

# 1. VD/ H2002 / BAUG, ERDW, UMWN

## Schriftliche Prüfung - Chemie

### Aufgabe 1: Anorganische Chemie

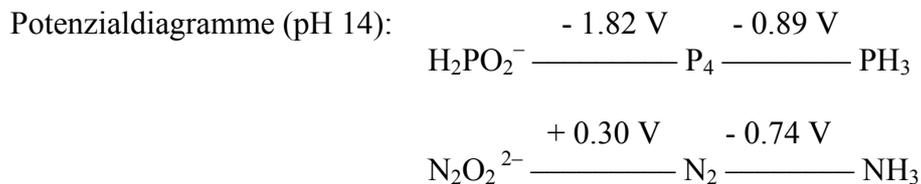
(15 Punkte)

- A) Gasförmiger Ammoniak wird grosstechnisch aus den Elementen hergestellt. Formulieren Sie die Reaktion mit den kleinsten ganzzahligen Stöchiometrie-faktoren. Berechnen Sie für diese Gleichung die Standard-Reaktions-Gibbsenergie  $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K})$  sowie die Gleichgewichtskonstante bei  $T = 298 \text{ K}$ . Entnehmen Sie die benötigten Daten den Tabellen der Thermodynamik.
- B) Aufgrund zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit (hohe Aktivierungsenergie) kann die technische Ammoniaksynthese nicht bei  $T = 298 \text{ K}$  und  $p = 1 \text{ bar}$  durchgeführt werden. Die exotherme Reaktion verläuft in einem Hochdruckreaktor bei mindestens  $400^\circ\text{C}$ . Unter welchen der folgenden Druck- und Temperaturbedingungen wird nach Einstellung des Gleichgewichts die höchste Ammoniak-Ausbeute erreicht? Begründen Sie ihre Wahl.  
a) 200 bar ,  $400^\circ\text{C}$    b) 200 bar ,  $600^\circ\text{C}$    c) 400 bar ,  $400^\circ\text{C}$    d) 400 bar ,  $600^\circ\text{C}$   
Berücksichtigen Sie, dass alle Reaktionspartner als Gase vorliegen. (Es ist keine Rechnung notwendig.)
- C) Ammoniak kann als Oxidationsmittel (OM), Reduktionsmittel (RM), Säure (S) oder Base (B) wirken. Bestimmen Sie die Funktion des Ammoniaks in den folgenden Gleichungen.
- a)  $2 \text{ NH}_3 + 3 \text{ Cl}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 6 \text{ HCl}$   
b)  $\text{Na} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NaNH}_2 + 0.5 \text{ H}_2$   
c)  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{HCO}_3$   
d)  $\text{NH}_3 + \text{LiCH}_3 \rightarrow \text{LiNH}_2 + \text{CH}_4$
- D)  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{PH}_3$  werden mit wässriger Salzsäure umgesetzt. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen. Auf welcher Seite liegt jeweils das Gleichgewicht?  
 $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+) : 9.25$  ;  $\text{pK}_b(\text{PH}_3) : 26$
- E) Die Disproportionierung der Elemente Stickstoff und Phosphor in wässriger alkalischer Lösung kann durch folgende Gleichgewichte (stöchiometrisch nicht ausgeglichen!) beschrieben werden:



Bestimmen Sie die Oxidationszahlen aller Phosphor- und Stickstoffatome.

Bestimmen Sie anhand der Potenzialdiagramme, welches der beiden Elemente bei pH 14 disproportioniert. Stellen Sie für die Disproportionierung dieses Elementes eine stöchiometrisch korrekte Reaktionsgleichung auf und berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante!



- F)  $\text{IF}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{SF}_3(\text{O})\text{CH}_3$  und  $\text{SF}_2(\text{CN})_2$  sind Beispiele von sogenannten hypervalenten Verbindungen des Iods bzw. Schwefels. Starke Lewis-Säuren, z.B.  $\text{SbF}_5$ , sind in der Lage, ein Fluoridion ( $\text{F}^-$ ) aus diesen Molekülen zu abstrahieren (entfernen). Formulieren Sie entsprechende Reaktionsgleichungen und zeichnen Sie die räumliche Struktur aller beteiligten Spezies (VSEPR).

### Aufgabe 2 : Thermodynamik

(10 Punkte)

Das PSI studiert die Möglichkeit, einen Teil des fossilen Brennstoffs zu ersetzen durch einen mit Sonnenenergie regenerierten und geschlossenen Kreislauf von  $\text{Zn}(\text{s}) / \text{ZnO}(\text{s})$ .

Metallisches Zink könnte beim Konsumenten mit Luftsauerstoff unter Energieabgabe zu festem Zinkoxid umgesetzt werden. Das Reaktionsprodukt ( $\text{ZnO}(\text{s})$ ) liesse sich in zentralen Sonnenöfen bei ca. 2'000 °C wieder in Zink und Sauerstoff rückverwandeln.

Beantworten Sie in diesem Zusammenhang die folgenden Teilfragen (alle benötigten Daten stehen unten oder in den Atkins-Tabellen):

- A) Wie gross ist der maximale Energiegewinn bei der Reaktion von metallischem Zink zu festem Zinkoxid bei 25 °C und einem Sauerstoff-Partialdruck von 0.2 bar?
- B) Angenommen, die Reaktion liesse sich als elektrochemische Stromquelle nutzen (Batterie mit Zn als negative und  $\text{O}_2(\text{g})$  als positive Elektrode), welche Spannung (EMK) hätte ein solches Batterie-Element bei  $\theta = 25 \text{ °C}$  und  $p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ bar}$ ?
- C) Jemand behauptet, die massenbezogene Energiedichte (z.B. in kWh pro  $\text{kg}_{\text{Zn}}^{-1}$ ) sei ähnlich gross wie die von Benzin, welches eine Energiedichte von ca.  $13 \text{ kWh} \cdot \text{kg}_{\text{Oktan}}^{-1}$  hat. Stimmt dies, und wie viel Energie lässt sich über obige Reaktion pro Kilogramm Zinkmetall speichern ( $\theta = 25 \text{ °C}$  und  $p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ bar}$ )?
- D) Die Wiederaufbereitung des metallischen Zinks und molekularen Sauerstoffs aus  $\text{ZnO}$  bedingt im Sonnenofen Temperaturen von ca. 2'000 °C. Die dabei entstehenden Zn- und O- Atome müssen sofort abgekühlt werden, um eine Rückreaktion zu verhindern. Pro Mol aufgeheiztes und in die gasförmigen Elemente zersetztes  $\text{ZnO}$  müssen 463 kJ Enthalpie abgeführt werden. Frage: Wieviele mol Wasser von 25 °C müssen zu Wasserdampf von 100 °C verdampft werden, um diese 464 kJ Wärme abzuführen?

Daten: Gaskonstante  $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 Faradaykonstante  $F = 96'500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

### Aufgabe 3: Chemische Kinetik

(10 Punkte)

Di-*t*-Amylperoxid ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ )<sub>2</sub> zerfällt zwischen 130°C – 150°C in einer homogenen Gasphasenreaktion in die Produkte Aceton ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>CO und *n*-Butan. Von Raley *et al.* [1] wurde experimentell festgestellt, dass die Reaktion nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung in der Peroxidkonzentration abläuft. Für den Partialdruck  $p_{\text{DTA}}$  von Di-*t*-Amylperoxid gilt somit

[1] J.H. Raley, F.F. Rust, W.E. Vaughan, Decomposition of Di-*t*-Alkyl Peroxides. I. Kinetics, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 88.

$$-\frac{dp_{\text{DTA}}(t)}{dt} = kp_{\text{DTA}}(t)$$

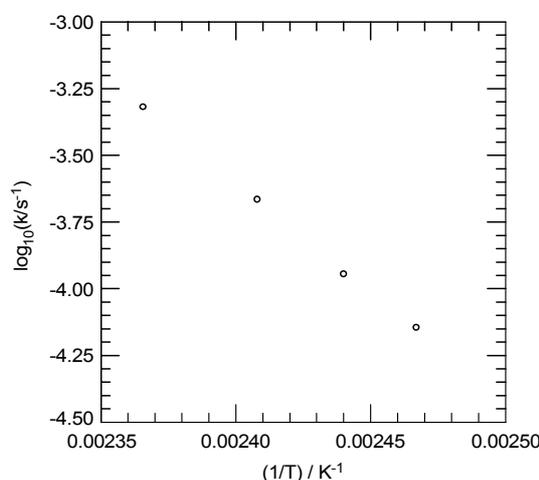
$k$  ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion.

Bei 142.2°C wurde bei konstantem Volumen der Gesamtdruck  $p_{\text{tot}}(t)$  in Abhängigkeit von der Zeit gemessen (Tabelle 1). Zur Zeit  $t = 0$  lag nur Di-*t*-Amylperoxid vor.

Tabelle 1

$t(\text{min})$	$p_{\text{tot}}(\text{mbar})$
0	209.8
4	232.8
8	253.4
12	272.2
16	290.2
20	306.5
24	323.2
30	345.6

Abbildung 1



- A) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Ausgangsverbindung sowie der beiden Produkte und schreiben Sie die stöchiometrische Gleichung der Zersetzungsreaktion.
- B) Fertigen Sie eine Tabelle an mit den Partialdrücken aller drei Verbindungen bei den angegebenen Zeiten.
- C) Wie gross sind der Gesamtdruck und die Partialdrücke aller drei Verbindungen, wenn das Di-*t*-Amylperoxid vollständig zersetzt ist?
- D) Ermitteln Sie durch Linearisierung der Messdaten in Tabelle 1 mit Hilfe einer graphischen Darstellung die Geschwindigkeitskonstante  $k$  bei 142.2°C. Verwenden Sie dazu das aufliegende Millimeterpapier.

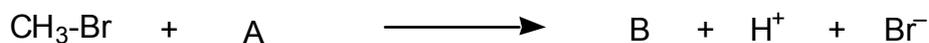
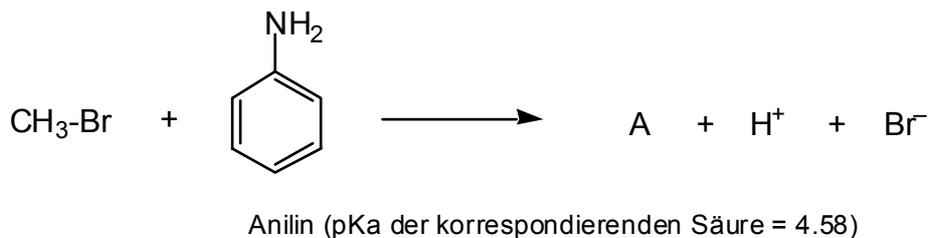
*Hinweise: Achten Sie auf korrekte Einheiten! Ein unsauberes oder unvollständiges Diagramm führt zu Punkteabzug!*

- E) Wie verändert sich die Halbwertszeit der Reaktion, wenn der Anfangsdruck von Di-*t*-Amylperoxid verdoppelt wird?
- F) In der Abbildung 1 sind die bei verschiedenen Temperaturen  $T$  bestimmten Geschwindigkeitskonstanten  $k$  in einer Arrhenius-Auftragung dargestellt. Wie gross ist die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  der Reaktion bei 130°C? Ermitteln Sie aus dem Diagramm die Arrhenius-Aktivierungsenergie  $E_a$  der Zersetzungsreaktion.

**Aufgabe 4: Organische Chemie****(15 Punkte)**

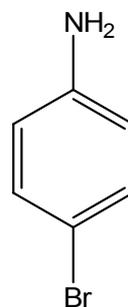
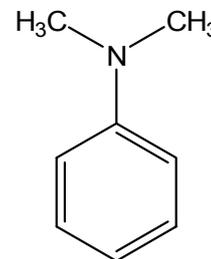
Ueber einer Farbstoff-Fabrik reichert sich durch unsachgemässe Behandlung Anilin in Nebeltröpfchen an. Die Totalkonzentration (protonierte + deprotonierte Form) beträgt  $10^{-2}$  mol/l Wasser. Zudem wird im Nebel eine geringe Konzentration des Insektizids Methylbromid ( $\text{CH}_3\text{-Br}$ ) festgestellt.

- A) Anilin reagiert mit Methylbromid in zwei aufeinanderfolgenden  $\text{S}_\text{N}$ -Reaktionen. Um welchen Typ von  $\text{S}_\text{N}$ -Reaktion handelt es sich? Formulieren Sie einen detaillierten Reaktionsmechanismus für die Bildung von A. Welche Struktur hat B?

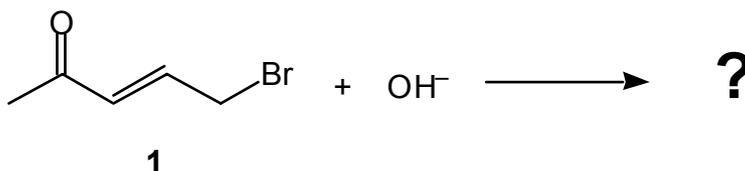


- B) Anstelle von Anilin kann auch Wasser als Nukleophil mit  $\text{CH}_3\text{-Br}$  reagieren. Dabei entsteht Methanol. Formulieren Sie einen detaillierten Reaktionsmechanismus.
- C) Bei welchem pH-Wert sind die beiden Konkurrenzreaktionen (Bildung des Produkts A und Bildung von Methanol) gleich schnell? (Tipp: Swain-Scott)
- D)

In der Farbstoff-Fabrik wird Anilin substituiert. Das gewünschte Produkt ist para-Bromanilin. Wie kann man para-Bromanilin aus Anilin herstellen? Formulieren Sie einen detaillierten Reaktionsmechanismus. Welche(s) Nebenprodukt(e) könnte(n) dabei gebildet werden?

*para*-Bromanilin*N,N*-Dimethylanilin

- E) Wenn an Stelle von Anilin die Verbindung *N,N*-Dimethylanilin bromiert wird, verläuft die Bromierung dann schneller oder langsamer als mit Anilin? Begründung?
- F) Formulieren Sie drei verschiedene Reaktionsmechanismen für die Reaktion zwischen dem Bromid **1** und Hydroxid. Benennen Sie jeweils den Reaktionstyp. Bei mehr als drei Reaktionen werden nur die ersten drei bewertet.



*Viel Erfolg !*