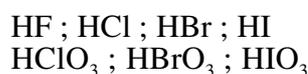


1. VD/ F2004 / BAUG, ERDW, MATL, UMNW Schriftliche Prüfung – Chemie I & II

Aufgabe 1: Anorganische Chemie

Die 17. Gruppe des Periodensystems (Halogene) besteht aus den Elementen F, Cl, Br, I und At.

- A) Die Halogene bilden eine grosse Anzahl von Säuren. Ordnen Sie die zwei angegebenen Reihen entsprechend ihrer Säurestärke. Beginnen Sie jeweils mit der stärksten Säure und begründen Sie die Reihenfolge.



Gleich konzentrierte, wässrige Lösungen von HCl, HBr und HI zeigen trotz unterschiedlicher pK_a-Werte den gleichen pH-Wert. Warum?

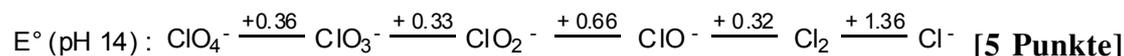
Reagieren die wässrigen Lösungen folgender chlorhaltiger Salze sauer, neutral oder alkalisch? Begründen Sie Ihre Wahl jeweils mit Hilfe einer Reaktionsgleichung:



- B) Chlor kann in wässriger Lösung gemäss folgender (nicht ausgeglichener) Gleichungen disproportionieren. Formulieren Sie stöchiometrisch korrekte Gleichungen.



Bestimmen Sie mit Hilfe der Potenzialdiagramme (E°-Werte in Volt) die Standardpotenziale beider Reaktionen und berechnen Sie jeweils die Gleichgewichtskonstante. Unter welchen Bedingungen (sauer oder basisch) disproportioniert Chlor?



- C) Fluor bildet mit vielen Elementen binäre Fluoride. Zeichnen Sie die räumlichen Strukturen der folgenden binären Halogenide (VSEPR-Theorie).



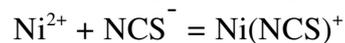
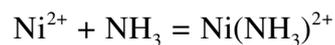
- D) Die wässrige Lösung von Fluorwasserstoff („Flusssäure“) ist 38%ig (Massenprozent). Ihre Dichte beträgt 1.14 g·cm⁻³. Es sollen 500 ml einer 0.02 molaren HF-Lösung hergestellt werden. Wie gehen Sie vor?
Berechnen Sie den pH-Wert der erhaltenen Lösung (pK_a(HF) : 3.45). **[3 Punkte]**

Aufgaben 2 : Thermodynamik

Vorbemerkung:

Runden Sie die numerischen Endergebnisse auf drei signifikante Ziffern (z.B. 0.0410, 16300, $3.41 \cdot 10^8$)

- A) i) CuSO_4 ist sehr gut löslich in Wasser (Löslichkeit 334 g/l bei 25 °C). 0.160 g CuSO_4 werden in einem Liter Wasser bei 25 °C gelöst. Berechnen Sie die Aktivitätskoeffizienten der Kupferionen und der Sulfationen mit der Debye-Hückel-Formel. **[2 Punkte]**
- ii) Eine wässrige Lösung enthalte Ni^{2+} und NCS^- Ionen sowie Ammoniak (Temperatur 25 °C). Der nach der Debye-Hückel-Formel berechnete Aktivitätskoeffizient von Ni^{2+} beträgt 0.950. Nun wird festes NaClO_4 zugegeben, worauf der Aktivitätskoeffizient von Ni^{2+} auf 0.780 fällt (das Volumen bleibt konstant und es fallen keine Stoffe aus). Beschreiben Sie die Auswirkungen der Änderungen der Aktivitätskoeffizienten auf die Lage der folgenden Gleichgewichte (qualitative Aussage ausreichend, aber Begründung erforderlich):

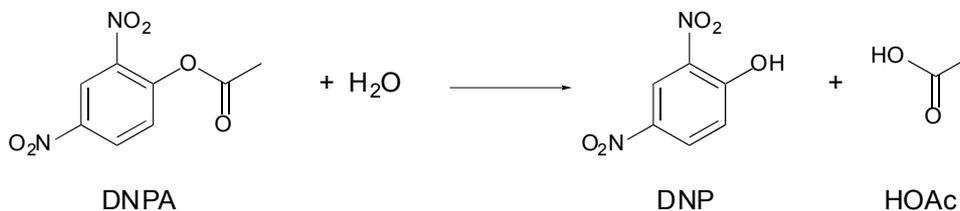


[4 Punkte]

- B) Eine organische Säure wird mit einem Alkohol zusammengegeben, wobei sehr langsam ein Ester und Wasser entsteht. Die Gleichgewichtskonstante wird bei 10 °C mit 0.184 und bei 40 °C mit 0.102 angegeben. **[5 Punkte]**
- i) Berechnen Sie $\Delta_r H^0$ und $\Delta_r S^0$ dieser Reaktion (nehmen Sie an, dass $\Delta_r H^0$ und $\Delta_r S^0$ im angegebenen Temperaturbereich konstant sind)!
- ii) Die Reaktion wird in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Beschreiben Sie qualitativ die Auswirkungen des Katalysators auf $\Delta_r G^0$ bei 10 °C und bei 40 °C.
- C) In einem Klimaraum (22 °C) befindet sich ein luftdicht verschlossenes Glasgefäß. Darin werden 5 Rundkolben mit Kunststoffstopfen aufbewahrt. Jeder Kolben fasst 100 ml und ist mit 60 ml Flüssigkeit gefüllt. In 3 dieser Kolben handelt es sich um eine organische Siliziumverbindung (Partialdruck im Gleichgewicht 1.21 mbar bei 22 °C). In den zwei anderen befindet sich eine organische Säure (Partialdruck im Gleichgewicht 11.3 mbar bei 22 °C). Die beiden Verbindungen reagieren nicht miteinander. Das luftdicht verschlossene Glasgefäß, dessen Restvolumen (Volumen nach Abzug des Volumens der Rundkolben inkl. Wänden und Stopfen) 2 Liter beträgt, wird in einen Schrank gestellt und 3 Jahre vergessen. Während dieser Zeit erweichen die Plastikstopfen auf den Rundkolben durch Einwirkung der organischen Dämpfe und werden undicht, sodass sich die Dämpfe der Säure und der Siliziumverbindung im gesamten luftdicht verschlossenen Glasgefäß ausbreiten und ein neuer Gleichgewichtszustand erreicht wird. **[3 Punkte]**
- i) Wie gross ist der Partialdruck der Säure und der Siliziumverbindung im luftdicht verschlossenen Glasgefäß im Gleichgewicht nach 3 Jahren (Temperatur 22 °C)?
- ii) Beurteilen Sie qualitativ, ob die Summe aller gasförmigen Moleküle nach dem Undichtwerden der Stopfen zunimmt, abnimmt oder exakt gleich bleibt (Begründung erforderlich)!
- iii) Nimmt die Entropie im luftdicht verschlossenen Glasgefäß (inklusive Rundkolben) nach dem Undichtwerden der Stopfen zu, ab oder bleibt sie exakt gleich (*qualitative* Begründung)?
-

Aufgaben 3: Chemische Kinetik

Die *Hydrolyse*, d.h. die Reaktion mit Wasser, ist einer der wichtigsten Umwandlungsprozesse, die organische Stoffe in aquatischer Umgebung eingehen. Als Modellsubstanz für eine reaktionskinetische Untersuchung der EAWAG Dübendorf wurde der aromatische Carbonsäureester *2,4-Dinitrophenylacetat* (DNPA) verwendet (siehe J. Klausen et al. *J. Chem.Educ.* **1997**, 74, 1440).

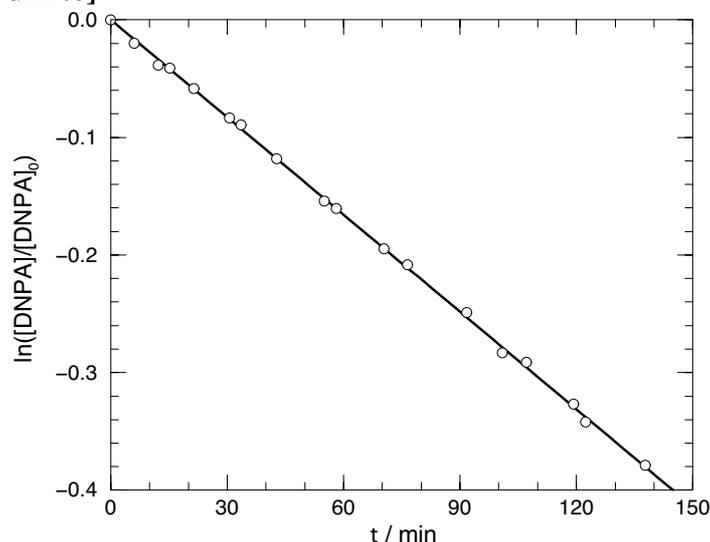


DNAP hydrolysiert mit einer Lebenszeit im Bereich von wenigen Minuten bis Stunden, abhängig vom pH und der Temperatur der Lösung. In pH-neutraler wässriger Lösung verläuft die Hydrolyse von DNAP nach dem Geschwindigkeitsgesetz

$$v_c = -\frac{d[\text{DNAP}]}{dt} = k [\text{H}_2\text{O}] [\text{DNAP}]$$

Unter den gewählten Bedingungen ist $[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{DNAP}]$; die Kinetik ist somit von pseudo-1. Ordnung bezüglich der Konzentration von DNAP. Bei der Durchführung der Messung wurde zu bestimmten Zeiten nach Reaktionsbeginn ($t = 0$) die Konzentration $[\text{DNAP}]$ der Lösung chromatographisch bestimmt. Die Anfangskonzentration $[\text{DNAP}]_0$ war 0.10 mM; die Temperatur betrug konstant 27°C.

- A) Die halblogarithmische (linearisierte) Darstellung zeigt die Abnahme von $[\text{DNAP}]$ als Funktion der Zeit. Bestimmen Sie die *Geschwindigkeitskonstante* k (mit korrekten Einheiten) [4 Punkte]



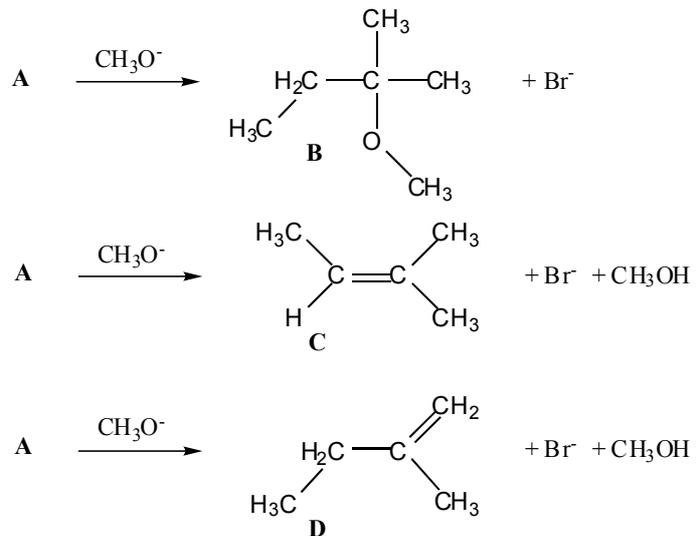
- B) Wie gross ist die *Reaktionsgeschwindigkeit* v_c
 i) zu Beginn der Reaktion und ii) nach Ablauf der Halbwertszeit $t_{1/2}$? [2 Punkte]
- C) Für die effektive Geschwindigkeitskonstante k_{eff} der Kinetik pseudo-1. Ordnung wurden bei verschiedenen Temperaturen die folgenden Werte erhalten:

$\theta / ^\circ\text{C}$	10	20	30	40
$K_{\text{eff}} / \text{s}^{-1}$	$1.24 \cdot 10^{-5}$	$2.68 \cdot 10^{-5}$	$5.51 \cdot 10^{-5}$	$10.8 \cdot 10^{-5}$

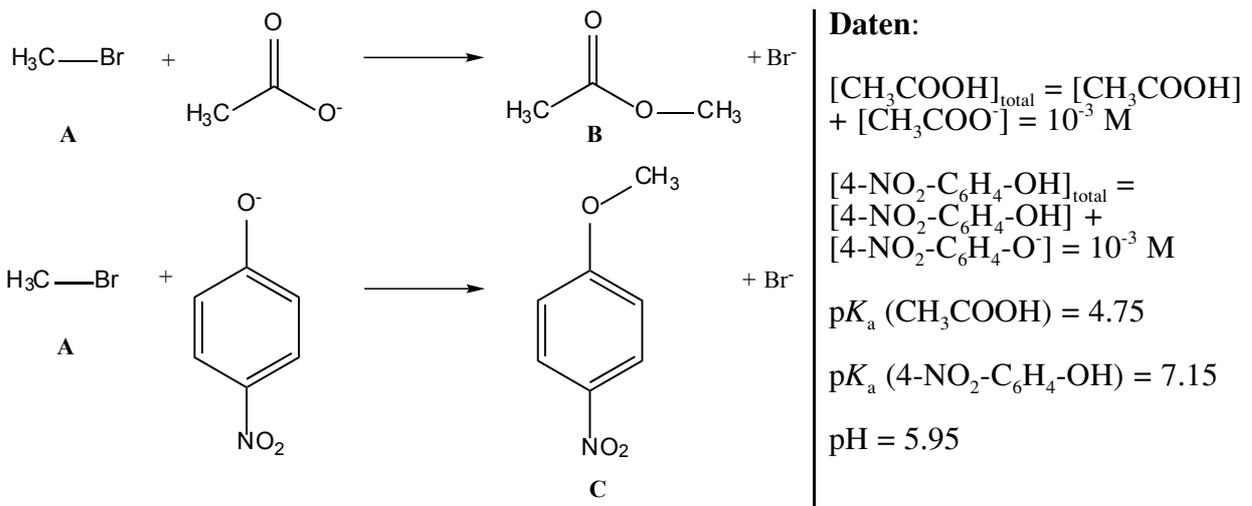
Bestimmen Sie die *Halbwertszeit* $t_{1/2}$ der untersuchten Reaktion bei 15°C. [4 Punkte]

Aufgaben 4: Organische Chemie

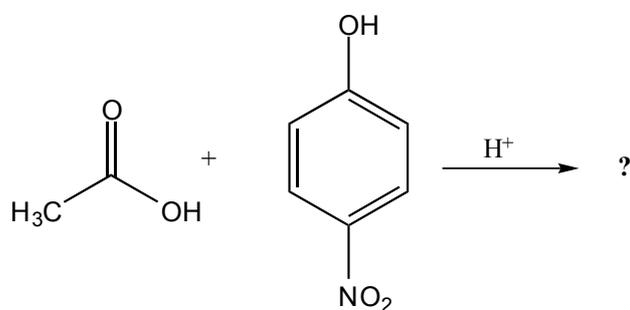
- A) Ein Molekül **A** reagiert mit Methanolat (CH_3O^-) zu verschiedenen Produkten **B**, **C** und **D**. Welche Struktur hat **A**? Geben Sie den Reaktions-Typ für jeden der drei Fälle an, und formulieren Sie detaillierte Reaktionsmechanismen. [5 Punkte]



- B) In einer wässrigen Lösung wird Methylbromid **A** mit Acetat beziehungsweise mit 4-Nitrophenolat zu den Produkten **B** und **C** umgesetzt (beide $\text{S}_{\text{N}}2$). In welchem Verhältnis werden die Produkte **B** und **C** zu Beginn der Reaktion gebildet? [5 Punkte]



- C) Essigsäure und 4-Nitrophenol werden im Verhältnis 1:1 gemischt. Eine katalytische Menge einer starken Säure (z.B. H_2SO_4) wird dazugegeben. Welche Produkte entstehen? Formulieren Sie einen detaillierten Reaktionsmechanismus. [3 Punkte]



*Bitte beachten: Die Aufgabenblätter müssen Sie nicht abgeben.
Ihre Lösungen müssen Sie vollumfänglich auf separate Blätter schreiben.*

Viel Erfolg !