

## 1. VD / F2002 / BAUG, CHEM, ERDW, UMWN

### Schriftliche Prüfung - Chemie

**Aufgabe 1: Kinetik****(10 Punkte)**

Hypochlorit-Ionen  $\text{OCl}^-$  reagieren in Lösung mit dem blauen Lebensmittelfarbstoff Erioglaucin (E) zu einem farblosen Produkt. Das Geschwindigkeitsgesetz dieser Entfärbungsreaktion ist partiell je erster Ordnung in den zeitabhängigen Konzentrationen von Farbstoff und Hypochlorit:

$$\frac{d[\text{E}](t)}{dt} = k[\text{E}](t)[\text{OCl}^-](t) \quad (1.1)$$

$k$  ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion.

Nach dem Mischen von  $4.27 \mu\text{mol}$  E und  $0.026 \text{ mol}$   $\text{NaOCl}$  in  $1 \text{ L}$  Wasser bei  $28^\circ\text{C}$  wurde die Konzentration des Farbstoffs als Funktion der Zeit  $t$  gemessen:

$t / \text{min}$	0	1	2	3	4	5	6	7
$[\text{E}] / \mu\text{M}$	4.27	2.47	1.77	1.12	0.71	0.48	0.33	0.22

- a) Die Anfangsbedingungen wurden so gewählt, dass die Reaktion gemäss einer Kinetik pseudo-1. Ordnung verläuft. Erläutern Sie das kurz !
- b) Integrieren Sie das vereinfachte Geschwindigkeitsgesetz und geben Sie die Konzentration von E analytisch als Funktion der Zeit  $t$  an.
- c) Bestimmen Sie aus den angegebenen Daten die Geschwindigkeitskonstante  $k$  bei  $28^\circ\text{C}$  (inkl. korrekte Einheit). Verwenden Sie dazu eine Linearisierung der Daten und die entsprechende graphische Auftragung auf Millimeterpapier !
- d) Bei einer Halbierung der Anfangskonzentration von  $\text{OCl}^-$  verdoppelt sich im Experiment die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  der Entfärbungsreaktion. Berechnen Sie  $t_{1/2}$  unter diesen Bedingungen.
- e) Die Arrhenius-Aktivierungsenergie für die Entfärbungsreaktion beträgt  $E_a = 75 \text{ kJmol}^{-1}$ . Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante  $k$  bei  $10^\circ\text{C}$ . Verläuft die Reaktion schneller oder langsamer als bei  $28^\circ\text{C}$  ?

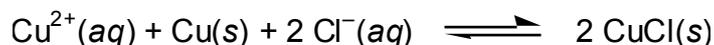
**Aufgabe 2: Redox****(6 Punkte)**

- a) Eine galvanische Zelle, bestehend aus zwei Wasserstoff-Halbzellen ( $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$ ,  $p(\text{H}_2)=1 \text{ bar}$ ), liefert eine Spannung von  $0.16 \text{ Volt}$ . Die erste Halbzelle weist einen pH-Wert von  $1.0$  auf und die darin eingetauchte Pt-Inertelektrode ist positiv (Kathode). Wie gross ist der pH in der zweiten Halbzelle ?
- b) Aus den Standard-Reduktionspotenzialen  $E^0(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})) = +0.34 \text{ V}$  und  $E^0(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}^+(\text{aq})) = +0.15 \text{ V}$  berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der Disproportionierungsreaktion:



Erwarten Sie, dass sich signifikante Mengen  $\text{Cu}^+(\text{aq})$  bilden, wenn man einen Kupferstab in eine  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ -Lösung taucht?

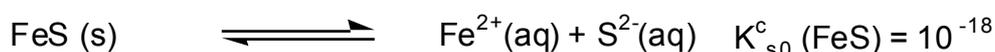
- c)  $\text{CuCl}$  ist ein schwerlösliches Salz ( $K_{\text{SO}} = 3.2 \cdot 10^{-7}$ ). Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:



### Aufgabe 3: Anorganische Chemie

(9 Punkte)

- a) Eisen kommt in der Natur als Mischoxid *Magnetit*  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (=  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) vor. Bestimmen Sie die Oxidationszahlen des Eisens in dieser Verbindung und formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die aluminothermische Herstellung von Eisen aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
- b) Eine wässrige Lösung von Eisen(II)-sulfat  $\text{FeSO}_4$  wird mit einem Überschuss an Schwefelwasserstofflösung versetzt. Die Totalkonzentration an gelöstem  $\text{H}_2\text{S}$  betrage  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Ermitteln Sie den pH-Wert (graphisch oder rechnerisch), bei dem Eisensulfid  $\text{FeS}$  bis zu einer Restkonzentration von  $[\text{Fe}^{2+}] \approx 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ausfallen würde.



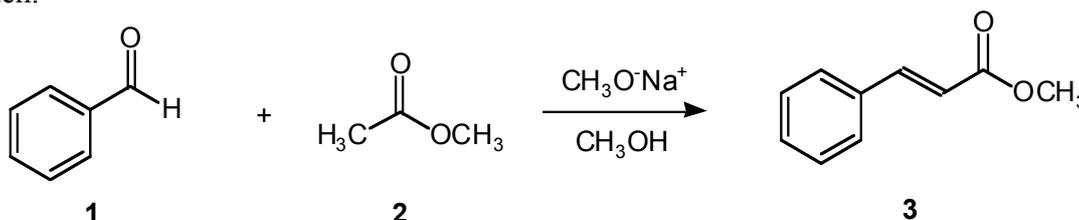
- c) Eisen bildet als Übergangsmetall zahlreiche Komplexe.  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ist ein oktaedrischer low-spin-Komplex. Zeichnen Sie die Besetzung der  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld. Ist dieser Komplex dia- oder paramagnetisch?
- d) Eisen(0) bildet mit Kohlenmonoxid einen diamagnetischen Carbonyl-Komplex  $\text{Fe}(\text{CO})_x$ , welcher der Edelgas-Regel gehorcht. Bestimmen Sie die Koordinationszahl  $x$ . Zeichnen Sie dazu die Elektronenbesetzung der Orbitale des Eisens (3d, 4s, 4p) im Grundzustand und im angeregten Zustand, sowie die Elektronenbesetzung der Orbitale im Komplex. Welche Hybridisierung liegt vor? Welche Geometrie folgt daraus?

### Aufgabe 4: Organische Chemie

(3 + 5 Punkte)

#### Synthese von Zimtsäuremethylester

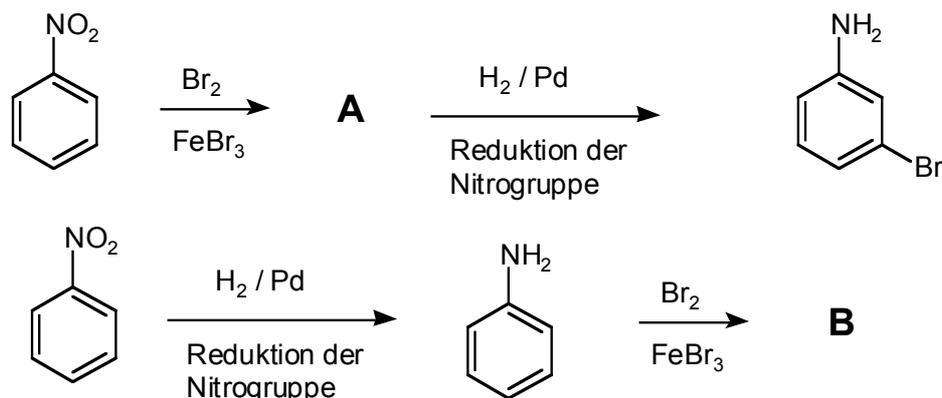
Zimtsäuremethylester (**3**) kann aus Benzaldehyd (**1**) und Essigsäuremethylester (**2**) hergestellt werden.



- a) Formulieren Sie einen detaillierten Reaktionsmechanismus für obige Reaktion!
- b) Können Nebenreaktionen auftreten? Wenn ja, welche?

### Isomere Aniline

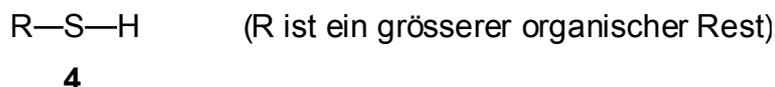
Zur Herstellung zweier isomerer Bromaniline wurden folgende Reaktionen durchgeführt:



- c) Vervollständigen Sie das Schema (zeichnen Sie Strukturformeln für A und B)  
 d) Formulieren Sie einen Reaktionsmechanismus für die Umwandlung von Nitrobenzen zu A

### Entgiftung in Zellen

Wenn Methylbromid in eine Zelle eindringt, so kann dies sehr schnell zu irreversiblen Schäden des genetischen Materials führen. Dagegen haben die Zellen Entgiftungsmechanismen entwickelt. Glutathion (**4**) ist in vielen Zellen ein wichtiges Entgiftungsmittel. Die wirksame funktionelle Gruppe ist eine Thiolgruppe.



Das Anion von Glutathion (R-S<sup>-</sup>) ist ein gutes Nucleophil (n = 7.0). Es reagiert mit Methylbromid (CH<sub>3</sub>Br) in einer S<sub>N</sub>-Reaktion zum methylierten Glutathion R-S-CH<sub>3</sub> (Rkt 1).



- e) Um welchen Typ von S<sub>N</sub>-Reaktion handelt es sich hier? Formulieren Sie einen detaillierten Reaktionsmechanismus.  
 f) Da Wasser auch ein Nucleophil ist, kann es mit dem Methylbromid reagieren (Rkt. 2).  
 Wie gross ist das Verhältnis  $\frac{[\text{R-S-CH}_3]}{[\text{CH}_3\text{OH}]}$  zu Beginn der Reaktion?



### Daten:

□ = 25 °C; pH = 7.3; pK<sub>a</sub>(R□ SH) = 10.3; Konzentration c<sub>R□ SH</sub> = 10<sup>-2</sup> M;  
 Nucleophilieparameter n<sub>RS<sup>-</sup></sub> = 7.0

### Aufgabe 5: Cyanid als Komplexbildungs-Ligand von Schwermetallen (10 Punkte)

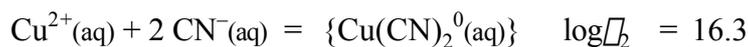
Eine wässrige Lösung von basischem Natriumcyanid wird häufig bei der Goldgewinnung eingesetzt. In diesem Zusammenhang kam es vor gut 2 Jahren wegen eines Dammbrechens in Rumänien zu einem schweren Gewässerunfall: In die Theiss, Grenzfluss zwischen Rumänien und Ungarn, wurden grosse Mengen Cyanid (CN<sup>-</sup>) eingebracht. Die in die Theiss gelangte

Cyanidlauge hatte neben der akuten Toxizität von HCN resp.  $\text{CN}^-$  auch gravierende Langzeitfolgen, weil das Cyanidanion auch als Ligand vieler Schwermetallkationen wirkt. In Teilaufgabe A) geht es darum, die Auswirkungen des  $\text{CN}^-$  auf *verschiedene* Schwermetalle miteinander zu vergleichen; in Teilaufgabe B) sollen rechnerisch die Konzentrationen der unkomplexierten und aller Cyanokomplexe *eines einzigen Schwermetalles* ermittelt werden.

- A) Die im Gewässer gelösten Schwermetalle seien  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$  und diese haben alle dieselbe Totalkonzentration von je 4 Mikromolar. Die durch den Unfall in den Fluss eingebrachte Cyanidlauge ergab dort eine Totalkonzentration an Cyanid von 4 Millimol  $\text{CN}^-$  pro Liter. Machen Sie für die folgenden Fragen halbquantitative Abschätzungen, keine genauen Rechnungen!
- Schätzen Sie ab, wie gross ungefähr die maximale Gesamtkonzentration des komplexierten Cyanids ist.
  - Schätzen Sie damit ab, wie gross ungefähr die Konzentration des freien, unkomplexierten Cyanids ist.
  - Berechnen Sie mithilfe des Schätzwertes **b)** die ungefähre Konzentration der unkomplexierten Spezies für jedes Metallion.
  - Wie gross ist für jedes Metall ca. die Konzentration der komplexierten Spezies?

#### Daten

Die zu berücksichtigenden Komplexgleichgewichte und ihre Gleichgewichtskonstanten sind:



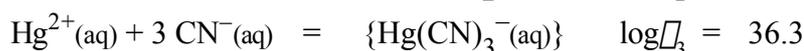
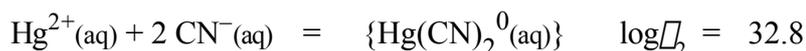
Die Metall-totalkonzentrationen sind:  $[\text{Ni}(\text{II})]_{\text{tot}} = [\text{Cu}(\text{II})]_{\text{tot}} = [\text{Mn}(\text{II})]_{\text{tot}} = 4 \mu\text{M}$

Die Cyanid-totalkonzentration ist:  $[\text{CN}^{-}]_{\text{tot}} = 4 \text{ mM}$

- B) Metallkation und Ligand können in verschiedenen Zusammensetzungen Komplexe bilden. Für das zweiwertige Quecksilber gelten die unten aufgeführten Komplexe, deren Bildungsgleichungen und Brutto-Gleichgewichtskonstanten. Die Totalkonzentration des Metalls und des Liganden seien gleich wie in Teilaufgabe A).
- Bestimmen Sie die zwei dominanten Spezies und ungefähr deren Anteile an der totalen gelösten Quecksilber(II)-konzentration. Rechnen Sie mit vernünftigen Vereinfachungen, aber geben Sie diese an.

#### Daten

Zu berücksichtigende Komplexgleichgewichte und ihre Gleichgewichtskonstanten:



Die Quecksilber(II)-totalkonzentration ist:  $[\text{Hg}(\text{II})]_{\text{tot}} = 4 \mu\text{M}$

Die Cyanid-Totalkonzentration ist:  $[\text{CN}^{-}]_{\text{tot}} = 4 \text{ mM}$

***Viel Erfolg !***