_{Cu/Zn} = E_{Cu} - E_{Zn} = 0,32 \text{ V} - (-0,79 \text{ V}) = \underline{\underline{1,11 \text{ V}}}$$



2.2 Elektrochemie, Säure-Base LK – Batterie zw. d. Bergen

2. Erläutern Sie unter Angabe von Reaktionsgleichungen die chemischen Vorgänge beim zweiten Experiment. Erläutern Sie mithilfe der Nernst-Gleichung den Einfluss der Konzentration von Schwefelsäure auf die Spannung der Batterie im zweiten Experiment. (14 Punkte)

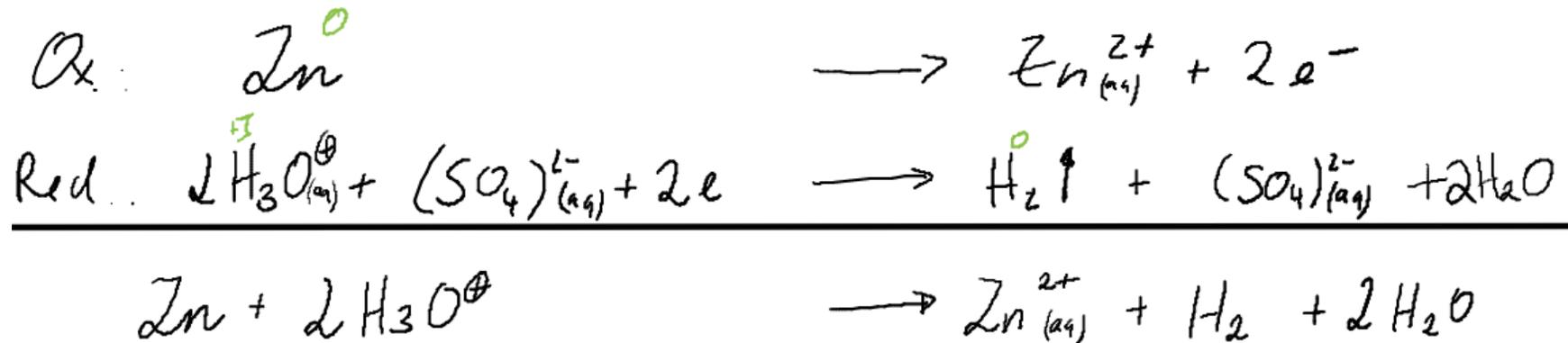
Fachspezifische Vorgaben:

Für das **zweite Experiment (Modellexperiment)** verwendet das Forscherteam Zink- und Kupferelektroden sowie eine Schwefelsäure-Lösung als Elektrolytlösung. Es steht eine Schwefelsäure-Lösung der Konzentration $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,001 \text{ mol/L}$ zur Verfügung. Bei leitender Verbindung der beiden Elektroden im zweiten Experiment konnte nach einiger Zeit eine leichte Gasentwicklung an der Kupferelektrode beobachtet werden.

Nernst-Gleichung für eine Wasserstoff-Halbzelle: $E = 0,059 \text{ V} \cdot \lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$



2.2 Elektrochemie, Säure-Base LK – Batterie zw. d. Bergen



- Zn hat das geringere SEP \rightarrow wird oxidiert
- H_2 hat ein höheres SEP \rightarrow wird an der Cu-Elektrode reduziert



2.2 Elektrochemie, Säure-Base LK – Batterie zw. d. Bergen

- es liegt eine H_2 -Halbzelle vor
- das SEP von H_2 ist abhängig von der Konz. an H_3O^+

$$E = E_0 + \frac{0,059V}{z} \cdot \log(c(H_3O^+))$$

↑
bei sinkender
 $c(H_3O^+)$ sinkt
dadurch das Gesamt-
potential der
Halbzelle

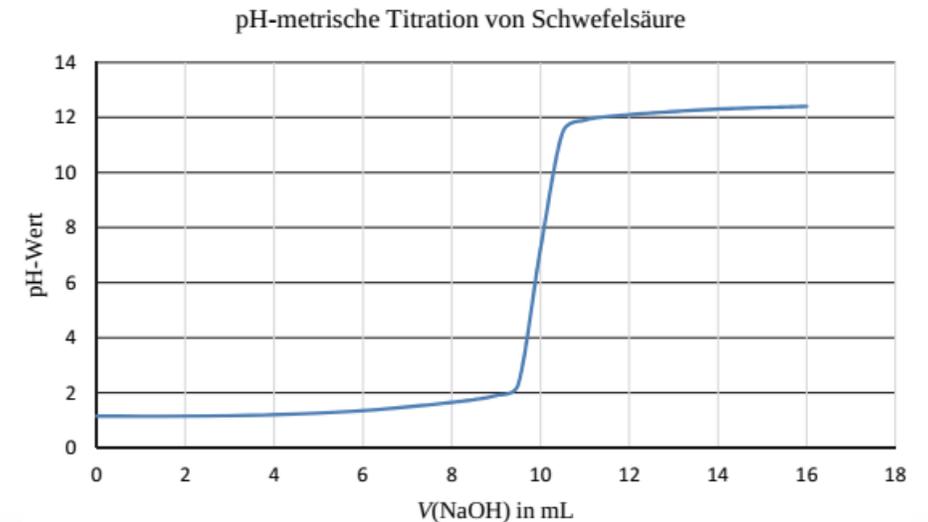
⇒ Spannung der Batterie sinkt.



2.2 Elektrochemie, Säure-Base LK – Batterie zw. d. Bergen

3. Erklären Sie den Verlauf der Titrationskurve (Abbildung 1). Berechnen Sie die Konzentration der Schwefelsäure-Lösung beim dritten Experiment. Diskutieren Sie die beiden eingesetzten Analysemethoden auch im Hinblick auf ihre Eignung zur Analyse des Flusswassers. (22 Punkte)

Zur Bestimmung der Konzentration einer unbekanntes Schwefelsäure-Lösung (**drittes Experiment**) wurde zunächst eine Titration mit einem Indikator und vergleichend eine pH-metrische Titration einer Probelösung ($V(\text{Probe}) = 100 \text{ mL}$) durchgeführt. Eine Konzentrationsbestimmung soll später auch mit einer Probe des Flusswassers erfolgen. Die Messwerte der pH-metrischen Titration mit Natronlauge-Maßlösung ($c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$) ergeben folgende Grafik:



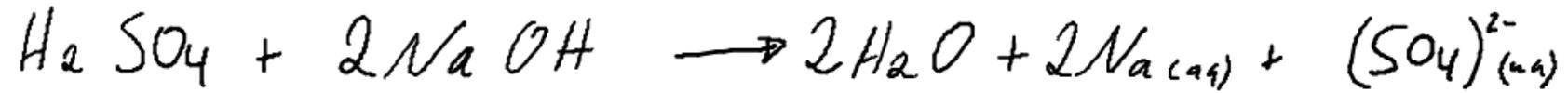


2.2 Elektrochemie, Säure-Base LK – Batterie zw. d. Bergen

- Kurve zeigt die Titration einer starken Säure mit einer starken Base
- Der pH-Wert ändert sich bis zur Zugabe von 9,5 ml NaOH wenig und wird von der Konz. der H_2SO_4 bestimmt.
- Der pH-Wert steigt zw. der Zugabe von 9,5 ml und 10,5 ml NaOH stark an. Der Äquivalenzpunkt entspricht dem Wendepunkt der Kurve nach 10 ml NaOH.
- Nach dem Äquivalenzpunkt wird der pH-Wert von der Konzentration der überschüssigen NaOH bestimmt.



2.2 Elektrochemie, Säure-Base LK – Batterie zw. d. Bergen



$$\overset{\text{ÄP}}{\text{ÄP}} = \text{NP}$$

$$2 \cdot n(\text{H}_3\text{O}^{\oplus}) = n(\text{NaOH})$$

$$c = \frac{n}{V}$$

$$2 \cdot n(\text{H}_3\text{O}^{\oplus}) = c \cdot V \quad | :2$$

$$c \cdot V = n$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^{\oplus}) = \frac{c \cdot V}{2}$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^{\oplus}) = \frac{1 \text{ mol} \cdot \cancel{\text{l}^{-1}} \cdot 0,01 \cancel{\text{ l}}}{2}$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^{\oplus}) = 0,005 \text{ mol}$$



2.2 Elektrochemie, Säure-Base LK – Batterie zw. d. Bergen

- pH-Wert Bestimmung durch pH-Meter:
 - Bestimmung einfacher möglich ohne großen Aufbau
 - präziseres Ergebnis, da nicht so stark von Arbeitsgenauigkeit abhängig.
 - pH-Meter muss vorher justiert werden (geeicht)
 - anfällig gegenüber gelösten Metallionen?
- pH-Wert Bestimmung durch einen Indikator:
 - bedarf vieler verschiedener Apparaturen und Instrumente. Es muss viel vor Ort mitgebracht werden.
 - präzises Arbeiten für genaue Messung ist essentiell, im Feld eher schwierig



2.2 Elektrochemie, Säure-Base LK – Batterie zw. d. Bergen

4. Vergleichen Sie das zweite Experiment (Modellexperiment) mit der „Batterie zwischen den Bergen“. Beurteilen Sie, inwieweit das Modellexperiment die Realität abbildet.
(12 Punkte)



2.2 Elektrochemie, Säure-Base LK – Batterie zw. d. Bergen

- die in den Bergen vorhandenen Metallerze stellen im Experiment die jeweiligen Elektroden dar.
- der schwefelsäurehaltige Fluss dient als Elektrolyt-Lsg.
- die Berge sind jedoch nicht eine Art Kabel verbunden, wie die Elektroden.
- [...]
- Das Vorkommen reiner Metalle in den Bergen ist relativ unwahrscheinlich/gering (hauptsächlich als Erze)
- Elementarer Schwefel ist wasserunlöslich, könnte sich über die Rxn mit $O_2 \rightarrow SO_2$ bilden und dann zu H_2SO_4 geringe Konz. an H_2SO_4 denkbar.
- [...]



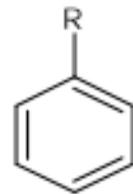
2.3 Farbstoffe LK – Farbnachweise für die Aminosäuren

1. Geben Sie die Farbstoffklasse für den bei der Pauly-Reaktion mit Tyrosin gebildeten Farbstoff A an. Erläutern Sie anhand von Strukturformeln die charakteristischen Reaktionsschritte (Mechanismus) und Reaktionsbedingungen der Pauly-Reaktion am Beispiel von Tyrosin. Begründen Sie, warum Phenylalanin im Gegensatz zu Tyrosin keine positive Pauly-Reaktion zeigt. (20 Punkte)

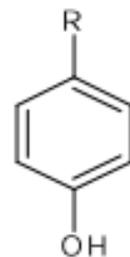
Fachspezifische Vorgaben:

Versuch 1: Pauly-Reaktion

Eine Lösung von Sulfanilsäure in verdünnter Salzsäure wird unter Kühlung mit einer Natriumnitrit-Lösung versetzt. Diese Mischung wird zu einer alkalischen, farblosen Tyrosin-Lösung gegeben. Es bildet sich eine intensiv rot gefärbte Lösung (Farbstoff A). Führt man den gleichen Versuch mit Phenylalanin durch, ist keine Färbung zu erkennen.



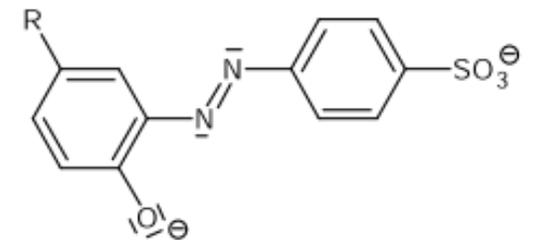
Phenylalanin



Tyrosin



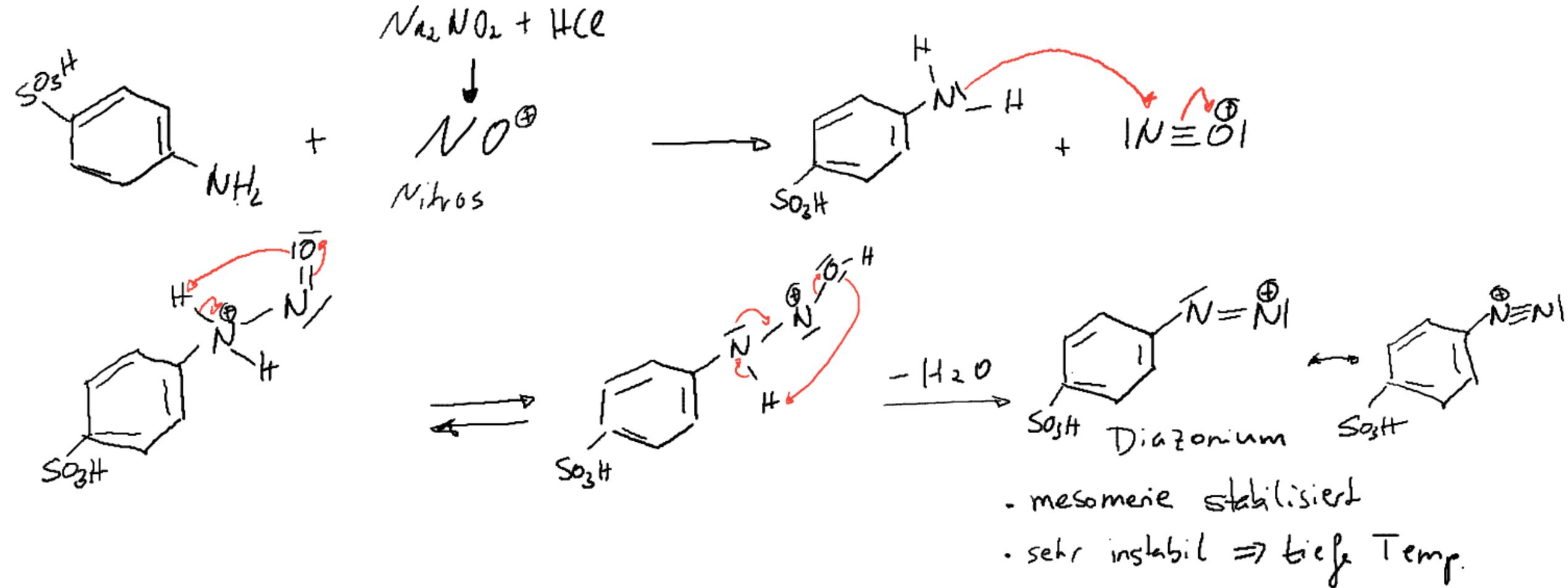
Sulfanilsäure



Farbstoff A

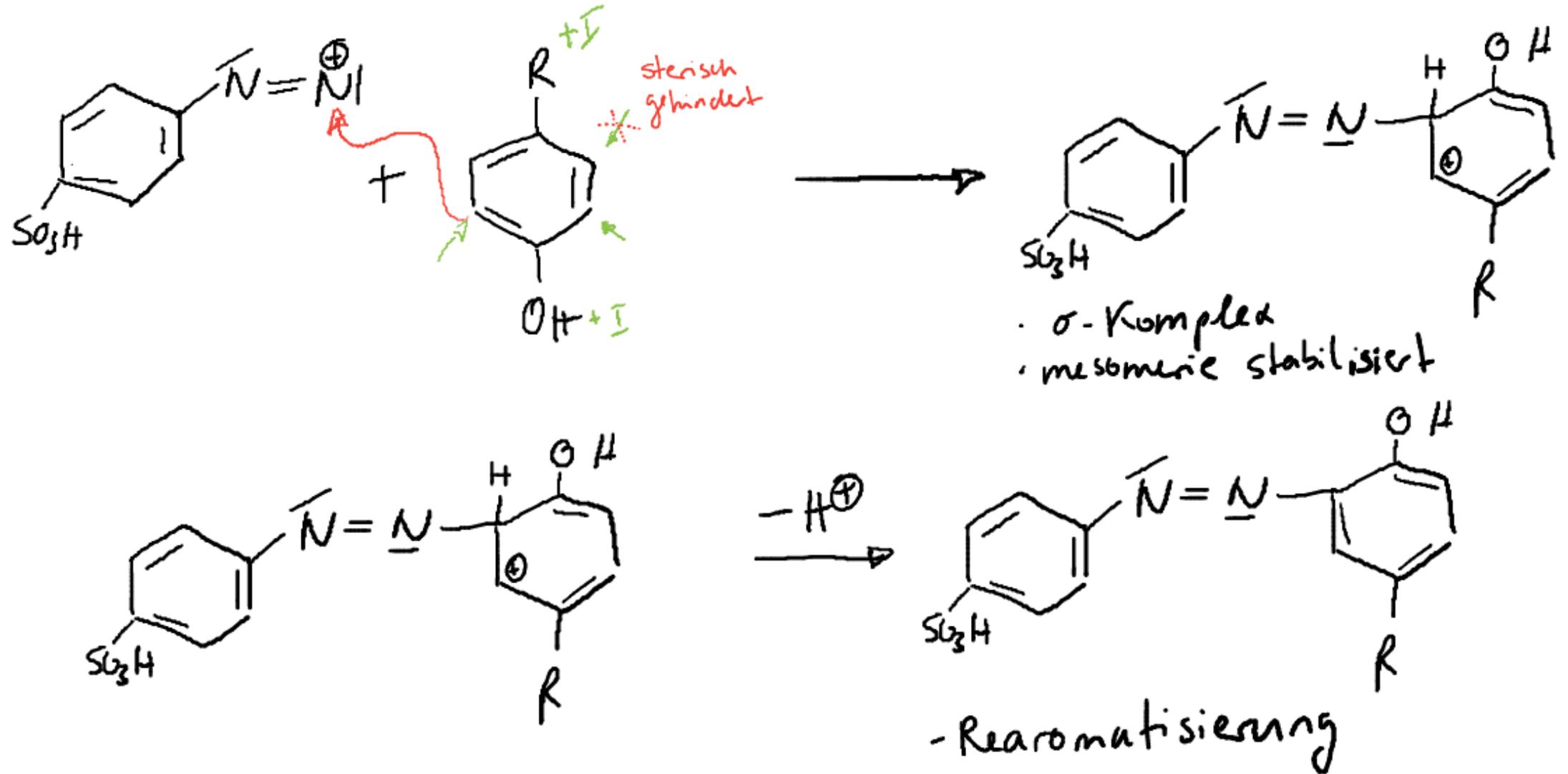


2.3 Farbstoffe LK – Farbnachweise für die Aminosäuren





2.3 Farbstoffe LK – Farbnachweise für die Aminosäuren





2.3 Farbstoffe LK – Farbnachweise für die Aminosäuren

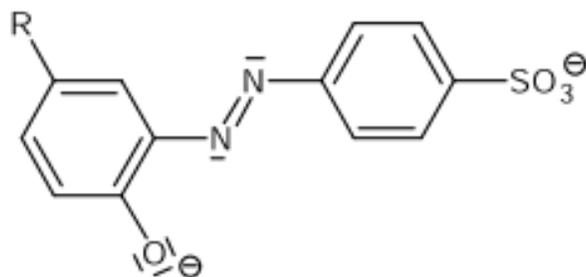
- Die Hydroxid-Gruppe des Tyrosins aktiviert das Tyrosin gegenüber dem elektrophilen Angriff des Diazonium-Ions.
- Phenylalanin erfährt diese Aktivierung nicht, daher keine Rxn.



2.3 Farbstoffe LK – Farbnachweise für die Aminosäuren

2. Erklären Sie den Zusammenhang zwischen Farbigkeit und Molekülstruktur anhand des bei der Pauly-Reaktion mit Tyrosin gebildeten roten Farbstoffs A. Skizzieren Sie ein mögliches Absorptionsspektrum von Farbstoff A. Geben Sie zu Farbstoff A zwei mesomere Grenzstrukturen an. (16 Punkte)

Fachspezifische Vorgaben:



Farbstoff A

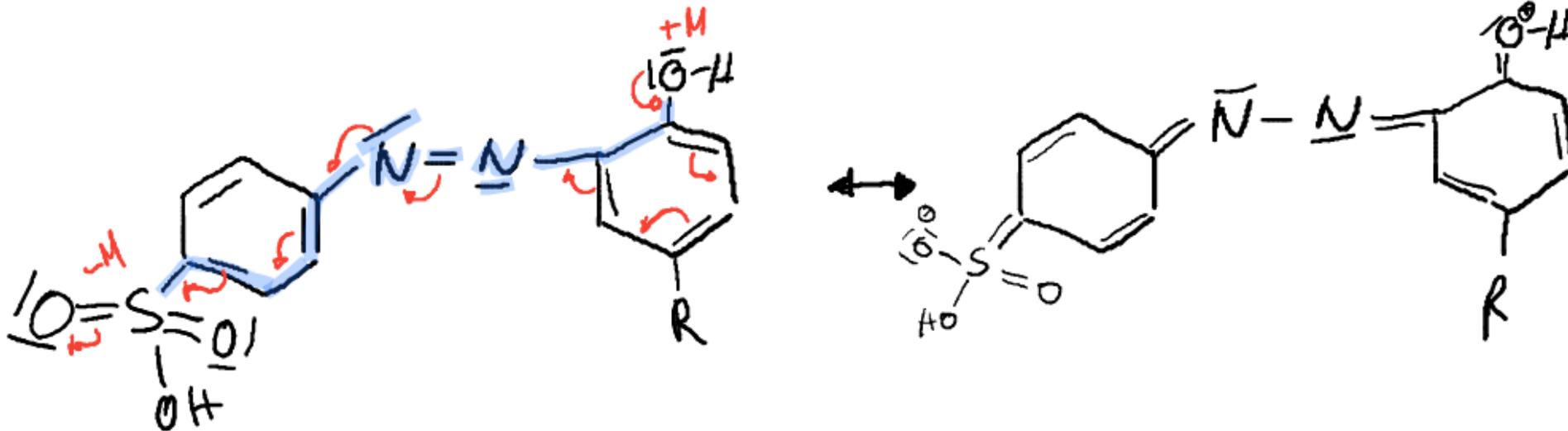
(in alkalischer Lösung)

Wellenlänge λ in nm	Spektralfarbe	Komplementärfarbe
400 – 435	violett	gelbgrün
435 – 480	blau	gelb
480 – 490	grünblau	orange
490 – 500	blaugrün	rot
500 – 560	grün	purpur
560 – 580	gelbgrün	violett
580 – 595	gelb	blau
595 – 605	orange	grünblau
605 – 770	rot	blaugrün



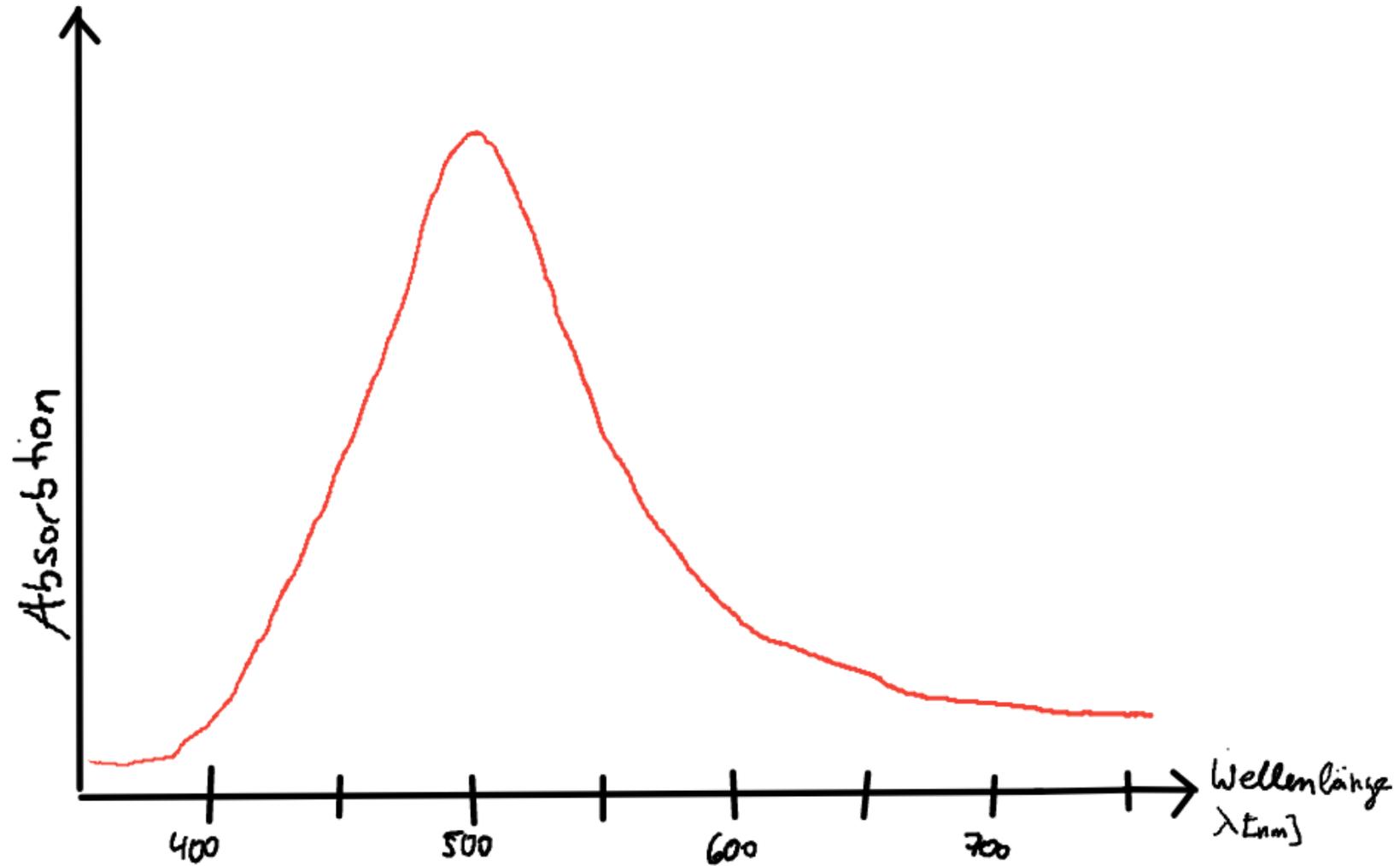
2.3 Farbstoffe LK – Farbnachweise für die Aminosäuren

- Anregung delokalisierte Elektronen im Chromophor
- Chromophor: Kette von delokalisierten π -Elektronen
- Auxochrome: HO-Gruppe
- Antiauxochrome: HO_2S -Gruppe
- Bathochromer Effekt verschiebt das Absorptionsspektrum in den





2.3 Farbstoffe LK – Farbnachweise für die Aminosäuren





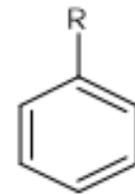
2.3 Farbstoffe LK – Farbnachweise für die Aminosäuren

3. Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Xanthoprotein-Reaktion am Beispiel von Phenylalanin an. Geben Sie begründet die Strukturformeln für die aus Tyrosin und Phenylalanin entstehenden farbigen Produkte B und C an. Begründen Sie, warum das farbige Produkt B einen Farbwechsel im Alkalischen zeigt. (18 Punkte)

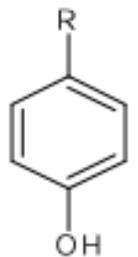
Fachspezifische Vorgaben:

Versuch 2: Xanthoprotein-Reaktion

Eine Tyrosin-Lösung wird mit konzentrierter Salpetersäure-Lösung versetzt und erhitzt. Es tritt eine intensive Gelbfärbung (Produkt B) auf. Bei Zugabe von Natronlauge ist ein Farbwechsel nach orange zu beobachten. Gibt man zu einer Phenylalanin-Lösung Salpetersäure und erhitzt, ist ebenfalls eine intensive Gelbfärbung (Produkt C) zu erkennen, die aber bei Zugabe von Natronlauge bestehen bleibt.



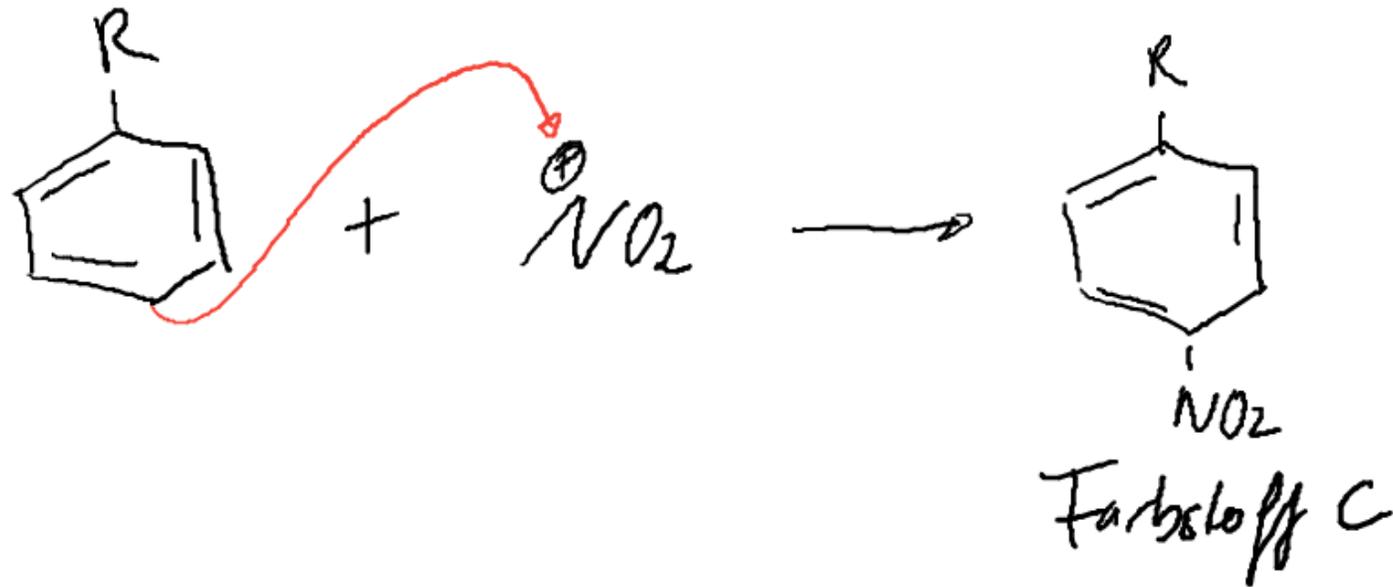
Phenylalanin



Tyrosin

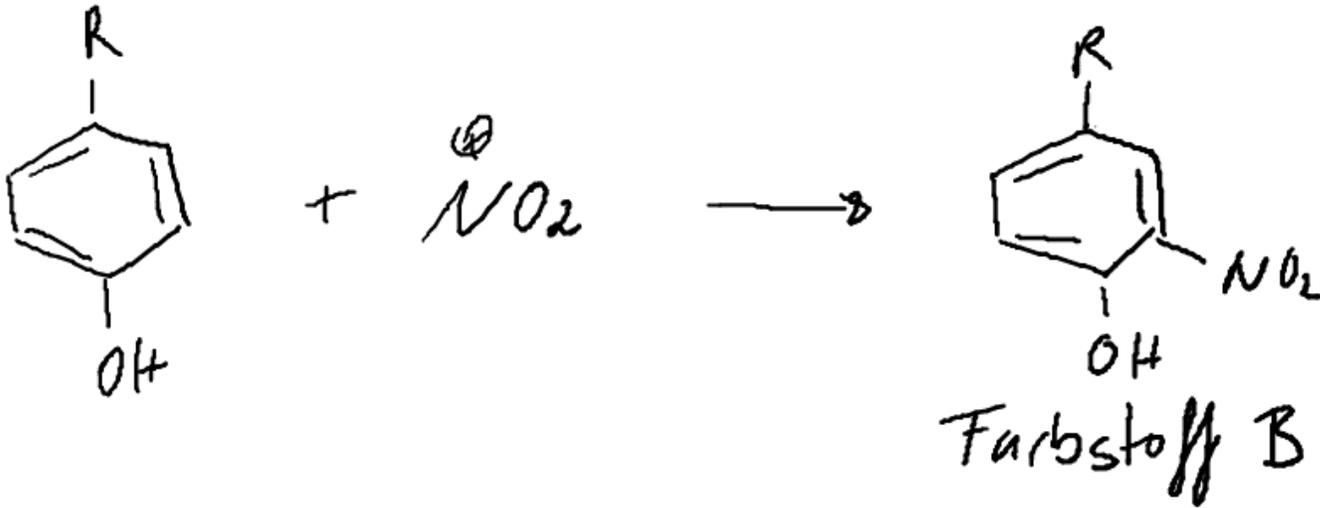


2.3 Farbstoffe LK – Farbnachweise für die Aminosäuren





2.3 Farbstoffe LK – Farbnachweise für die Aminosäuren



- beide Substituenten dirigieren in ortho Stellung, durch den +I-Eff. bzw. +M-Eff. der HO-Gruppe $M\text{-Eff} > I\text{-Eff.}$
- R- ist der größere Substituent
→ sterisch gehindert

- Farbwechsel im basischen Milieu, da Protonenabgabe durch HO-Sub. möglich.
- ⇒ Verstärkung des +M-Eff. und Verschiebung des Absorptionsspektrums in größere Wellenlängen → orange



2.3 Farbstoffe LK – Farbnachweise für die Aminosäuren

4. Erklären Sie, welche Beobachtungen bei Versuch 3 zu erwarten sind. Entwickeln Sie mithilfe der vorgestellten Reaktionen einen Versuch, der eine Abschätzung des Tyrosin-Phenylalanin-Verhältnisses im Blutserum ermöglicht. (12 Punkte)

Fachspezifische Vorgaben:

Versuch 3:

Es werden Lösungen, die Tyrosin und Phenylalanin enthalten, hergestellt:

- Lösung 1 mit einem hohen Tyrosin- und einem geringen Phenylalanin-Gehalt,
- Lösung 2 mit einem geringen Tyrosin- und einem hohen Phenylalanin-Gehalt.

Diese Lösungen werden geteilt. Mit dem einen Teil wird die Pauly-Reaktion, mit dem anderen Teil die Xanthoprotein-Reaktion durchgeführt.



2.3 Farbstoffe LK – Farbnachweise für die Aminosäuren

V1:

- Lsg. 1: hoher T-Gehalt → große Mengen des roten Farbstoffs entstehen (tief rot)
- Lsg. 2: kaum T viel P → nur minimale Mengen des Farbstoffes entstehen (max. leicht rot)

V2:

- Bei beiden Lsg. entsteht durch die Reaktion ein gelber Farbstoff. Da in Lsg. 1 ein hoher T-Gehalt ist, wird sich dieser durch Zugabe von OH^- orange verfärben. Bei Lsg. 2 ist dies nicht zu erwarten.



2.3 Farbstoffe LK – Farbnachweise für die Aminosäuren

- Blutserum ist von Natur aus gelblich gefärbt, daher wäre eine Analyse auf Basis des V2 eher ungeeignet, da sich die Farben zu ähnlich sind.
- Daher wäre aufgrund der intensiveren und unterschiedlicheren Farbe eine Analyse auf Basis von V1 sinnvoll.
- Da das Diazonium-Ion instabil ist, kann dieses erst mit Testbeginn hergestellt werden.
- Fertige Mischung eines Anilin-Derivats (abhängig von Preis/Gefahr/Farbgebung) und Nitrit-Salz. Dies wird mit dem Serum vermischt und anschließend leicht angesäuert. Bei hohem T-Gehalt tiefe Färbung, bei hohem P- Gehalt kaum/leichte Färbung.



Fragen ?

Viel Erfolg
&
Danke fürs Zuhören