

Name:

V-Pkte: 57

N-Pkte: 15

14 1)[15] Der einheimische Laufkäfer *Abax ater* bekämpft seine Gegner durch Versprühen von Methacrylsäure (2-Methylpropensäure) aus einer Hinterleibsdrüse. Der Gegner wird dadurch binnen kürzester Zeit von einer Polymerschicht überzogen und bewegungsunfähig.

Ähnlich aufgebaute Kunststoffe werden in der Medizintechnik eingesetzt. Sie finden als Material zur Herstellung von Kontaktlinsen Verwendung. Als Monomere für diese Kunststoffe dienen Ester, die durch exotherme Reaktion von Methacrylsäure mit Methanol oder Ethan-1,2-diol entstehen. In Abhängigkeit vom verwendeten Alkohol entstehen bei der nachfolgenden Herstellung der polymeren Verbindungen zwei Kunststoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften: Der eine zeichnet sich durch eine erhöhte Hydrophilie aus und ist damit für weiche Kontaktlinsen bestens geeignet, während sich der andere für harte Kontaktlinsen verwenden lässt.

- Formuliere einen Reaktionsmechanismus für die Bildung von Polymethacrylsäure und gib den Reaktionstyp an.
- Stelle je eine Reaktionsgleichung mit Strukturformeln für die Bildung der beiden Methacrylsäureester auf. Beachte dabei, dass bei der Reaktion mit Ethan-1,2-diol nur eine Hydroxylgruppe verestert wird.
Erläutere ausführlich, wie sich experimentell eine möglichst hohe Esterausbeute, bezogen auf eine vorgegebene Stoffportion Methacrylsäure, erreichen lässt.
- Zeichne für die beiden Polymere, die zur Herstellung von Kontaktlinsen verwendet werden, je einen charakteristischen Strukturformelausschnitt.
Beurteile, welcher dieser Kunststoffe zur Herstellung von weichen Kontaktlinsen geeignet ist. Erläutere, warum unveresterte Polymethacrylsäure als Kontaktlinsenmaterial ungeeignet ist.

10 2)[10] Löst man 4,9 g Methacrylsäure in Wasser und verdünnt diese Lösung auf ein Gesamtvolumen von $V = 0,1 \text{ L}$, so zeigt diese Lösung einen pH-Wert von $\text{pH} = 2,3$.

- Formuliere die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Methacrylsäure mit Wasser und begründe, um welchen Reaktionstyp es sich dabei handelt.
- Berechne, ausgehend vom Massenwirkungsgesetz, näherungsweise den pK_s -Wert der Methacrylsäure und den pK_B -Wert der korrespondierenden Base.

15 3)[15] Der Kunststoff Polyethylenterephthalat wird zu einer Textilfaser (Trevira) versponnen. Er wird aus den Monomeren Terephthalsäure (Benzol-1,4-di-carbonsäure) und Glykol hergestellt. (Ethandiol)

- Gib für beide Moleküle die Strukturformel mit bindenden und nichtbindenden Elektronenpaaren an.
- Welche für die Entstehung eines Makromoleküls entscheidenden Strukturmerkmale besitzen diese Monomere?
- Schreibe unter Verwendung der Strukturformeln einen Ausschnitt aus dem Makromolekül auf (mindestens je 3 Monomere)!
- Wo würdest du diesen Kunststoff bezüglich seiner Eigenschaften einordnen? Begründung!
- Welcher Reaktionstyp liegt bei der Verknüpfung der Monomere vor?
- Die Textilfaser wird zur Verbesserung ihrer mechanischen Eigenschaften "verstreckt". Welcher Vorgang läuft dabei im molekularen Bereich ab? Wieso verbessern sich dadurch die mechanischen Eigenschaften der Faser?
- Wenn man bei der Herstellung als zweite Komponente Glycerin verwendet, kann ein anderer Kunststoff entstehen. Skizziere unter Verwendung von Strukturformeln einen geeigneten Ausschnitt des Makromoleküls und begründe seine Eigenschaften.

5 4)[10] Wieviel Gramm Salpetersäure muss man in 250ml Wasser lösen, um einen pH-Wert von 2.5 zu erhalten?

3 Berechne den pH-Wert einer 0,04Mol Strontiumhydroxid-Lösung.

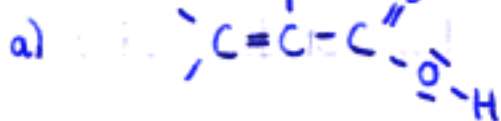
10 5) [10] Reagieren konzentrierte Salpetersäure und Hydrazin miteinander, so bilden sich Stickstoff und Wasser.

Gib die Reaktionsgleichung an. Berechne die freie Reaktionsenthalpie, wenn die Stoffportion m Hydrazin = 1kg mit genügend Salpetersäure zur Reaktion gebracht wird.

57

	ΔH_f^0	S^0
Salpetersäure	- 174	156
Hydrazin (N_2H_4)	+ 95	238
Wasser	-249	198
Stickstoff	0	192

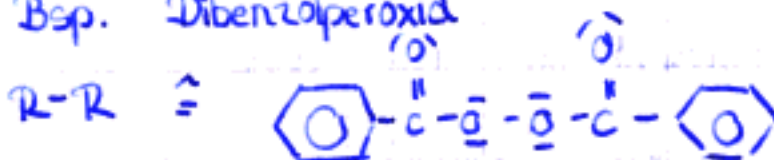
Aufg. 1



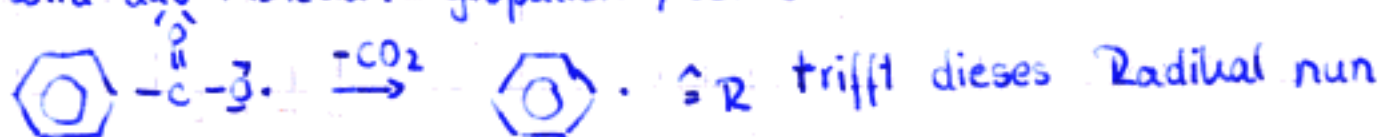
Methacrylsäure

Zur Aufspaltung der Doppelbindung wird ein Startradikal benötigt

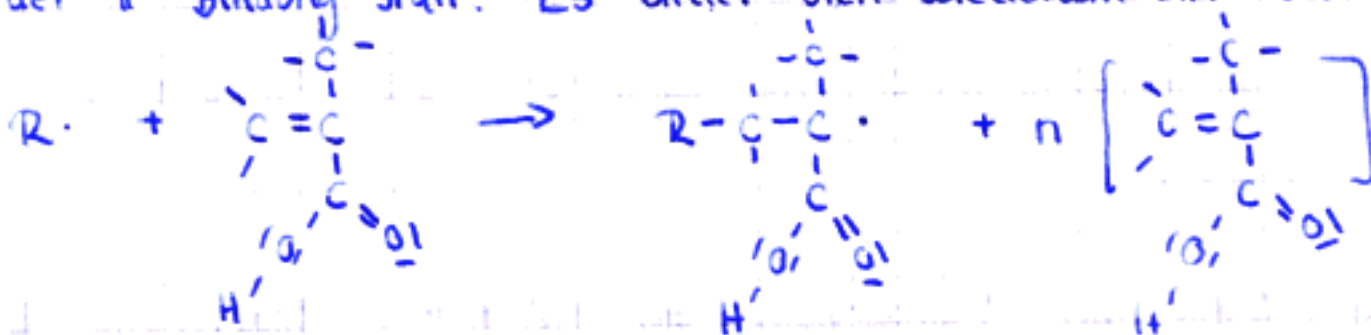
Bsp. Dibenzolperoxid



Durch Einwirkung von UV-Licht / Wärme wird das Molekül gespalten, es entstehen 2 Radikale

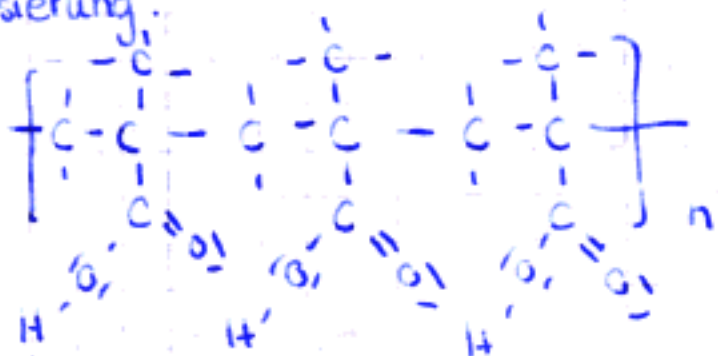


auf ein Methacrylsäuremolekül, so findet die Entkopplung der π -Bindung statt. Es bildet sich wiederum ein Radikal



Es findet eine Kettenreaktion statt Radikalische Additionsreaktion.

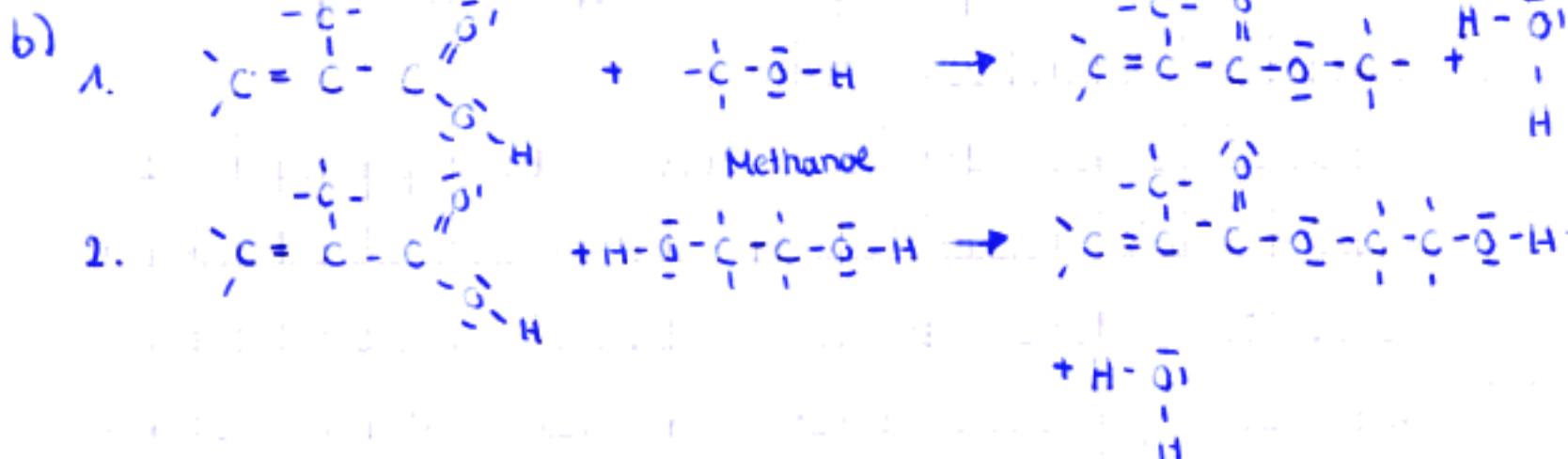
Die Reaktion stoppt bei der Reaktion zweier Radikale bzw. Dehalisierung.



Polymethacrylsäure

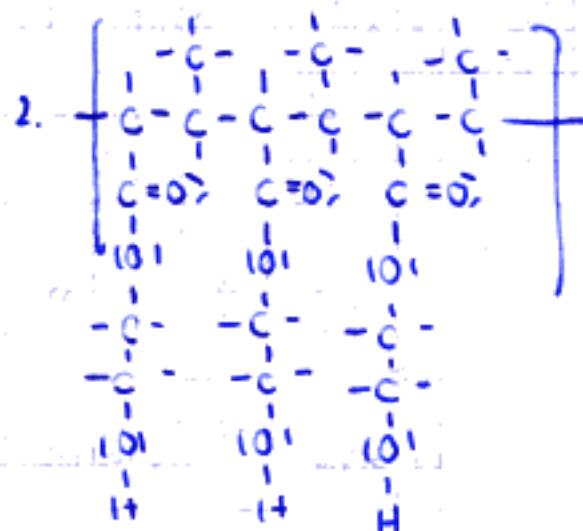
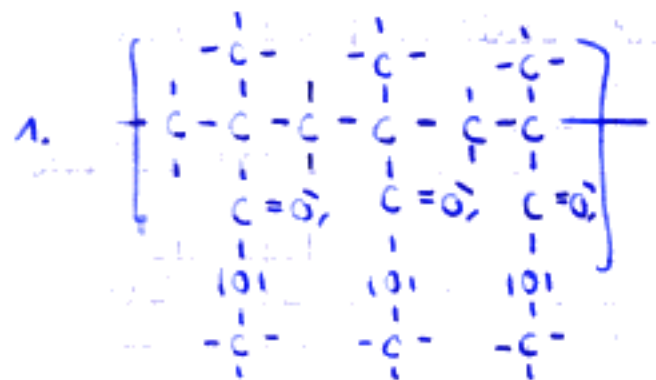
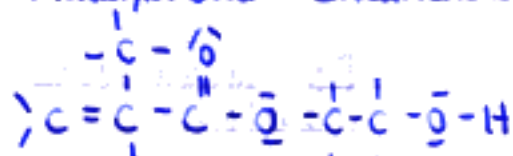
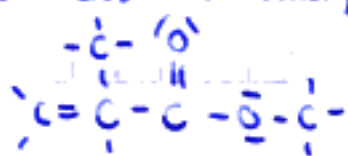
Monomere reagieren unter Entkopplung des π -Komplexes

Reaktionstyp: Polymerisation (radikal. Kettenreaktion)



Nach Le Chatelier wirkt ein System immer einem Zwang, der auf es einwirkt, entgegen. Wird also die Temperatur erniedrigt, so läuft durch die Wärmeentwicklung bevorzugt die (Rückreaktion) ^{in unserem Fall} endotherme Reaktion statt. In unserem Fall ist die Hinreaktion (Esterbildung) exotherm. Wird nun die Temperatur erniedrigt, so verschiebt sich das Gleichgewicht auf die rechte Seite (auf die Seite der Produkte). Damit erhalten wir eine höhere Ausbeute an Estern. Eine andere Möglichkeit ~~das~~ Gleichgewicht zu verschieben ist die Konzentrations bzw. Druckveränderung. Da die Menge an Methacrylsäure vorgegeben ist, lässt sich die Menge an Methanol bzw. Ethandiol erhöhen, somit ist die Trefferwahrscheinlichkeit und damit auch die Ausbeute an Ester (Produkte) größer.

c) Ester aus Methacrylsäure und Methanol / Metacrylsäure und Ethandiol



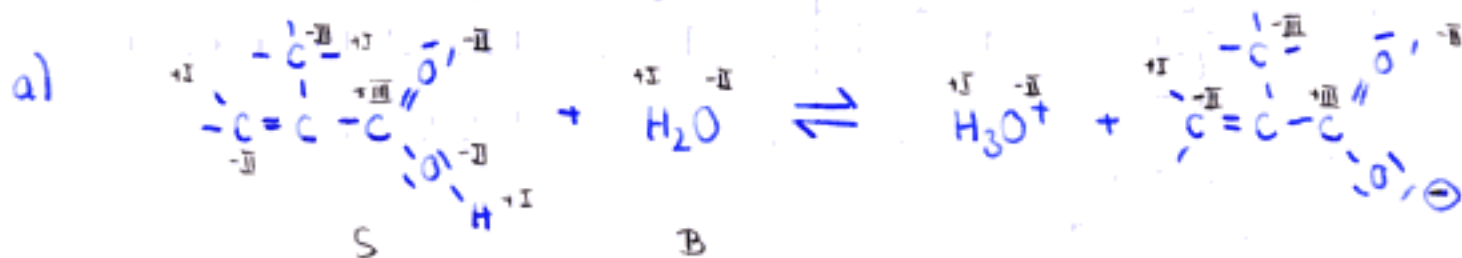
Der zweite Kunststoff ist für

weichere Kontaktlinsen besser

geeignet. Zwischen den O-H Gruppen (Hydroxylgruppen) des Polymers und Wasser bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen aus. Das Polymer ist also hydrophil (wasseranziehend).

Die Carbonylgruppen können auch Wasser anlagern allerdings sind diese im ersten Kunststoff ebenfalls enthalten. Der zweite Kunststoff eignet sich somit besser zur Herstellung weicher

Kontaktlinsen, da mehr Wasser angelagert werden kann und der Kunststoff somit geschmeidiger ist. \checkmark



→ Es handelt sich hierbei um eine Protolyse, da die Oxidationszahlen sich nicht ändern (Übergang eines Protons)

b) plus (Methacrylsäure)

$$m = 4,9 \text{ g} \quad V = 0,1 \text{ l} \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-2,3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$M = 86 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$n(\text{Methacrylsäure}) = \frac{4,9 \text{ g}}{86 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,057 \text{ mol} \quad c = \frac{n}{V} = \frac{0,057 \text{ mol}}{0,1 \text{ l}} = 0,57 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$x \hat{=} c(\text{H}_3\text{O}^+) \quad K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA}) - x} = \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HA})}$$

\dagger wird für schwache Säuren vernachlässigt

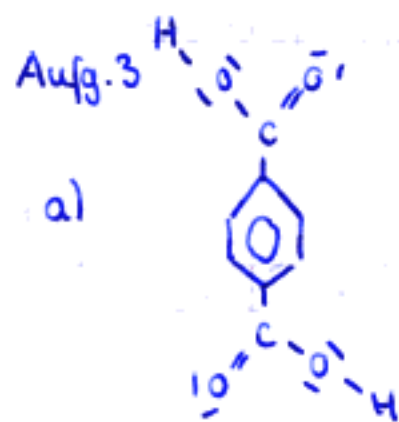
$c(\text{H}_3\text{O}^+) \hat{=} c(\text{A}^-)$ da immer gleichviele Anionen und Kationen entstehen

$$K_s = \frac{(10^{-2,3})^2}{0,57 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = 4,41 \cdot 10^{-5} \quad \checkmark$$

$$\begin{aligned}
 \text{p}K_s &= -\log K_s = -\log(4,41 \cdot 10^{-5}) \\
 &= 4,36 \quad \checkmark
 \end{aligned}$$

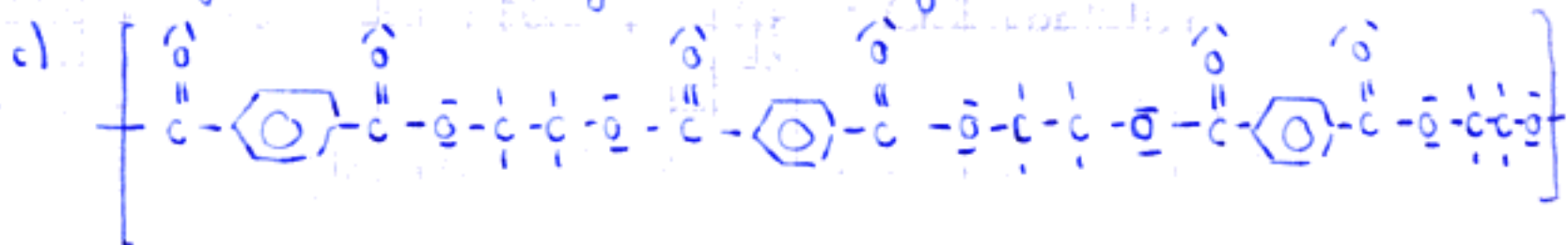
$$\text{p}K_s + \text{p}K_B = 14$$

$$14 - 4,36 = \text{p}K_B \quad \text{p}K_B = 9,64 \quad \checkmark$$



Bifunktionelle Monomere
reagieren zu linearen
Polymeren.

- b) Die beiden Moleküle sind jeweils bifunktionell. Das bedeutet, dass jeweils Terephthalsäure zwei Säuregruppen (Carboxylgruppen) Glykol dagegen zwei Hydroxylgruppen besitzt. Nur deshalb ist eine lineare Vernetzung durch Polykondensation möglich. Ansonsten würde es zu keiner Kettenbildung kommen. Da nur jeweils eine Einseitige Reaktion möglich wäre.

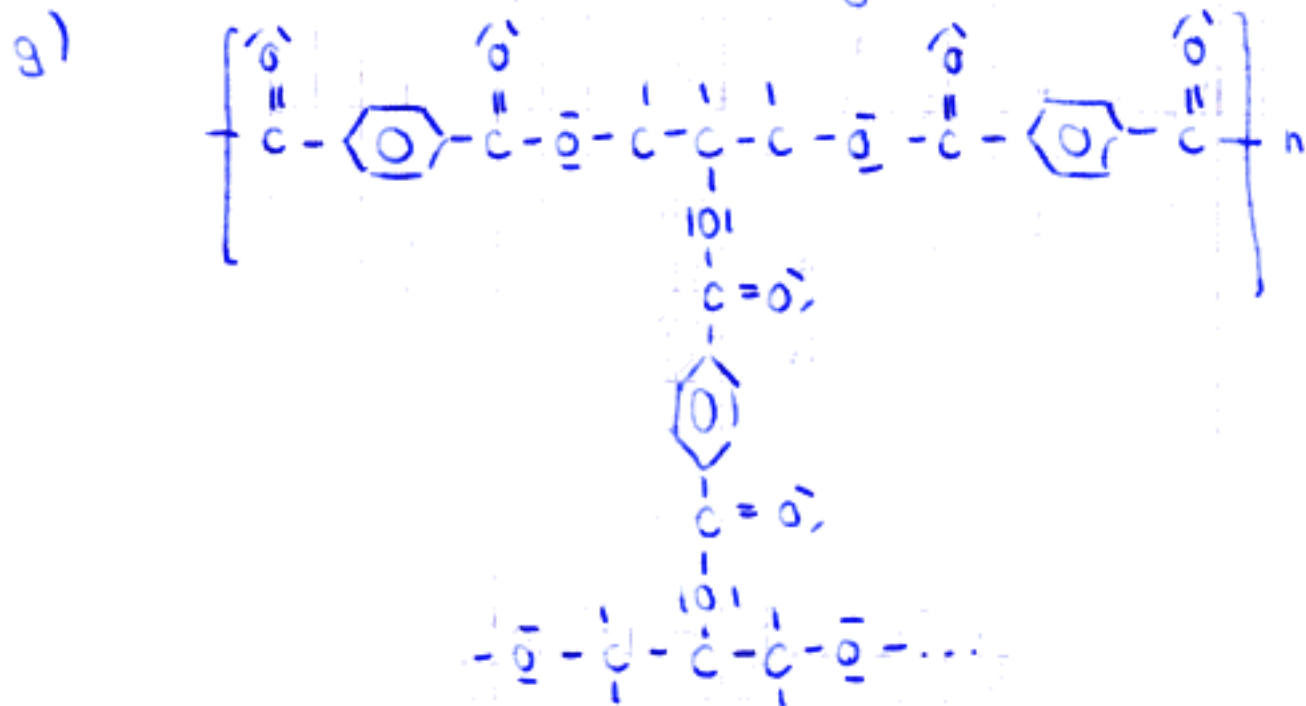


- d) Dieser Kunststoff ist ein Thermoplast, da er lineare Makromoleküle enthält und nur durch Van-der-Waals Kräfte und Dipolkräfte zusammengehalten wird. Dadurch gleiten beim Erwärmen die Makromoleküle voneinander ab (durch die Schwingungen welche die Moleküle ausführen). Der Kunststoff wird elastisch und verformbar. (Er besitzt keine Verzweigungen / Vernetzungen) ^{hat somit keine Duroplastischen Eigensch. bei Raumtemperatur.} oder elastisch.

- e) Der Reaktionstyp ist eine Kondensationsreaktion (Polykondensation) es werden dabei (bei der Reaktion der Monomere) niedermolekulare Stoffe (in diesem Fall Wasser) abgespalten.

Die Reaktion verläuft also stufenweise über mehrere reaktionsfähige Stufen. In diesem Fall (siehe Strukturavsschnitt oben werden 5 H_2O Moleküle abgespalten).

f) Die ungeordneten Makromoleküle werden durch das „Verstrecken“ verschoben. Dadurch bilden sich zwischen den Makromolekülen neue Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die Wasserstoffbrücken „rasten sozusagen ein“. Dadurch entsteht eine höhere Stabilität und auch eine höhere Zugfestigkeit. Das Verstrecken bewirkt also ein Erhöhen der Zugfestigkeit durch Ausbilden neuer Wasserstoffbrückenbindungen (also auch eine Erhöhung der mech. Eigensch.)



Dieses Makromolekül ist ein Duroplast. Durch seinen höheren Vernetzungsgrad, ist er bei höheren Temperaturen nicht schmelzbar, sondern zersetzt sich bei Temperaturen über 300°C . Er ist durch diese Eigenschaft (höhere Vernetzung) allerdings stabiler als ein Thermoplast oder Elastomer.

4) $V = 250 \text{ ml} = \frac{1}{4} \text{ l}$ $\text{pH} = 2,5$ $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-2,5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

$$m(\text{HNO}_3) = M \cdot n \qquad c(\text{H}_3\text{O}^+) \hat{=} c(\text{HNO}_3)$$

$$= \frac{63 \text{ g}}{\text{mol}} \cdot 7,906 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \qquad c(\text{HNO}_3) = 10^{-2,5} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,25 \text{ l} = 7,906 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m(\text{HNO}_3) = 0,048 \text{ g} \quad \checkmark$$

$$\approx 0,05 \text{ g}$$



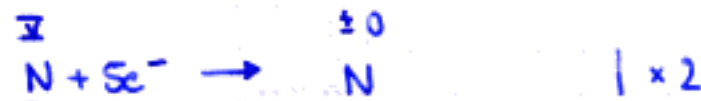
$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} (\text{p}K_s - \log c(\text{HA})) \\ &= \frac{1}{2} (24 - \log c(0,04 \text{ mol})) \\ &= 12,698 \\ &\approx 12,7 \end{aligned}$$

$$c(\text{Sr}(\text{OH})_2) = 0,04 \text{ mol}$$

$$\downarrow \cdot 2 = 0,08 \text{ mol OH}^- \text{ in}$$

Der pH Wert beträgt ca. 12,7

Aufg. 5



$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta S \quad \text{Temp. bei Standardbed. } 298 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 12 \cdot (-249 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) - (5 \cdot (85 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 4 \cdot (-174 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})) \\ &= -2988 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 221 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -2767 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= (12 \cdot 188 + 7 \cdot 192 - (5 \cdot 238 + 4 \cdot 156)) \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \\ &= (3720 - 1814) \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \\ &= 1906 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \end{aligned}$$

Standardbed.

$$\Delta_r G_m^\circ = -2767 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 298 \text{ K} \cdot 1,906 \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\underline{\Delta_r G^\circ} = -3334,988 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot 31,25 \text{ mol} = -104218,375 \text{ kJ} \checkmark$$

$$n(\text{N}_2\text{H}_4) = \frac{1000 \text{ g}}{32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 31,25 \text{ mol}$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - (\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4) + \Delta_f H^\circ(\text{HNO}_3))$$

$$\Delta S^\circ = (\Delta S^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta S^\circ(\text{N}_2)) - (\Delta S^\circ(\text{N}_2\text{H}_4) + \Delta S^\circ(\text{HNO}_3))$$