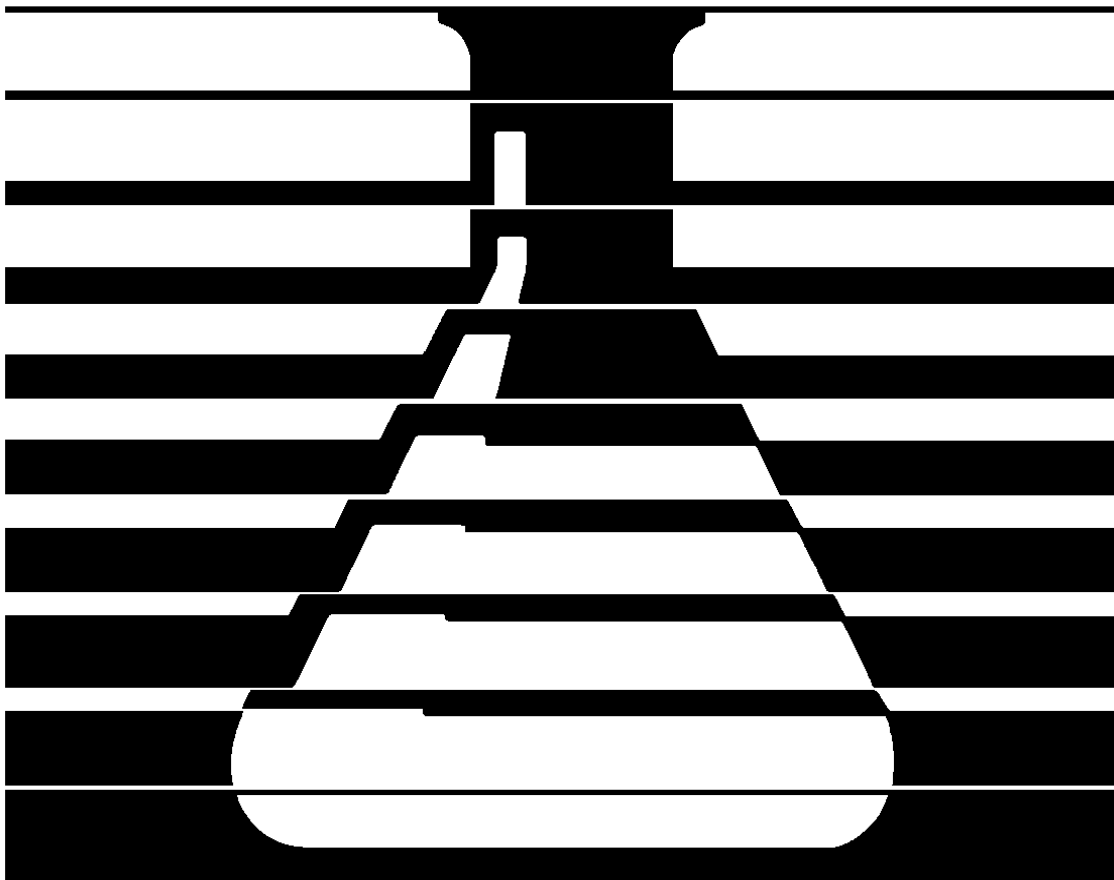




Chemie-Olympiade 1997



Vorwort

Die Chemie-Olympiade ist ein jährlich stattfindender Schülerwettbewerb, der sich an angehende Abiturientinnen und Abiturienten richtet. Es gibt dabei ein vierstufiges Auswahlverfahren, in dem sich die vier besten Schüler für die Teilnahme an der internationalen Endrunde, die 1997 in Montreal stattfand, qualifizieren.

Das Auswahlverfahren für die deutsche Mannschaft wird im Auftrage des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie vom **Institut für die Pädagogik der Naturwissenschaften an der Universität Kiel (IPN)** durchgeführt.

Verantwortlich für die Aufgaben des Auswahlverfahrens sind Dr. Wolfgang Bündler und Studiendirektor Wolfgang Hampe.

Die Aufgaben der ersten beiden Runden werden zu Hause gelöst - d.h. für ihre Bearbeitung steht ein großer Zeitraum zur Verfügung und es dürfen beliebige Bücher benutzt werden.

Im Gegensatz dazu müssen die Klausuren der folgenden Runden ohne Hilfsmittel (abgesehen von einem nicht programmierbaren Taschenrechner und einem Periodensystem) und innerhalb von fünf Zeitstunden geschrieben werden. Dieser Zeitraum reicht in der Regel nicht zum vollständigen Lösen aller Aufgaben aus, ermöglicht aber eine genaue Differenzierung bei der Auswertung der Klausurergebnisse. In diesem Buch sind nun alle Klausuren des Auswahlverfahrens und der Olympiade 1997 zusammengestellt.

In einem Anhang finden Sie weiterhin die Aufgaben der praktischen Klausuren der vierten Runde und der Chemieolympiade sowie die Ergebnisse der deutschen Mannschaft in Montreal.

Wir wünschen Ihnen viel Erfolg beim Durcharbeiten und Lösen der Aufgaben.

Wolfgang Hampe, Dr. Wolfgang Bündler

Aufgaben des Auswahlverfahrens

Kontaktadressen:

IPN z.H. Dr.Bünder
Olshausenstraße 62
24098 Kiel

Tel: 0431/880-3116 und -3168
Fax: 0431/880-3100
e-Mail: buender@ipn.uni-kiel.de

StD.Wolfgang Hampe
Habichtweg 11
24147 Klausdorf

Tel: 0431/79433
Fax: 0431/7201077
e-Mail: Hampe@t-online.de

Förderverein Chemie-Olympiade
Johannes Zipfel
Herchersgarten 24
79249 Merzhausen

Tel: 0761/404669
Fax: 0761/286904
e-Mail: zipfel@ruf.uni-freiburg.de

Christoph Kiener
Marbachstraße 3
81369 München

Tel: 089/7433031
Fax: 089/289-12727
e-Mail: Kiener@fac-cbg.tu-muenchen.de

außerdem finden Sie den Verein im Internet:

www.fcho.schule.de

Inhaltsverzeichnis

Teil 1: Die Aufgaben der ersten vier Runden

Erste Runde	Seite 6
Zweite Runde	Seite 10
Dritte Runde, Klausur 1	Seite 16
Dritte Runde, Klausur 2	Seite 23
Vierte Runde (Theorie)	Seite 29
Vierte Runde (Praxis)	Seite 38

Teil 2: Die Lösungen der Aufgaben der ersten vier Runden

Erste Runde	Seite 42
Zweite Runde	Seite 46
Dritte Runde, Klausur 1	Seite 56
Dritte Runde, Klausur 2	Seite 64
Vierte Runde	Seite 75

Teil 3: Die Chemie-Olympiade

Theoretische Klausur.....	Seite 88
Lösungen	Seite 99
Praktische Klausur	Seite 112
Die deutsche Mannschaft	Seite 118

Teil 1

Die Aufgaben der ersten vier Runden

Erste Runde

Aufgabe 1

Eine Tablette gegen Sodbrennen hat eine Masse von 0,700 g. Sie besteht aus Magnesiumcarbonat und aus Aluminiumhydroxid und kann 20,0 mmol Magensäure (Salzsäure) neutralisieren, wobei Kohlendioxid als ein Neutralisationsprodukt auftritt.

- a) *Geben Sie die Gleichungen für die bei der Neutralisation ablaufenden Reaktionen an.*
- b) *Bestimmen Sie die Zusammensetzung (Massenangabe) der Tablette.*

Aufgabe 2

Eine Portion von 5,5537 g eines kristallwasserhaltigen Salzes wird auf 100°C erhitzt. Die Masse nimmt auf 4,1125 g ab. Dieser Rest wird auf 150°C erhitzt. Dabei entstehen 2,0816 g eines Gases, das bei einem Druck von 1008 hPa und einer Temperatur von 150°C ein Volumen von 698 cm³ einnimmt. Die bei diesem Erhitzen übriggebliebene binäre Feststoffportion wird mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Dabei entstehen 1,5910 g eines Oxids, das 20,11% Massenanteil an Sauerstoff hat. Alle erwähnten Prozeduren werden bis zur Massenkonstanz durchgeführt.

- a) *Bestimmen Sie die Formel des Ausgangsstoffes.*
- b) *Geben Sie die abgestimmten Gleichungen aller Reaktionen an.*

Aufgabe 3

Durch ein Unterwasserkabel bezieht die PreußenElektra in Lübeck Gleichstrom aus Schweden. Es wird nur ein Kabel verwendet, der Rücktransport der Ladung erfolgt durch das Seewasser. Die Leitung ist ausgelegt für 450 kV mit einer Stromstärke von 1330 A.

Die Kathode des Rückflusses wird von einem Kupferdraht gebildet, der in einem Kreis ($d = 1,1 \text{ km}$) ausgelegt ist. Die Anode besteht aus einem Titan-Gitternetz mit einer Gesamtfläche von 1000 m^2 . Ein Drittel der an der Anode abgegebenen Elektronen stammt von Chloridionen, zwei Drittel von Wassermolekülen.

- Geben Sie abgestimmte Reaktionsgleichungen für die Vorgänge an den Elektroden an.
- Berechnen Sie die Massen des jährlich gebildeten Sauerstoffs bzw. Wasserstoffs.

Das an der Anode gebildete Chlor löst sich vollständig in Seewasser und reagiert entsprechend dem Gleichgewicht $\text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ $K = 5 \cdot 10^{-4} (\text{mol/L})^2$.

Das Seewasser hat eine Chloridionenkonzentration von $c(\text{Cl}^-) = 0,13 \text{ mol/L}$ bei $\text{pH} = 8,2$ und fließt mit einer Geschwindigkeit von $0,010 \text{ m/s}$ durch das Gitter.

- Bestimmen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen von Cl_2 und HOCl ohne zu berücksichtigen, daß HOCl weiter reagiert.

HOCl ist eine schwache Säure mit $\text{pK}_a = 7,4$.

- Geben Sie qualitativ an, wie sich die Protolyse auf die von Ihnen in c) berechnete Konzentration von $\text{Cl}_2(\text{aq})$ auswirkt.

Für $\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{aq})$ gilt die Gleichgewichtsbedingung $K_H = c(\text{Cl}_2(\text{aq}))/p$ mit $K_H = 5 \cdot 10^{-7} (\text{mol/L}) \cdot \text{Pa}^{-1}$ bei der durchschnittlichen Wassertemperatur, p = Partialdruck von Chlor in der Gasphase.

Nehmen Sie an, eine kleine Luftblase habe sich im Anodengitter gefangen.

- Berechnen Sie den Partialdruck des Chlors in der Blase.

Aufgabe 4

Ein organisches Gas X hat die Summenformel C_4H_8 .

a) Welche Verbindungen kommt für das Gas X in Frage? Geben Sie die Strukturformeln und Namen aller Isomeren an! Welche Verbindungstypen (Klassen von Verbindungen) treten auf? Welche Arten von Isomerien liegen vor?

Die vollständige Oxidation der Verbindung X mit Kaliumpermanganat ergibt CO_2 und Aceton.

b) Geben Sie die Reaktionsgleichung einschließlich der Strukturformel und des Namens von X an!

Die Umsetzung von X mit Bromwasser gibt eine Verbindung A mit weit mehr als doppelt so hoher molarer Masse wie X.

c) Geben Sie die Reaktionsgleichung einschließlich der Strukturformel von A an!

Setzt man hingegen die Verbindung X mit einer deutlich geringeren Konzentration an Brom in Gegenwart von N-Brom-Succinimid in UV-Licht um, so bildet sich das Produkt B, das eine geringere molare Masse als A aufweist, aber eine höhere als X.

d) Geben Sie die Strukturformel von B an und formulieren Sie das Reaktionsschema. Welche Funktion hat das N-Brom-Succinimid (Reaktion!)?

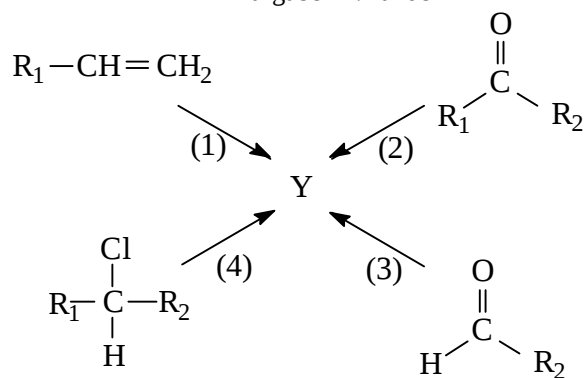
Das Gas X löst sich in 63%-iger Schwefelsäure, wobei ein zerfließlicher Feststoff C entsteht. Verdünnt man das Gemisch mit Wasser und erhitzt nachfolgend, so erhält man eine Flüssigkeit.

e) Um welche organische Flüssigkeit handelt es sich? Geben Sie die Reaktionsgleichungen und die Strukturformeln der entstehenden Verbindungen an und erklären Sie, warum nur eines der zwei möglichen Produkten entsteht!

Aufgabe 5

Gesucht wird die Verbindung Y. Folgende Reaktionen führen zu der Verbindung Y:

Aufgaben 1.Runde



Anmerkung:

Bei der Reaktion (3) handelt es sich um eine Umsetzung mit Ethylmagnesiumbromid mit anschließender Verseifung.

a) Bestimmen Sie die Verbindung Y (Strukturformel, Name)!

b) Geben Sie die Reaktionsschemata ((1) bis (4)) an, die jeweils zur Verbindung Y führen! (Keine Mechanismen)

Die Verbindung Y liegt in Form zweier Isomere vor.

c) Zeichnen Sie die beiden Isomere und geben Sie die jeweiligen Namen (R-S-Nomenklatur) an!

Zweite Runde

Aufgabe 1

Stickstoffdioxid ist eine der vielen Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen, die in der Atmosphäre gefunden werden. Es kann zu N_2O_4 dimerisieren.

a) Geben Sie die magnetischen Eigenschaften von $\text{NO}_2(\text{g})$ und $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ an und begründen Sie sie mit Hilfe der Struktur.

b) Gegeben seien die folgenden thermodynamischen Daten (bei 298K und 1,013bar) :

	H_f^0 in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	S^0 in $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	C_p in $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
NO_2	33,20	240,1	37,2
N_2O_4	9,16	304,3	77,3

Es wird von 1,5 mol $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ bei 298 K ausgegangen, der Druck konstant bei 1,013 bar gehalten.

Berechnen Sie den Anteil von N_2O_4 , der sich nach Gleichgewichtseinstellung zersetzt hat.

c) Bei welcher Temperatur zerfällt doppelt soviel $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ wie im Aufgabenteil b)? Der Gesamtdruck sei wieder 1,013 bar, ΔH und ΔS für die Reaktion sollen hier als temperatur-unabhängig betrachtet werden.

d) Ein Gemisch von 0,150 mol N_2O_4 und 0,060 mol N_2 wird in einen leeren 5 L -Kolben gebracht und auf 80°C erhitzt. Berechnen Sie den sich einstellenden Druck in bar (hier soll die Temperaturabhängigkeit von ΔH und ΔS berücksichtigt werden).

e) Bei $T = 298\text{K}$ ist der Zerfall von $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ eine Reaktion 1.Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{hin} [$\text{dc}(\text{N}_2\text{O}_4)/\text{dt} = -k_{\text{hin}} \cdot c(\text{N}_2\text{O}_4)$], während die Dimerisierung eine Reaktion 2.Ordnung mit $k_{\text{rück}} = 9,8 \cdot 10^6 \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ [$\text{dc}(\text{NO}_2)/\text{dt} = -k_{\text{rück}} \cdot c^2(\text{NO}_2)$].

Berechnen Sie k_{hin} .

Aufgabe 2

a) Die Schalen von Muscheln bestehen weitgehend aus Calciumcarbonat. Normalerweise ist die Schale stabil, und ihre Inhaltsstoffe stehen mit der Umgebung im Gleichgewicht. Nur zum Schutz oder beim Wachstum müssen die Muscheln ihre Schale auf- oder abbauen können. Dies geschieht in erster Linie durch Änderung des pH-Wertes.

Gehen Sie davon aus, daß die Konzentration von Ca^{2+} -Ionen im Meerwasser in der Umgebung einer Muschelbank $1,0 \cdot 10^{-2} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und dort die Gesamtkonzentration des gebundenen anorganischen Kohlenstoffs $c(„\text{C}“)= 2,3 \cdot 10^{-3} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ beträgt.

Berechnen Sie den pH-Wert, der im Wasser in der Umgebung der Muscheln aufrecht erhalten werden muß,

Aufgaben 2.Runde

damit die Schale stabil bleibt.

Benutzen Sie bei diesem Aufgabenteil: $K_L(\text{CaCO}_3) = 9,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$

- b) Mit Abweichungen von $\pm 0,02$ bleibt der pH-Wert von Blut stabil bei 7,40. Er wird unter anderem stabilisiert durch die Säure/Base-Systeme von Carbonaten und Phosphaten.

Im Blut ist $c(\text{HCO}_3^-) = 0,024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Berechnen Sie $c(\text{CO}_3^{2-})$ und den Partialdruck von CO_2 im Gleichgewicht mit Blut bei 37°C .

Die Gesamtkonzentration von Phosphat im Blut beträgt $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Berechnen Sie die Konzentrationen der vier anorganischen Phosphatspezies im Blut.

- c) Beim Abbau von Fetten entstehen Säuren, die den pH-Wert des Blutes erniedrigen.

Berechnen Sie die Änderung des pH-Wertes, die durch Zugabe von 2 cm^3 einer Lösung einer starken Säure ($c = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) zu 5L der folgenden Lösungen entsteht:

Lösung 1: $c(\text{HCO}_3^-) = 0,024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $c(\text{Kohlensäure}) = 0,002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
(hierbei ist $c(\text{Kohlensäure}) = c(\text{CO}_2(\text{aq})) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$)

Lösung 2: $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $c(\text{HPO}_4^{2-}) = 0,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- d) In einer gesättigten wässrigen Lösung von $\text{CaCO}_3(\text{s})$ wird ein pH-Wert von 9,95 gemessen. Berechnen Sie daraus das Löslichkeitsprodukt von CaCO_3 .

- e) Auch Blut enthält Calciumionen. Berechnen Sie die maximale Konzentration „freier“ Calciumionen in einer Lösung, die wie im Punkt b) einen $\text{pH} = 7,40$ und $c(\text{HCO}_3^-) = 0,024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ besitzt. Benutzen Sie dazu das in d) errechnete Löslichkeitsprodukt.

Daten zu dieser Aufgabe:

Kohlensäure:

$K_{S1} = 4,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (hierbei ist $c(\text{Kohlensäure}) = c(\text{CO}_2(\text{aq})) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$)

$K_{S2} = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (als Durchschnittswerte für die betrachteten Temperaturen)

Henrykonstante für CO_2 bei 37°C : $K_H = 2,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Pa}^{-1}$

Phosphorsäure: $\text{p}K_{S1} = 2,12$ $\text{p}K_{S2} = 7,21$ $\text{p}K_{S3} = 12,67$

Aufgabe 3

Die Daten eines Massenspektrums eines organischen Liganden Lig, der keinen Sauerstoff und keinen Stickstoff enthält und in Wasser löslich ist, sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Die Tabelle 2 zeigt das natürliche Vorkommen einiger Isotope

Tabelle 1

Daten des Massenspektrums von Lig

Tabelle 2

Natürliches Vorkommen einiger Isotope

m/e	%	Element	M (%)	M+1 (%)	M+2 (%)
99 (Bezugspeak)	100	H	1 (100)	2 (0,015)	
176 (M, Molekülpeak)	45,0	C	12 (100)	13 (1,08)	
177	4,61	N	14 (100)	15 (0,36)	
178	3,96	O	16 (100)	17 (0,04)	18 (0,20)
		S	32 (100)	33 (0,80)	34 (4,40)

Aufgaben 2.Runde

Cl	35 (100)	37 (32,5)
Br	79 (100)	81 (98,0)

Cu^{2+} kann mit dem Liganden einen Komplex CuLig_n bilden. Dieser Komplex absorbiert bei 450nm stark, Cu^{2+} und Lig hier jedoch gar nicht.

Eine Reihe von Lösungen werden in einem 50 mL Kolben angesetzt: In jeden Kolben kommen 2,00 mL Cu^{2+} -Lösung ($c = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Dazu werden unterschiedliche Volumina V_{Lig} mit der Ligandenlösung ($c = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) gegeben. Dann wird mit Wasser auf 50 mL aufgefüllt. Die Extinktionen A dieser Lösungen bei 450 nm (Zellenlänge $l = 1 \text{ cm}$) sind in Tabelle 3 gezeigt:

Tabelle 3

V_{Lig}	A	V_{Lig}	A
2,00	0,240	6,00	0,700
3,00	0,360	7,00	0,720
4,00	0,480	9,00	0,720
5,00	0,590	12,00	0,720

- Berechnen Sie die Zahl n von CuLig_n .
- Berechnen Sie den molaren Extinktionskoeffizienten ε von CuLig_n bei 450 nm.
- Berechnen Sie die Komplexbildungskonstante K_f von CuLig_n .
- Geben Sie eine mögliche Strukturformel von Lig an.

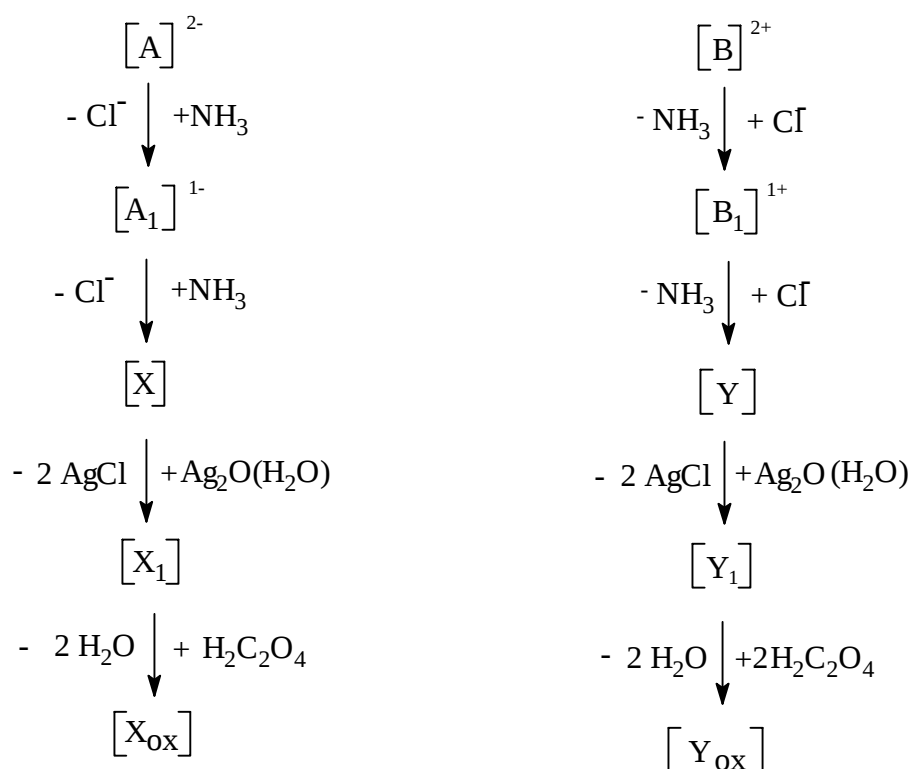
Aufgabe 4

Die Ionen $[\text{A}]^{2-}$ und $[\text{B}]^{2+}$ werden nach dem unten stehenden Schema umgesetzt:

$[\text{A}]^{2-}$ wird mit Ammoniak zu Verbindung X umgesetzt, $[\text{B}]^{2+}$ mit Chlorid zu Verbindung Y.

Zur Identifizierung werden beide Produkte mit einer Suspension von frisch gefälltem Silberoxid in Wasser und Oxalsäure umgesetzt. Dabei reagiert ein Mol der Verbindung X mit einem Mol Oxalsäure, während ein Mol der Verbindung Y mit zwei Mol Oxalsäure reagiert. (siehe Schema):

Aufgaben 2.Runde



Die qualitative Analyse auf Stickstoff und Halogene ergab, daß sowohl die Verbindung X_{ox} , als auch Y_{ox} nur Stickstoff, jedoch kein Halogen enthalten. Die molaren Massen der beiden Verbindungen sind: $M(X_{ox}) = 317$ g/mol $M(Y_{ox}) = 407$ g/mol .

1. Bestimmen Sie die Formeln der Verbindungen A, A_1 , X, X_1 und X_{ox} sowie B, B_1 , Y, Y_1 und Y_{ox} und geben Sie die Namen der entsprechenden Verbindungen an!
2. Welches Reaktionsprinzip führt in beiden Fällen stereospezifisch zu den Verbindungen X und Y?
Geben Sie die entscheidenden Schritte jeweils an und begründen Sie die Reaktion!
Wie unterscheiden sich die Verbindungen stereochemisch?
Geben Sie die Strukturformeln von X_{ox} und Y_{ox} wieder!
3. Die Verbindungen X und Y sind beide diamagnetisch. Geben Sie die entsprechenden Elektronenanordnungen schematisch nach der Valence-bond-Methode an!

Aufgaben 2.Runde

4. Welche Elektronenanzordnung hätten die entsprechenden Verbindungen, wenn die Verbindungen paramagnetisch wären mit einem magnetischen Moment von $\mu \approx 2,8 \text{ BM}$?

Welche räumliche Struktur würden Sie dann für diese Verbindungen erwarten?

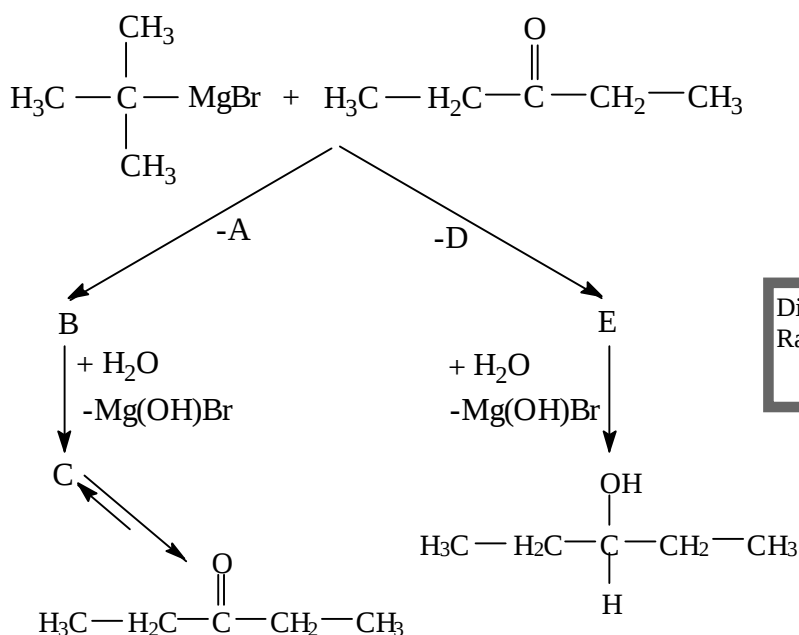
Aufgabe 5

Organometallische Verbindungen spielen schon seit geraumer Zeit eine bedeutende Rolle in der Organischen Chemie. Zu den bekanntesten Verbindungen gehören magnesiumorganische Verbindungen.

1. Geben Sie im folgenden die Reaktion zwischen Propanal und Methylmagnesiumbromid mit nachfolgender saurer Aufarbeitung in wässriger Lösung an!

Bezeichnen Sie die beiden Endprodukte nach der Cahn-Ingold-Prelog-(„CIP“) Nomenklatur!

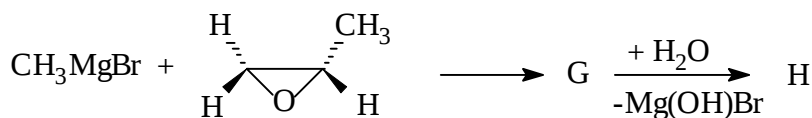
Verwendet man sterisch gehinderte Ketone oder raumbeanspruchende Grignard-Reagenzien, können die im folgenden Schema angegebenen Nebenreaktionen ablaufen:



Die Verbindungen A und D sind bei Raumtemperatur gasförmig

2. Geben Sie die Formel für die Verbindungen A bis E für die obige Reaktionsfolge an!

Mit Epoxiden reagieren magnesiumorganische Verbindungen in Form einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion. Folgende Reaktion wird näher betrachtet:



3. Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen G und H und den vollständigen Namen von H an!

Dritte Runde, Klausur 1

Für die beiden Klausuren der 3.Runde steht die folgende Formelsammlung zur Verfügung:

FORMELN und DATEN

(es stehen hier mehr Formeln als Sie brauchen, Sie müssen sich die nötigen heraussuchen)

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta G = - \Delta E \cdot z \cdot F$$

$$\Delta G = - R \cdot T \cdot \ln K_{th}$$

$$S^{\circ}(T) = S^{\circ}(298) + C_p \cdot \ln(T/298)$$

$$K_{th} = K_p \cdot p_o^{-\Delta n};$$

$$K_{th} = K_c (\text{mol/l})^{-\Delta n}$$

$$\ln (K_{p1}/K_{p2}) = - \Delta H/R \cdot (T_1^{-1} - T_2^{-1})$$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Nernstsche Gleichung:
$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln (c_{Ox}/c_{Red})$$

Sonderformen für Metalle

$$c_{Red} = 1 \text{ mol/L}$$

für Nichtmetalle

$$c_{Ox} = 1 \text{ mol/L}$$

Geschwindigkeitsgesetze 1.Ordnung:
$$c = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

2.Ordnung
$$c^{-1} = k_2 \cdot t + c_0^{-1}$$

$$R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$F = 96487 \text{ Cmol}^{-1}$$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$p_o = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Aufgabe 1.1

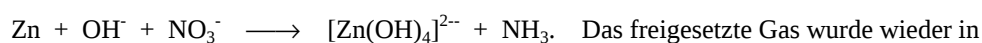
11,0 g eines Gemisches aus Natrium- und Kaliumhydroxid werden in Wasser gelöst und auf 250,0 cm³ verdünnt. 20,0 cm³ dieser Lösung werden mit 25,0 cm³ verdünnter Schwefelsäure ($c = 0,400 \text{ mol/L}$) neutralisiert.

a) Berechnen Sie die Masse Natriumhydroxid in der Gemischportion.

Einer Portion eines Gemisches von Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat werden drei Proben gleicher Masse entnommen.

I) Die erste Probe wurde in einer konzentrierten Lösung von Kaliumhydroxid erhitzt. Das freigesetzte Gas wurde in 100 cm³ Schwefelsäure ($c = 1,000 \text{ mol/L}$) absorbiert. Danach wurde diese Lösung mit destilliertem Wasser auf 250 cm³ verdünnt. Von dieser verdünnten Lösung wurden Portionen à 10,00 cm³ mit Natronlauge ($c = 0,0987 \text{ mol/L}$) neutralisiert, durchschnittlicher Verbrauch 16,48 cm³.

II) Die zweite Probe wurde in einer konzentrierten Lösung von Kaliumhydroxid, die einen Überschuß an Zinkmetall enthielt, erhitzt. Dabei lief die folgende Reaktion ab (Gleichung nicht abgestimmt):



Das freigesetzte Gas wurde wieder in 100 cm³ Schwefelsäure ($c = 1,000 \text{ mol/L}$) absorbiert, aber diesmal wurde diese Lösung mit destilliertem Wasser auf 200 cm³ verdünnt. Von dieser verdünnten Lösung wurden Portionen à 10,00 cm³ mit Natronlauge ($c = 0,0987 \text{ mol/L}$) neutralisiert, durchschnittlicher Verbrauch 16,08 cm³.

III) Die dritte Probe reagierte mit einem Überschuß an Bariumchloridlösung. Die Masse des gebildeten Niederschlags betrug nach dem Waschen und Trocknen 2,3340 g.

b) Berechnen Sie die Masse der Proben und ihre Zusammensetzung in Molprozent und in Massenprozent. (Vernachlässigen Sie Reaktion $\text{NH}_4\text{NO}_3 \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$, die beim Erhitzen als Nebenreaktion stattgefunden haben könnte.)

Aufgabe 1.2

In fünf Gefäßen befinden sich in unbekannter Reihenfolge Lösungen von Silbernitrat, Bleinitrat, Salzsäure, Natriumhydroxid und Ammoniak.

Die Lösungen werden paarweise zusammengegeben. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben. (Nd.

bedeutet Niederschlag, w.a. bedeutet, daß sich ein Niederschlag im Überschuß der zugegebenen Lösung wieder auflöst.)

Aufgaben 3.Runde, Klausur 1

zugegeben → vorgelegt ↓	A	B	C	D	E
A		weißer Nd.	brauner Nd.		brauner Nd. w.a.
B				weißer Nd.	
C				weißer Nd. w.a.	
D					weißer Nd.
E					

a) Ordnen Sie den Buchstaben die in Frage kommenden Stoffe zu.

b) Geben Sie die Gleichungen der abgelaufenen Reaktionen an.

Aufgabe 1.3

Bei Berechnungen von Gleichgewichten u.ä. werden meistens die Konzentrationen der beteiligten Stoffarten verwendet. Das ist zulässig, solange sich die Ionen untereinander nicht beeinflussen. Bei Lösungen mit Konzentrationen $c \geq 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ muß man bei exakten Rechnungen an Stelle von c mit den sog. „Aktivitäten“ a rechnen, die die gegenseitige Beeinflussung berücksichtigen. Man erhält die Aktivität, indem man die Konzentration c mit einem Faktor f_a multipliziert: $a = c \cdot f_a$.

Gegeben sei eine galvanische Zelle $\text{Cu} | \text{CuCl}_2(\text{aq}) || \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$ bei $T = 293 \text{ K}$.

1. Versuch: $c(\text{CuCl}_2) = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ gemessene Spannung $U_1 = 46 \text{ mV}$,
2. Versuch: $c(\text{CuCl}_2) = 0,2 \text{ mol/L}$ gemessene Spannung $U_2 = -21 \text{ mV}$.

Berechnen Sie den Aktivitätskoeffizienten f_a für eine $0,2 \text{ M CuCl}_2$ - Lösung.

(Die Standardpotentiale und das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid werden nicht gegeben!)

Aufgabe 1.4

Calciumfluorid ist in Wasser sehr schwer löslich. ($K_L = 4 \cdot 10^{-11} (\text{mol/L})^3$), Flußsäure (HF) ist eine schwache Säure ($\text{p}K_s = 3,2$).

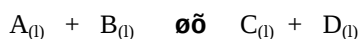
- a) Berechnen Sie Löslichkeit s von Calciumfluorid in Wasser in mg/L .
- b) Wie ändert sich die in a) berechnete Löslichkeit qualitativ, wenn Calciumfluorid in einer sauren Lösung gelöst wird? Begründen Sie kurz die von Ihnen angegebene qualitative Änderung.

Calciumfluorid wird in einer Lösung von konstantem $\text{pH} = 1$ gelöst.

- c) Berechnen Sie hier die Löslichkeit s in mg/L .

Aufgabe 1.5

- a) Zwischen den Stoffen A und B stellt sich das folgende Gleichgewicht ein:



Die Gesamtstoffmenge der Reaktionsmischung betrage $1,5 \text{ mol}$, gestartet wurde mit A und B im

Aufgaben 3.Runde, Klausur 1

Stoffmengenverhältnis 2:3. Nach Erreichen des Gleichgewichts liegen 0,45 mol der Verbindung C vor.

Berechnen Sie die Stoffmenge von A, die man zu der Gleichgewichtsmischung hinzugeben muß, damit die Stoffmenge von C auf 0,75 mol ansteigt.

Aufgabe 1.6

Die Lösung einer einbasigen, chloresubstituierten Carbonsäure enthält 0,250 Massenprozent (m/m) der reinen Säure.

Die Dichte der Lösung beträgt $1,000 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Der pH-Wert der Lösung ist 1,81.

Verdünnt man die Lösung auf das doppelte Volumen, verändert sich der pH-Wert auf 2,07.

- a) *Berechnen Sie die Konzentration der Ausgangslösung (in mol/L)*
- b) *Berechnen Sie die Protolysekonstante K_a .*
- c) *Berechnen Sie die molare Masse der Säure und geben Sie ihren Namen an.*

Aufgabe 1.7

Distickstoffpentoxid ist eine instabile Verbindung. Sie zerfällt in Stickstoffdioxid und Sauerstoff.

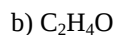
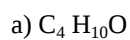
Dieser Zerfall wurde an einer Lösung von Distickstoffpentoxid in Tetrachlormethan bei 45°C untersucht. Die Konzentrationen von N_2O_5 wurden zu verschiedenen Zeiten gemessen:

t in s	c(N_2O_5) in mol/L	t in s	c(N_2O_5) in mol/L
0	0,220	800	0,134
200	0,194	1200	0,104
400	0,172	2000	0,064

- Geben Sie die Reaktionsgleichung für den Zerfall an und zeichnen Sie einen Graphen, der die Abhängigkeit der Konzentration von der Zeit zeigt.
- Prüfen Sie, ob ein Geschwindigkeitsgesetz 1. oder 2. Ordnung in Bezug auf N_2O_5 gilt. (Wenn das eine, z.B. 1.Ordnung, gilt, sollen Sie auch zeigen, daß das andere nicht gilt!)
- Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante.
- Nach welcher Zeit haben sich 80% des Distickstoffpentoxids umgesetzt?

Aufgabe 1.8

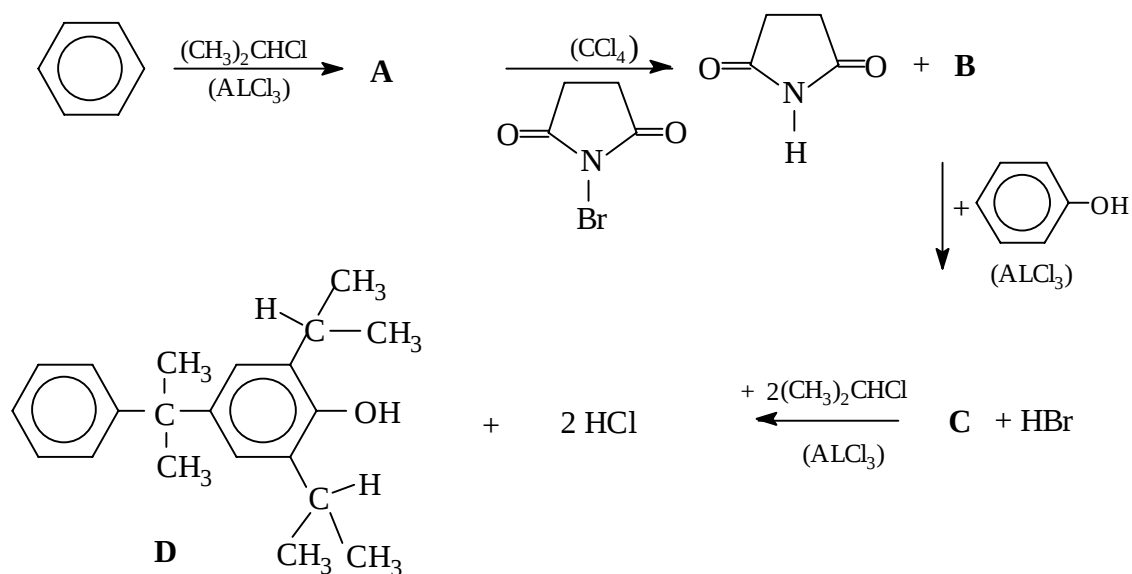
Geben Sie alle Strukturformeln (bei Stereoisomeren auch deren räumliche Struktur) und die zugehörigen Namen an, die rein theoretisch für die folgenden Summenformeln möglich sind.



- c) In welcher isomeren Beziehung stehen die einzelnen Verbindungen von b)?

Aufgabe 1.9

a) Ergänzen Sie das nachfolgende Reaktionsschema, indem Sie die Strukturformeln der Verbindungen A, B und C bestimmen:



b) Um was für eine Reaktion handelt es sich bei der Reaktion von Benzol mit $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ zu A? Geben Sie den Reaktionsmechanismus wieder!

c) Die Reaktion zwischen Verbindung C und $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ könnte auch zu einem Strukturisomeren von D führen. Begründen Sie anhand eines Reaktionsmechanismus, warum sich überwiegend die Verbindung D bildet!

Dritte Runde, Klausur 2

Aufgabe 2.1

80 g einer 0,548 %igen (m/m) Lösung von HCl reagierte mit einem Stück Kalium. Während dieses Prozesses wurden 6,153 kJ Wärme freigesetzt.

Standardbildungsenthalpien: $\Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -285,9 \text{ kJ/mol}$ $\Delta H^\circ(\text{H}^+) = 0,00 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta H^\circ(\text{OH}^-) = -228,6 \text{ kJ/mol}$ $\Delta H^\circ(\text{K}^+) = -252,5 \text{ kJ/mol}$.

a) Berechnen Sie die Stoffmenge an Ionen, die nach der Reaktion in der Lösung vorhanden sind.

Viele Feststoffraketen benutzen zum Antrieb die Reaktion zwischen Aluminium und Ammoniumperchlorat. Bei dieser Reaktion entstehen Chlorwasserstoff, zwei Oxide und ein Element.

b) In welchem Massenverhältnis müssen Aluminium und Ammoniumperchlorat für eine optimale Reaktion gemischt werden?

Aufgabe 2.2

Silberchlorid und Silberbromid werden bei 20°C in reines Wasser gegeben. Nach langem Umrühren sind in dem Gefäß immer noch zwei verschiedene Teilchensorten am Boden der Lösung zu erkennen. Ein Silberstab wird in diese Lösung gehalten.

(Löslichkeitsprodukt von AgCl: $K_{L1} = 1,78 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

Löslichkeitsprodukt von AgBr: $K_{L2} = 5,25 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2$, $E^\circ(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0,80 \text{ V}$)

Berechnen Sie das Potential dieser Silberelektrode.

Aufgabe 2.3

Eine Schülerin mischt bei 25°C die folgenden Lösungen:

■ 100 cm³ einer FeCl₃ - Lösung (c = 0,030 mol/L)

Aufgaben 3.Runde, Klausur 2

■ 100 cm³ einer FeCl₂ - Lösung (c = 0,030 mol/L)

■ 100 cm³ einer SnCl₂ - Lösung (c = 0,015 mol/L)

Gegebene Daten: $E^{\circ}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = + 0,15 \text{ V}$ $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = + 0,77 \text{ V}$

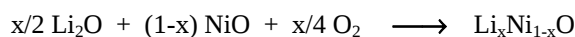
Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen in der Mischung.

Aufgabe 2.4

Die Kristallstruktur von Nickel(II)-oxid ist identisch mit der von Kochsalz. Dabei sind O²⁻-Ionen kubisch flächenzentriert angeordnet und alle Oktaederlücken mit Ni²⁺-Ionen besetzt.

Die Dichte des reinen Nickeloxids beträgt 6,67 g/cm³.

Wird Nickel(II)-oxid mit Lithiumoxid und Sauerstoff behandelt, entstehen Kristalle der Zusammensetzung Li_xNi_{1-x}O, die gute Halbleiter darstellen:



Die Struktur von Li_xNi_{1-x}O ist die gleiche wie beim NiO, es sind jedoch einige Nickel- durch Lithiumionen ersetzt, sowie einige Ni²⁺-Ionen oxidiert worden, um Ladungsneutralität zu erreichen.

Es wurde ein Halbleiter der Dichte 6,21 g/cm³ mit dieser Methode hergestellt.

a) Zeichnen Sie eine Elementarzelle des Nickeloxidgitters.

b) Berechnen Sie x. (Annahme: Das Volumen der Elementarzelle ändert sich nicht)

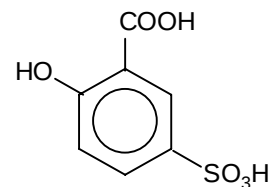
c) Berechnen Sie den prozentualen Anteil an Ni³⁺-Ionen, bezogen auf alle Nickelionen des Halbleiterkristalls.

Schreiben Sie die einfachste Formel für diesen Halbleiter, indem Sie Ni(II), Ni(III) und ganzzahlige Indizes benutzen.

Aufgabe 2.5

Sulfosalicylsäure ist eine dreibasige Säure, die im 1. Protolyseschritt eine starke Säure ist. Für den 2. und 3. Protolyseschritt sind die pK_a-Werte 2,60 bzw. 11,70.

a) Geben Sie an, welche H-Atome zu welchem Protolyseschritt gehören.



Im folgenden wird diese Säure mit H₃A bezeichnet.

A³⁻ Ionen bilden mit Fe³⁺-Ionen einen violetten Komplex. Um die Komplexbildung zu erforschen, wird der folgende Versuch durchgeführt:

In 14 Bechergläsern werden jeweils 1,00 · 10⁻⁴ mol Fe³⁺, 1,00 · 10⁻² mol HClO₄ und unterschiedliche Volumina V einer Lösung des Salzes NaH₂A (c = 4,50 · 10⁻³ mol/L) gemischt.

Die Lösungen werden auf 100 cm³ aufgefüllt.

Die Extinktion A der verschiedenen aufgefüllten Lösungen wird in einer Zelle der Länge 1,000 cm bei einer Wellenlänge gemessen, bei der nur der Komplex absorbiert.

Aufgaben 3.Runde, Klausur 2

V in cm ³	0	3,3	6,6	10,0	15,0	20,0	25,0
A	0	0,09	0,18	0,27	0,40	0,48	0,54

V in cm ³	30,0	35,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0
A	0,57	0,58	0,58	0,59	0,60	0,61	0,61

Es ist bekannt, daß sich nur ein Komplex nach $\text{Fe}^{3+} + x \text{H}_2\text{A}^- \rightleftharpoons \text{FeA}_x^{(3x-3)-} + 2x \text{H}^+$ (1) bildet.

b) Für die Extinktion A, den Extinktionskoeffizienten ε , die Zellenlänge d und die Konzentration c des Komplexes gilt $A = \varepsilon \cdot d \cdot c$. Zeichnen Sie ein Diagramm, in dem A als Funktion von V dargestellt wird.

c) Zeigen Sie mit Hilfe der gegebenen Daten bzw. des Diagramms, daß $x=1$ ist, und bestimmen Sie ε für diesen Versuch.

d) Berechnen Sie die pH-Werte der Lösungen mit $V = 0 \text{ cm}^3$ und $V = 80 \text{ cm}^3$.

e) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht (1) aus den gegebenen Daten (auf 2 Stellen nach dem Komma genau).

f) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante (Komplexbildungskonstante) für $\text{Fe}^{3+} + x \text{A}^{3-} \rightleftharpoons \text{FeA}_x^{(3x-3)-}$.

Aufgabe 2.6

Rasierklingen werden aus einer Legierung von Eisen mit Chrom hergestellt.

Ein Stück einer Rasierklinge mit der Masse 0,1331 g wird mit einem Überschuß verdünnter Schwefelsäure zur Reaktion gebracht.

Die entstandene Lösung wird mit Permanganatlösung titriert: Verbrauch 20,08 cm³.

10 cm³ einer Oxalsäurelösung ($c = 0,0500 \text{ mol/L}$) werden mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dann mit derselben Permanganatlösung titriert: Verbrauch 9,75 cm³.

- Geben Sie abgestimmte Reaktionsgleichungen für alle beschriebenen Reaktionen an.
- Berechnen Sie den Massenanteil von Eisen in der Legierung (in Prozent).

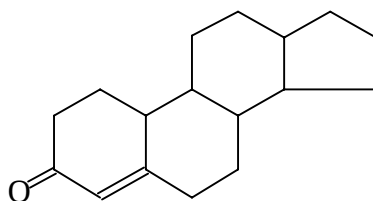
Aufgabe 2.7

Ein rein isoliertes Hormon wurde mit Hilfe der Verbrennungsanalyse untersucht. Dabei wurden bei einer Einwaage von 0,0050 g für die Analyse 0,0147 g Kohlendioxid und 0,0043 g Wasser erhalten. Aus dem Massenspektrum ergab sich weiterhin die Molmasse des Hormons : $M^+ = 314 \text{ g/mol}$.

Geben Sie die Summenformel des Hormons an!

Aus dem Massenspektrum und weiteren Untersuchungen lassen sich folgende Hinweise auf die Struktur des Hormons ableiten:

- Starke peaks wurden im Massenspektrum unter anderem bei $M^+_X = 271$; $M^+_Y = 256$ und bei $M^+_Z = 241$ gefunden.
- Bei $M^+_Z = 241$ liegt das Grundgerüst des Hormons als tetracyclisches Ringsystem vor:



Die vorliegenden Angaben erlauben mehrere Molekülstrukturen

Zeichnen Sie einen Vorschlag zur Molekülstruktur des Hormons!

Aufgabe 2.8

Eine organische Verbindung A wird mit Wasser / Schwefelsäure umgesetzt und ergibt die Verbindungen B und C.

Aufgaben 3.Runde, Klausur 2

Die Verbindung C wird zunächst mit Thionylchlorid zu D₁ und anschließend mit Ammoniak zu D₂ umgesetzt. Die Summenformel der so erhaltenen Verbindung D₂ lautet **C₂ H₅ NO**.

Die Verbindung B wird stark erhitzt, wobei das dabei entstehende Gas (E) mit Calciumhydroxid - Lösung einen weißen Niederschlag bildet. Die beim Erhitzen gleichfalls entstandene Verbindung F wird in einem organischen Lösemittel (z.B. Dioxan, nichtwässrige Base) mit Benzylchlorid umgesetzt. Der dabei entstandene Ether hat die Summenformel **C₁₃H₁₂O**.

a) *Geben Sie die Strukturformeln A bis F wieder!*

b) *Um welche allgemeine Reaktion handelt es sich bei der Umsetzung von F mit Benzylchlorid? Geben Sie den Reaktionsmechanismus an!*

Die Ausbeute bei der Umsetzung von F mit Benzylchlorid zu einem Ether wird verringert, wenn in einem wässrigen Lösemittel gearbeitet wird.

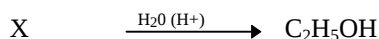
c) *Welches Produkt entsteht zusätzlich, wenn man eine Hydrolyse ausschließt?*

Um welche allgemeine Reaktion handelt es sich dabei? Geben Sie den Reaktionsmechanismus an!

Aufgabe 2.9

Technisch können Alkohole aus Erdöl dargestellt werden. Dazu wird Erdöl gecrackt, eines der Crackprodukte (X) wird dazu verwendet.

a) Geben sie die entsprechenden Reaktionen zu Ethylalkohol wieder:



2-Phenyl-2-buten wird mit Wasser in Gegenwart von Säuren umgesetzt. Dabei gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten für die Bildung eines Alkohols.

b) Geben Sie die Strukturformeln der beiden Produkte an.

c) Welcher Alkohol entsteht überwiegend? Geben Sie den IUPAC-Namen an (ohne R/S-Angabe). Geben Sie weiterhin die Begründung für die Bildung dieses Alkohols mit Hilfe eines Reaktionsmechanismus wieder.

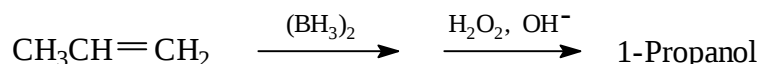
2-Phenyl-2-buten kommt in zwei stereoisomeren Verbindungen vor, einmal sind die CH₃-Gruppen in cis-Position, einmal in trans-Position angeordnet. An diese beiden Verbindungen kann Wasser (in Gegenwart von Säure) angelagert werden.

d) Geben Sie die Reaktionsgleichung mit Hilfe räumlicher Strukturformeln wieder.

Geben Sie die Namen der jeweiligen Produkte in der R/S-Nomenklatur an.

Um welche Typ von Isomerie handelt es sich bei den Reaktionsprodukten?

Eine alternative Möglichkeit Alkohole darzustellen, ist die 'Hydroborierung' mit nachfolgender Oxidation, z.B.:



e) Welche Verbindung erwarten Sie nach der obigen Hydroborierung-Oxidationsreaktion für 2-Phenyl-2-buten? Geben Sie den Namen des Reaktionsproduktes an!

f) Überlegen Sie einen Reaktionsmechanismus, wobei sie Bor in (BH₃)₂ als elektronenarmes Reagens berücksichtigen sollten.

Die Hydroborierung und die anschließende Oxidation verlaufen stereoselektiv.

g) Welche Reaktionsprodukte erwarten Sie bei der Umsetzung der isomeren Verbindung von 2-Phenyl-2-buten, bei der die CH₃-Gruppen in „cis“-Stellung liegen (Edukt)? Wie heißt dieses Edukt nach der E/Z-Nomenklatur?

Geben Sie die Reaktionsgleichung mit Hilfe räumlicher Strukturformeln wieder!

Geben Sie die Namen der Reaktionsprodukte an!

Vierte Runde (Theorie)

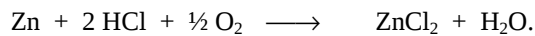
Aufgabe 1

a) Ein Nickelstab taucht in 100 cm³ einer Ni²⁺-Lösung unbekannter Konzentration, ein Kupferstab in 100 cm³ einer 0,010 M Cu²⁺-Lösung. Diese beiden Lösungen werden mit einer Salzbrücke verbunden und das Potential dieser Zelle mit einer Genauigkeit von 0,01 mV gemessen. Die Temperatur dieses Systems beträgt 25,00°C.

Zur Kupferlösung wird eine gewisse Menge CuCl₂ gegeben. Dadurch steigt das Potential der Zelle um 9,00 mV. Die Volumenänderung durch die Zugabe von Kupferchlorid kann vernachlässigt werden.

Berechnen Sie die Masse des zugegebenen Kupferchlorids!

b) Reines Zink steht in Berührung mit einer stark sauerstoffbeladenen Lösung [p(O₂) bleibt konstant = 1,000 atm], die HCl (c = 1,000 M) und ZnCl₂ (c = 1,000 M) enthält. Die Temperatur beträgt 25°C. Eine „Auflösung“ von Zink könnte nach der folgenden Gleichung ablaufen:



Berechnen Sie, ob sich Zink in dieser Lösung freiwillig auflöst.

Wenn es sich freiwillig auflösen sollte: *Wann kommt dieser Prozeß zum Stillstand?*

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,762 \text{ V}$$

$$R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$E^\circ(2\text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,229 \text{ V}$$

$$F = 96487 \text{ Cmol}^{-1}$$

$E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$ und $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ werden nicht gegeben.

Aufgabe 2

Ein natürlich vorkommendes Mineral A wird bei 825°C pyrolysiert. Dabei entstehen ein Gas B und ein Rückstand C, der nur noch 56% der Ausgangsmasse von A hat.

C reagiert bei 2100°C mit Koks zu einem Feststoff D und einem Gas E. Dieses Gas E enthält dieselben Elemente wie B nur in einem anderen Verhältnis.

Eigentlich sollte durch diese Reaktion das in C enthaltene Metall isoliert werden, stattdessen erhielt man aber die Verbindung D. Verunreinigt sieht D grau aus, rein ist sie eine farblose (weiße) Ionenverbindung mit der gleichen Kristallstruktur wie NaCl, bei 25°C nur leicht verzerrt.

Bei der Hydrolyse von D entsteht viel Gas F, das mit heller, rußiger Flamme verbrennt.

F reagiert mit Wasser (Katalysator HgSO_4) zu einem Aldehyd L, der an der Luft mit einem manganhaltigen Katalysator zu einer Säure M oxidiert werden kann.

Bei der Hydrolyse von D entsteht auch ein reaktionsfähiger, in Wasser nur wenig löslicher Feststoff G. Die Reaktion von G mit dem Gas B ergibt Wasser und die Verbindung A', die dieselbe Formel wie die mineralische Substanz A hat. Die Pyrolyse von G führt zur Bildung von C und Wasser.

Stickstoffgas wird bei 1100°C durch ein Bett von D geleitet. Dabei entsteht eine hochreaktive ionische Verbindung H und ein Kohlenstoffrückstand. H enthält 15 (Massen-) % Kohlenstoff und 35 % Stickstoff.

Hydrolyse von H ergibt G und eine ionische Zwischenstufe X, die mit CO_2 in Wasser zu A' und I reagiert. I ist eine feste Molekülverbindung, die durch zwei unterschiedliche Lewisstrukturen dargestellt werden kann, die tautomer zueinander sind, aber nur eine trifft für I zu.

Das Hydrolyseprodukt von I liefert J, das als Dünger benutzt werden kann. Die Hydrolyse von J ergibt zwei Gase, B und K, von denen eines einen charakteristischen Geruch hat.

a) *Geben Sie die Formeln für die Verbindungen A bis M und X an.*

b) *Zeichnen Sie die beiden möglichen Lewisstrukturen von I. Diejenige, die beobachtet wurde, hat im IR-Spektrum eine Absorptionsbande zwischen 2260 und 2220 cm^{-1} und besitzt kein Symmetriezentrum. Geben Sie an, um welche es sich handelt.*

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

- c) *Zeichnen Sie die Lewisstruktur von J.*
- d) Die Kristallstruktur von D (= Kocxhsalzstruktur) wird durch ein Gitter von Kationen gebildet, in das die Anionen eingefügt sind. Nehmen Sie an, alle Seiten der Elementarzelle haben die gleiche Größe. Die Dichte von D beträgt $\rho = 2,22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.
Berechnen Sie die Entfernung zweier Kationen auf benachbarten Ecken der Elementarzelle.
- e) *Schreiben Sie abgestimmte chemische Gleichungen für alle beschriebenen Reaktionen.*

Aufgabe 3

Für die Reaktion $X + Y + Z \longrightarrow P + Q$ wurden Reaktionsgeschwindigkeiten zu Beginn der Reaktion gemessen:

$c_0(X)$ in M	$c_0(Y)$ in M	$c_0(Z)$ in M	Anfangsgeschwindigkeit
			$\frac{dc(P)}{dt}$ in Mh^{-1}
0,01	0,01	0,01	0,002
0,02	0,02	0,01	0,008
0,02	0,02	0,04	0.016
0,02	0.01	0.04	0,016

- Bestimmen Sie die Ordnung der Reaktion in Bezug X, in Bezug auf Y und in Bezug auf Z.
- Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante k und geben Sie das Geschwindigkeitsgesetz (in der differentiellen Form) an.

Es soll ein Versuch mit den folgenden Anfangsbedingungen betrachtet werden:

$$c_0(X) = 0,01 \text{ M} \quad c_0(Y) = 1,00 \text{ M} \quad c_0(Z) = 2,00 \text{ M}.$$

- Begründen Sie, warum man für diese Anfangswerte vereinfacht zu einer Kinetik pseudo- x ter Ordnung kommt mit einer Geschwindigkeitskonstanten k' (den Wert von x habe ich nicht angegeben, da man daraus eine Antwort auf Frage a) ableiten könnte).
Bestimmen Sie k' , geben Sie das Geschwindigkeitsgesetz (in der differentiellen Form) an.
- Berechnen Sie die Zeit, nach der die Konzentration von X auf die Hälfte gesunken ist.

Aufgabe 4

Um bei Analysen das erforderliche Maß an Genauigkeit zu erhalten, wird häufig eine Kalibrierungskurve aufgestellt. Dazu werden Standardlösungen verwendet, die den Bereich der erwarteten Konzentrationen des zu untersuchenden Stoffes abdecken. Diese Standardlösungen sollen möglichst auch die ungefähre sonstige Zusammensetzung der zu untersuchenden Lösung haben.

In der Praxis ist das häufig nicht möglich. Statt dessen setzt man einem Aliquot der zu untersuchenden Probe eine bekannte Menge der zu ermittelnden Substanz hinzu und mißt erneut.

Es soll der Phosphatgehalt im Urin eines Patienten untersucht werden. Dazu werden 5 mL des Urins auf 100mL verdünnt. Die Extinktion von 25 mL dieser Lösung wurde spektralphotometrisch mit 0,428 bestimmt. Einer 2. Probe von 25 mL dieser Lösung wurde 1,0 mL einer Lösung, die 0,050 mg Phosphat enthielt, zugefügt und die Extinktion daraufhin mit 0,517 festgestellt.

- a) Berechnen Sie die Phosphatkonzentration im Urin des Patienten (in mg/L Urin)
- b) Geben Sie andere Vorteile dieser Methode an.

Aufgabe 5

Da in einem Labor kein Sauerstoffmeßgerät für Lösungen zur Verfügung steht, muß der Sauerstoffgehalt einer Lösung nach einer modifizierten Winklermethode durchgeführt werden. Dabei oxidiert der gelöste Sauerstoff quantitativ Mn^{2+} zu $\text{MnO}_2(\text{s})$, MnO_2 wird dann iodometrisch bestimmt.

1 mL einer $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - Lösung wird zu 250 mL der zu untersuchenden Probe in einen Erlenmeyerkolben gegeben. Dazu kommen 2 mL einer Natriumhydroxid - Natriumiodid - Lösung. Der Kolben wird verschlossen, vielfach geschüttelt und die Lösung stehen gelassen, bis sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hat.

Dann wird 1 mL konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und die Lösung mit Natriumthiosulfat ($c = 9,75 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) titriert, bis eine fahlgelbe Farbe erreicht ist. Stärkeindikator (10 bis 15 Tropfen) wird zugefügt und die Titration fortgeführt, bis die blauschwarze Farbe gerade verschwindet: Verbrauch 27,53 mL.

- a) *Geben Sie abgestimmte Gleichungen aller für die Bestimmung wichtigen Reaktionen an*
- b) *Bestimmen Sie die Menge gelösten Sauerstoffs. Geben Sie Ihr Ergebnis in ppm an.*

Aufgabe 6

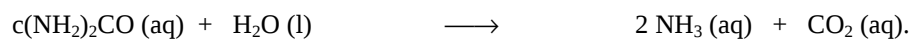
a) 1,4 mol $O_2(g)$ bei 90 K und 1atm Druck werden durch eine geringfügige Erhöhung des Druckes verflüssigt.

Der flüssige Sauerstoff wird dann bei konstantem Druck bis auf die Temperatur des Schmelzpunktes (55 K) abgekühlt. Man läßt die Flüssigkeit reversibel erstarren und kühlt dann weiter auf 10 K.

Bestimmen Sie für den gesamten Vorgang ΔH_{sys} und ΔS_{sys} .

Daten: $C_p(O_{2,l}) = 54 \text{ JK}^{-1}$ $C_p(O_{2,s}) = 41 \text{ JK}^{-1}$
 $\Delta H_{\text{verdampf}} = 6,82 \text{ kJmol}^{-1}$ $\Delta H_{\text{erstarr}} = 0,42 \text{ kJmol}^{-1}$

In wäßriger Lösung hydrolysiert Harnstoff $[(NH_2)_2CO]$ entsprechend der Reaktionsgleichung



b) Berechnen Sie ΔG° und die Gleichgewichtskonstante bei 298 K.

c) Berechnen Sie, ob in einer Lösung bei 298 K mit den unten angegebenen Anfangsbedingungen eine Hydrolyse spontan stattfindet oder nicht.

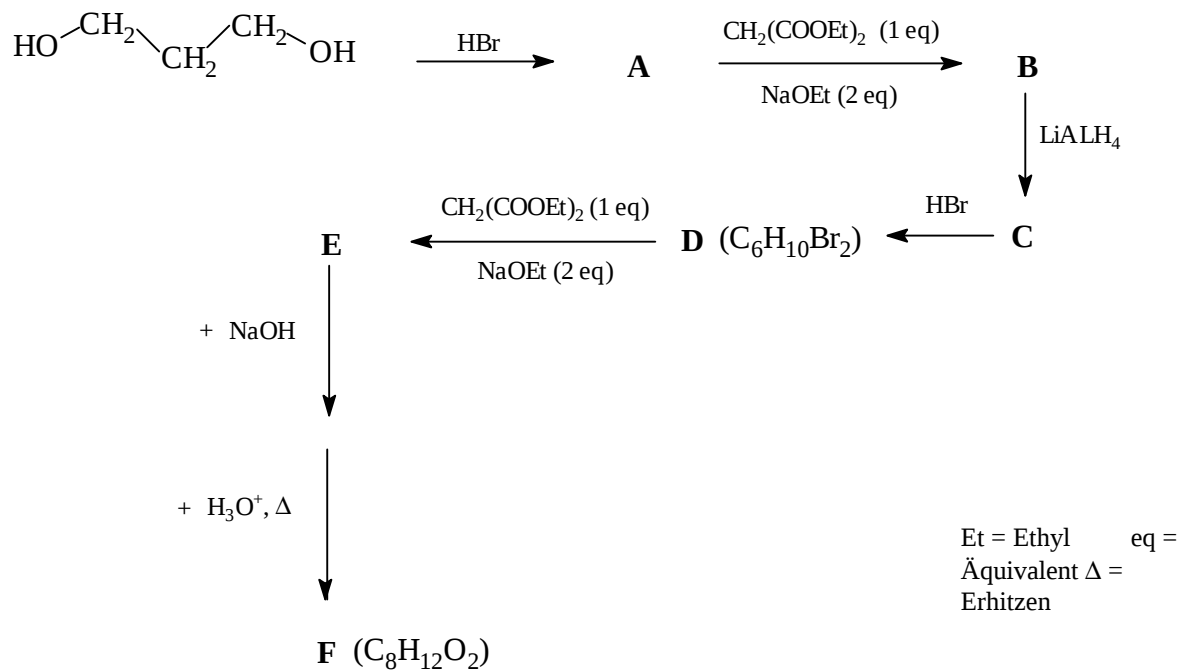
$c((NH_2)_2CO) = 1,04 \text{ M}$ $c(H_2O) = 55,55 \text{ M}$ $c(CO_2) = 0,97 \text{ M}$ $c(NH_3) = 0,02 \text{ M}$

	$CO_2(aq)$	$H_2O(l)$	$NH_3(aq)$	$(NH_2)_2CO(aq)$
ΔH_f° in kJmol^{-1}	- 412,9	- 285,8	- 80,8	- 317,7
S° in $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	121,0	69,9	110,0	176,0

$R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Aufgabe 7

Gesucht sind die Verbindungen A bis E in nachfolgendem Synthese-Schema:

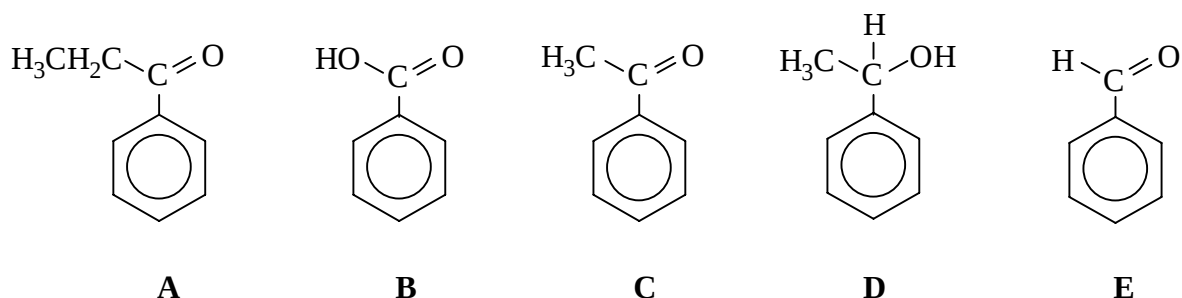


a) Bestimmen Sie die Verbindungen A bis E und formulieren Sie die jeweiligen Reaktionsschemata, die zu den Verbindungen A bis E führen!

b) Geben sie den Reaktionsmechanismus für die Bildung von B aus A an!

Aufgabe 8

Fünf unbekannte Verbindungen, die in je in einem Reagenzglas (numeriert von 1 bis 5) gelöst vorliegen, sollen den unten aufgeführten Verbindungen zugeordnet werden. Dazu werden verschiedene einfache qualitative Tests auf funktionelle Gruppen der Verbindungen durchgeführt.



1) Jedes der Reagenzgläser 1 bis 5, das eine der Verbindungen A bis E in Aceton gelöst enthält, wird mit wenigen Tropfen Chrom-Schwefelsäure versetzt. Nach dem Schütteln und einigen Minuten Wartezeit reagieren die Verbindungen in den Reagenzgläsern 1 und 3 mit der Chrom-Schwefelsäure, wobei die Lösung grünlich wird und ein Niederschlag ausfällt.

2) In gleicher Weise wie bei a) werden alle Verbindungen in den Reagenzgläsern 1 bis 5 mit 0.2% iger Kaliumpermanganat-Lösung versetzt. Wiederum reagieren die Verbindungen in den Reagenzgläsern 1 und 3 mit der Permanganat-Lösung, wobei sich die Permanganat-Lösung entfärbt.

3) Lediglich die Verbindung in Reagenzglas 2 löst sich auf, wenn zu je 10 bis 20 mg der unbekannten Substanzen wenige Milliliter wäßrige Natronlauge hinzugefügt werden.

4) Die Verbindungen in den Reagenzgläsern 1 und 5 reagieren, wenn sie zu Natriumhypoiodid-Lösung gegeben werden, unter Bildung eines gelben Niederschlags.

5) Werden die Verbindungen jeweils mit 2, 4- Dinitrophenylhydrazin umgesetzt, so bilden sich mit den Verbindungen in den Reagenzgläsern 3,4 und 5 jeweils rot-orange Niederschläge.

a) Ordnen Sie den Reagenzgläsern 1 bis 5 jeweils die oben aufgeführte Verbindung A bis E zu!

b) Formulieren Sie das jeweilige Reaktionsschema für die unter 1) bis 5) aufgeführten Tests zur

Identifikation der Verbindung in den Reagenzgläsern!

c) Geben Sie an, wie man Hypoiodid herstellen kann!

Aufgabe 9

Die unbekannte Verbindung A besteht aus einem 4-Ring der Summenformel $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ als optisch reines S-Enantiomer. Mit Hilfe einer zweistufigen Reaktion mit $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ (in Triethyl- amin) und Lithiumbromid erhält man eine Komponente B ($\text{C}_5\text{H}_7\text{Br}$) als optisch reines R-Enantiomer.

Die Verbindung B wird in absolutem Ether unter Ausschluß von Luft mit Magnesiumspänen umgesetzt und anschließend hydrolysiert. Es entsteht die Verbindung E (C_5H_8), die kein asymmetrisches C- Atom enthält. Mit

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

Hilfe eines Metallkatalysators und Wasserstoff bilden sich aus B ferner die Verbindungen C und D, die beide die Summenformel C_5H_9Br haben.

Wird die Verbindung E mit schwefelsaurer Kaliumpermanganat-Lösung umgesetzt, bildet sich die Verbindung F ($C_5H_8O_3$). Das IR-Spektrum von F zeigt zwei unterschiedliche Carbonylgruppen an.

a) Geben Sie die stereochemischen Strukturen der Verbindungen A bis F, sowie die Reaktionsschemata an, die zu den jeweiligen Verbindungen führen an !

b) In welchem stereoisomeren Verhältnis stehen die Verbindungen C und D zueinander?

Aufgabe 10

Eine unbekannte D-Aldothreose A reagiert mit konz. Salpetersäure zu einer optisch inaktiven Verbindung vom Typ einer Zuckersäure

Die D-Aldothreose reagiert mit Cyanwasserstoff und weiter mit wässriger Bariumhydroxidlösung zu zwei epimeren Verbindungen B und C ($C_5H_{10}O_6$) vom Typ einer Onsäure.

Verbindung B und C stehen jeweils im Gleichgewicht mit zwei Verbindungen D und E, die unter Wasserabspaltung einen 5-Ring gebildet haben.

Die Verbindung B und C ergeben mit konz. Salpetersäure die Verbindung F und G. F ist eine optisch inaktive und G eine optisch aktive Verbindung.

Geben Sie die Strukturformeln (in Fischer- Projektion) aller Verbindungen A bis G sowie ihre Darstellung in Reaktionsschemata wieder!

Vierte Runde (Praxis)

Aufgabe 1

Bestimmung einer unbekannten Blei-(2+)-Ionenkonzentration

Hinweise:

Als Indikator dient Eriochromschwarz T ($\text{H}_2\text{Ind}^{2-}$). Eriochromschwarz T reagiert bei $\text{pH} = 10$ mit Mg^{2+} -Ionen, Pb^{2+} -Ionen reagieren dagegen nicht mit dem Indikator. Sowohl Mg^{2+} - als auch Pb^{2+} -Ionen reagieren mit EDTA.

Vorliegende Lösungen:

- Lösung mit unbekannter Pb^{2+} -Ionenkonzentration (ca. $0,01\text{mol/L}$) in einem 100ml- Kolben (aufgefüllter Kolben wird bereitgestellt)
- Lösung mit unbekannter Mg^{2+} -Ionenkonzentration (ca. $0,01\text{mol/L}$) in einem 250ml- Kolben (auf 250 ml auffüllen!)
- eingestellte EDTA-Lösung ($c = 0,010$)
- Lösung von Eriochromschwarz T
- Pufferlösung $\text{pH} = 10$

Aufgaben:

1. Bestimmen Sie die unbekannte Mg^{2+} -Konzentration mit EDTA!
2. Bestimmen Sie die unbekannte Pb^{2+} -Konzentration!
Zu 1. und 2.: Geben Sie bei jeder Titration ca. 10 ml Pufferlösung hinzu. Geben Sie die Ansätze und Verbräuche zu jeder Titration an!
3. Geben Sie alle Reaktionsgleichungen von Mg^{2+} - und Pb^{2+} -Ionen mit EDTA und von Mg^{2+} -Ionen mit dem Indikator an.
4. Schätzen sie die jeweiligen Stabilitätskonstanten der Metallionen mit EDTA und für Mg^{2+} -Ionen mit dem Indikator ab.

Aufgabe 2

Synthese und Bestimmung einer organischen Verbindung:

Eine unbekanntes Säureanhydrid A wird in eine unbekannte zweiprotonige Säure B überführt.

Vorliegende Lösungen und Substanzen:

- unbekannte Probe A (ca.5g auf zwei Nachkommastellen genau einwiegen! Einwaage angeben)
- Zn-Pulver (ca. 3,0 g abgewogen im Becherglas werden bereitgestellt)
- HCl-Lösung (konzentriert)
- eingestellte NaOH-Lösung ($c(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ mol/l}$)
- Phenolphthalein-Lösung

Aufgaben:

1. *Synthetisieren Sie die Säure B nach der nachfolgenden Vorschrift.*

Vorschrift:

Geben Sie zum Zinkpulver-Becherglas 25 ml destilliertes Wasser und erhitzen Sie. Nehmen Sie das Becherglas von der Flamme. Vermeiden Sie eine Flamme in ihrer Nähe. Geben Sie dann die genau eingewogene Menge A über 5 - 10 min hinzu und rühren Sie dabei gelegentlich um. Lassen Sie das Becherglas mindestens 5 Minuten stehen.

Geben Sie unter dem Abzug (ohne Flamme !) unter Rühren langsam 10 ml HCl konz. in das Becherglas. Wenn sich alles Zink-Pulver gelöst hat (ggf erhitzen) , wird das Becherglas im Eisbad gekühlt bis weiße Kristalle ausfallen.

Diese werden abfiltriert und vorsichtig in Wasser umkristallisiert. Nach erneutem Abfiltrieren wird das Produkt für 30 Min. auf einem Filterpapier im Trockenschrank (40-50°C) getrocknet.

2. *Bestimmen Sie die Ausbeute von B (in g)*
3. *Bestimmen Sie den Schmelzpunkt von B (Achtung: Das Produkt ist reizend; Symbol X, im Abzug arbeiten)*
4. *Bestimmen Sie empirisch durch Titration mit eingestellter NaOH-Lösung die molare Masse von B (ca. 0,7 - 0,8g B genau eingewogen auf zwei Nachkommastellen). Geben Sie den Verbrauch an NaOH-Lösung in ml und die molare Masse von B in g/mol an!*

Lösungen

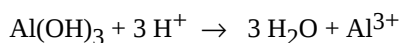
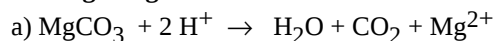
5. *Geben Sie die Strukturformel von A und B wieder*

Teil 2

Die Lösungen der Aufgaben der ersten vier Runden

Die Lösungen der ersten Runde

Lösung Aufgabe 1:



b) $m_1 + m_2 = 0,700 \text{ g}$

$2 n_1 + 3 n_2 = 0,02 \text{ mol}$

$\Rightarrow m_1 = 0,470 \text{ g (MgCO}_3\text{)}$

$n_1 = \frac{m_1}{84,313 \text{ g}}$

$m_2 = 0,230 \text{ g (Al(OH)}_3\text{)}$

$n_2 = \frac{m_2}{78,003 \text{ g}}$

Lösung Aufgabe 2:

a) Der Sauerstoffanteil des Oxids (0,3200 g) entspricht 0,02 mol. Geht man von der Formel MeO aus, ergibt sich für das Metall eine Molmasse von $M = 63,55 \text{ g/mol}$, die dem Kupfer entspricht.

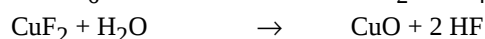
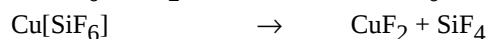
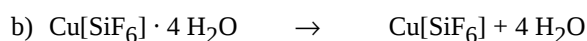
Die Feststoffportion nach dem zweiten Erhitzen (2,0309 g) enthält neben Kupfer noch 0,7599 g eines Anions. Nimmt man als Stoffmenge ebenfalls $n = 0,02 \text{ mol}$ an, ergibt sich $M = 37,994 \text{ g/mol}$, was zu keiner Lösung führt.

Nimmt man $n = 2 \cdot 0,02 \text{ mol}$ an, ergibt sich $M = 19,00 \text{ g/mol}$, was dem Fluor entspricht. Die Verbindung heißt CuF_2 .

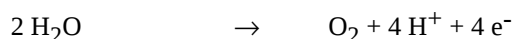
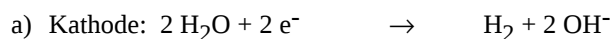
Nach $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ und $n = m/M$ ergibt sich für das entweichende Gas eine Molmasse von $M = 104,05 \text{ g/mol}$, die SiF_4 entspricht.

Die zu Beginn abgegebene Wasserportion beträgt 0,08 mol.

$\Rightarrow$ Ausgangsverbindung: $\text{Cu}[\text{SiF}_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.



Lösung Aufgabe 3 :



b) jährliche Ladung

$Q = I \cdot t$; $Q = 1330 \text{ A} \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 \text{ s}$
 $= 4,19 \cdot 10^{10} \text{ C}$

$Q = n \cdot F$; $n = 4,35 \cdot 10^5 \text{ mol Elektronen}$

$m(\text{H}_2) = \frac{n}{2} \cdot M(\text{H}_2)$ $m(\text{H}_2) = 438 \text{ kg}$ $m(\text{O}_2) = \frac{2}{3} \cdot \frac{n}{4} \cdot M(\text{O}_2)$ $m(\text{O}_2) = 2318 \text{ kg}$

Lösungen 1.Runde

- c) Durch eine Fläche von $0,1 \text{ m}^2$ fließt bei $v = 0,01 \text{ m/s}$ ein Liter Meerwasser. Diese Fläche ist der 10^{-4} -te Teil der Gesamtfläche des Gitters, also werden von der Lösung hier

$Q = 10^{-4} \cdot 1 \text{ s} \cdot 1330 \text{ A} = 0,133 \text{ C}$ abgegeben; das entspricht

$$n = 1,38 \cdot 10^{-6} \text{ mol Elektronen, bzw. } \frac{1}{3} \cdot \frac{n}{2} \text{ mol Cl}_2 = 2,297 \cdot 10^{-7} \text{ mol Cl}_2.$$

	Cl_2	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	HOCl	+	H^+	+	Cl^-
Konzentration zu Beginn:	$2,297 \cdot 10^{-7}$				0		$10^{-8,2}$		0,13
Konzentration im									
Gleichgewicht:	$2,297 \cdot 10^{-7} - x$				x		$10^{-8,2}$		$0,13 + x$
									$\approx 0,13$

Zur Konzentration der Protonen: $\text{pH} = 8,2$ ändert sich nicht, da H^+ sehr schnell diffundiert, so daß eine vollständige Durchmischung mit der großen Umgebung angenommen werden kann, und außerdem ist das Meerwasser durch $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ gepuffert.

$$\Rightarrow K = \frac{x \cdot 10^{-8,2} \cdot 0,13}{c_0 - x} \quad \text{mit } c_0 = 2,297 \cdot 10^{-7} \text{ mol / L}$$

$$x \approx c_0$$

$$x = 2,297 \cdot 10^{-7} \text{ mol / L}$$

$$c(\text{HOCl}) = 2,297 \cdot 10^{-7} \text{ mol / L}$$

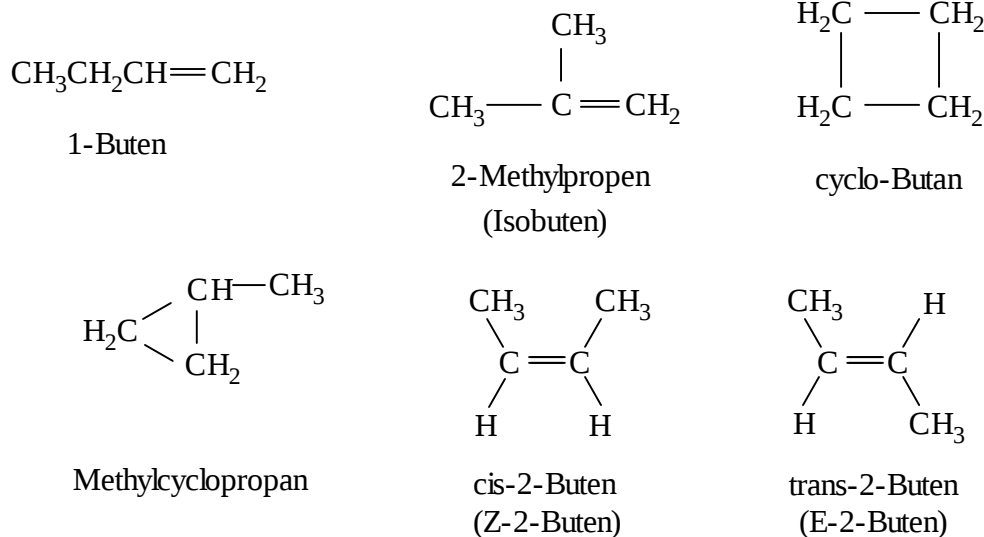
$$c(\text{Cl}_2) = c_0 - x = \frac{c_0 \cdot 10^{-8,2} \cdot 0,13}{K} \quad c(\text{Cl}_2) = 3,768 \cdot 10^{-13} \text{ mol / L}$$

- d) Durch den Zerfall von HOCl verlagert sich das erste Gleichgewicht nach rechts, so daß $c(\text{Cl}_2)$ noch abnehmen wird.

$$e) 5 \cdot 10^{-7} \text{ (mol / L)} \cdot \text{Pa}^{-1} = 3,768 \cdot 10^{-13} \text{ (mol / L)} / p \Rightarrow p = 7,536 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$$

Lösung Aufgabe 4

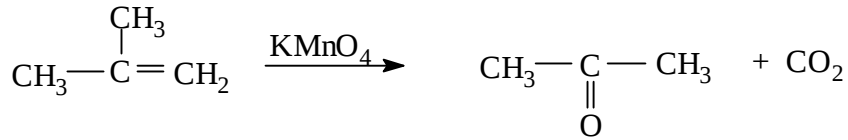
- a) Für X sind folgende Verbindungen möglich:



Als Verbindungstypen treten Alkene C_nH_{2n} oder cyclische Alkane C_nH_{2n} auf. Es liegen Konstitutionsisomerie (Strukturisomerie) und geometrische Isomerie (Stereoisomerie) vor.

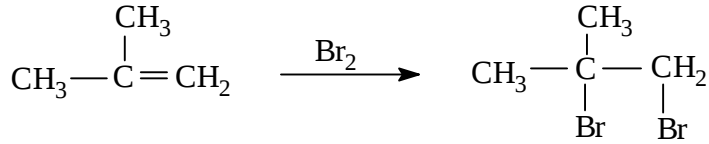
- b)

Lösungen 1.Runde



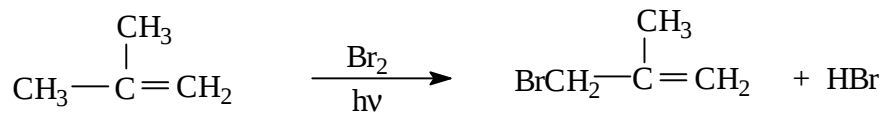
Es handelt sich um Isobuten.

c)



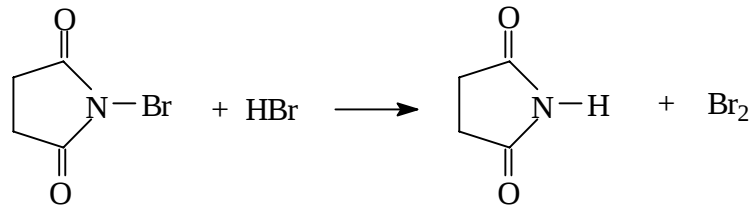
Verbindung A

d)



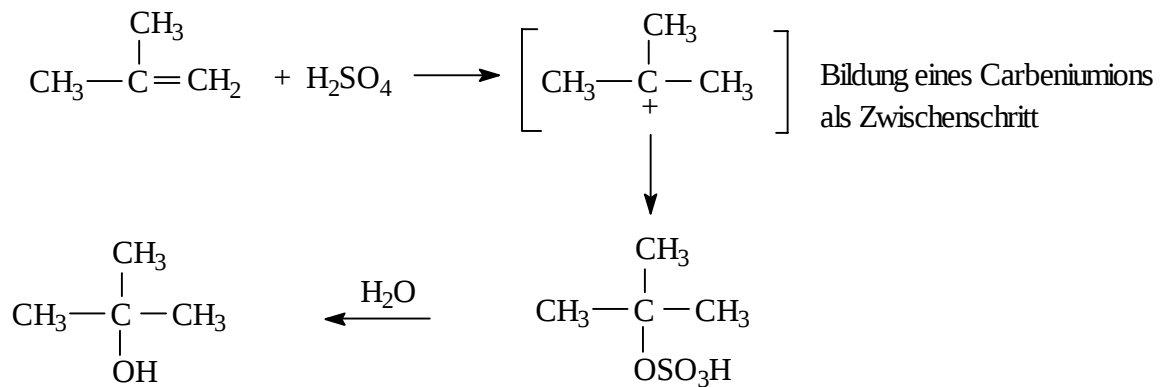
Verbindung B

Funktion des N-Brom-succinimid:



Auf diese Weise kann eine geringe Bromkonzentration aufrecht erhalten werden.

e)

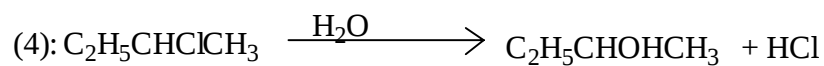
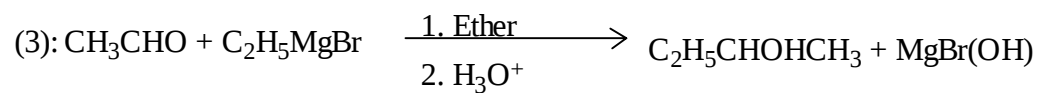
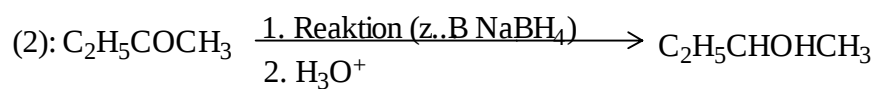
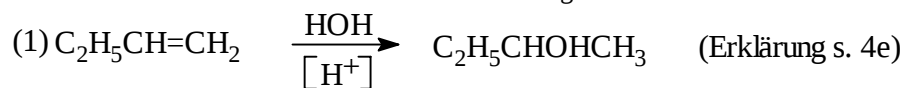


Es bildet sich überwiegend der tert. Alkohol, da das tertiäre Carbeniumion im Zwischenschritt stabiler ist als primäre.

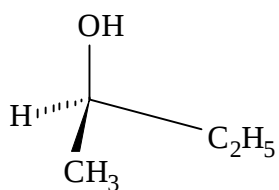
Lösung Aufgabe 5

a) Bei der Verbindung Y handelt es sich um $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHOHCH}_3$ (2-Butanol).

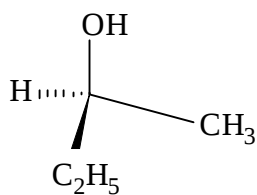
b) Reaktionsschemata:



c)



R-2-Butanol



S-2-Butanol

Die Lösungen der zweiten Runde

Lösung Aufgabe 1

- a) NO_2 ist paramagnetisch, da es ein ungepaartes Elektron besitzt, N_2O_4 ist diamagnetisch, da es keine ungepaarten Elektronen besitzt:



- b) Berechnung von K_p : $\Delta H^0 = 57,24 \text{ kJmol}^{-1}$ $\Delta S^0 = 175,9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
 $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$ $\Delta G^0 = 4,8218 \text{ kJmol}^{-1}$
 $\ln K_1 = -\Delta G^0 / RT$ $K_1 = 0,1428$
 $p_o = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ $K_p = K_1 \cdot p_o$ $K_p = 14,47 \cdot 10^3 \text{ Pa}$
- $$K_p = \frac{p(\text{NO}_2)^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)}$$
- | | | | | |
|------------------|------------------------|----------------------|------------------|---|
| | N_2O_4 | $\rightleftharpoons$ | 2 NO_2 | |
| zu Beginn | 1,5 mol | | 0 mol | |
| im Gleichgewicht | $1,5 \text{ mol} - x$ | | $2 \cdot x$ | Gesamtstoffmenge $n_{\text{ges}} = 1,5 \text{ mol} + x$ |

Es ist $p(\text{NO}_2) = [n(\text{NO}_2)/n_{\text{ges}}] \cdot p_{\text{gesamt}}$
 $p(\text{N}_2\text{O}_4) = [n(\text{N}_2\text{O}_4)/n_{\text{ges}}] \cdot p_{\text{gesamt}}$ (hier ist $p_{\text{gesamt}} = p_o$)

Eingesetzt in die Gleichung für K_p : $K_p = \frac{(2x / 1,5 \text{ mol} + x)^2}{(1,5 \text{ mol} - x) / (1,5 \text{ mol} + x)} \cdot p_o$

$\Rightarrow K_1 = \frac{4x^2}{(1,5 \text{ mol})^2 - x^2} \Rightarrow x = 0,279 \text{ mol}$

Der Anteil N_2O_4 , der zerfällt, beträgt $0,279 \text{ mol} / 1,5 \text{ mol} = \mathbf{0,186}$

Einfacher ist es, von 1 mol auszugehen. Dann ergibt sich mit $x = 0,186 \text{ mol}$ dasselbe Ergebnis.

- c) Im weiteren wird mit 1 mol gerechnet, da der Bruchteil, der zerfällt, unabhängig von der Ausgangsmenge ist. Von 1 mol zerfallen hier $f = 0,371 \text{ mol}$.

$K_2 = \frac{4f^2}{(1 \text{ mol})^2 - f^2} \quad K_2 = 0,6398$

Es ist $\ln(K_1/K_2) = \Delta H^0/R \cdot (1/T_2 - 1/T_1) \Rightarrow (\text{mit } K_1 = 0,1428, T_1 = 298 \text{ K}) \quad T_2 = \mathbf{319 \text{ K}}$

- d) Der Druck bei 353K setzt sich aus den Partialdrücken der einzelnen Gemischbestandteile zusammen:

$p_{\text{gesamt}} = p(\text{N}_2) + p(\text{NO}_2) + p(\text{N}_2\text{O}_4).$

$p(\text{N}_2)$ berechnet sich nach dem Gasgesetz: $p(\text{N}_2) = \frac{nRT}{V} \quad p(\text{N}_2) = \frac{0,060 \text{ mol} \cdot R \cdot 353 \text{ K}}{0,005 \text{ m}^3}$

$p(\text{N}_2) = \mathbf{0,352 \text{ bar}}$ (Berechnung nicht nötig)

Die Partialdrücke von NO_2 und N_2O_4 errechnen sich nach dem Massenwirkungsgesetz. Dazu muß zuerst die Gleichgewichtskonstante bei 353K errechnet werden:

Lösungen 2.Runde

$$\begin{aligned}\Delta H_{353} &= 2 \cdot [\Delta H_f^0(\text{NO}_2) + C_p(\text{NO}_2) \cdot \Delta T] - \Delta H_f^0(\text{N}_2\text{O}_4) - C_p(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot \Delta T \\ &= \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p \cdot \Delta T & \Delta H_{353} &= 57,08 \text{ kJmol}^{-1} \\ \Delta S_{353} &= \Delta S_{298}^0 + \Delta C_p \cdot \ln(353/298) & \Delta S_{353} &= 175,4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \\ & & \Rightarrow \Delta G_{353} &= -4,839 \text{ kJmol}^{-1} \\ (\text{Ohne Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit ergibt sich } \Delta G_{353}^0 &= -4,853 \text{ kJmol}^{-1}) \\ \Rightarrow K_3 &= 5,200, & K_p &= K_3 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} & K_p &= 5,268 \cdot 10^5 \text{ Pa}\end{aligned}$$

Berechnung der Partialdrucke der Stickstoffoxide:

analog zu b) sind im Gleichgewicht $n(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,150 \text{ mol} - x$ $n(\text{NO}_2) = 2x$

und damit nach dem Gasgesetz
$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{(0,150 \text{ mol} - x)RT}{0,005 \text{ m}^3}$$

$$p(\text{NO}_2) = \frac{2x \cdot RT}{0,005 \text{ m}^3}$$

Eingesetzt in das MWG:
$$K_p = \frac{(2x \cdot RT)^2 / (0,005 \text{ m}^3)^2}{(0,150 \text{ mol} - x)RT / 0,005 \text{ m}^3}$$

$$\Rightarrow x^2 + 0,224 \cdot x - 0,034 = 0$$

$$x_1 = 0,103 \text{ mol} \quad (x_2 < 0)$$

Gesamtdruck:
$$p_{\text{gesamt}} = \frac{R \cdot 353 \text{ K}}{0,005 \text{ m}^3} \cdot [0,060 \text{ mol} + 2 \cdot x_1 + (0,150 \text{ mol} - x_1)]$$

$$p_{\text{gesamt}} = 1,837 \text{ bar}$$

(Bei allen Rechnungen wurde erst am Schluß gerundet)

- e) Für $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$ ist $v_{\text{Bildung}}(\text{N}_2\text{O}_4) = -v_{\text{Zerfall}}(\text{N}_2\text{O}_4)$.
- $|v_{\text{Zerfall}}(\text{N}_2\text{O}_4)| = |dc(\text{N}_2\text{O}_4)/dt| = k_{\text{hin}} \cdot c(\text{N}_2\text{O}_4)$
- $|v_{\text{Bildung}}(\text{N}_2\text{O}_4)| = 0,5 \cdot |v_{\text{Zerfall}}(\text{NO}_2)|$, da aus 2 NO_2 nur 1 N_2O_4 entsteht.
- $|v_{\text{Bildung}}(\text{N}_2\text{O}_4)| = 0,5 \cdot |dc(\text{NO}_2)/dt| = 0,5 \cdot k_{\text{rück}} c(\text{NO}_2)^2$

$$K_c = \frac{c(\text{NO}_2)^2}{c(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{2 \cdot k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}} \quad (*)$$

Nach a) ist $K_p = K_1 \cdot p_0$ $K_p = 14,47 \cdot 10^3 \text{ Pa}$

wegen $c = n/V = p/RT$ ist $K_c = K_p/RT$ $K_c = 5,840 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 5,840 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

K_c und $k_{\text{rück}}$ eingesetzt in (*) ergeben $k_{\text{hin}} = 2,9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$

Lösung Aufgabe 2

a) $c(\text{CO}_3^{2-}) = K_L / c(\text{Ca}^{2+})$ $c(\text{CO}_3^{2-}) = 9,9 \cdot 10^{-7} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{Kohlensäure}) + c(\text{HCO}_3^-) \approx c(\text{Kohlensäure}) + c(\text{HCO}_3^-)$

$c(\text{Kohlensäure}) + c(\text{HCO}_3^-) = 2,3 \cdot 10^{-3} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$K_{S1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{Kohlensäure})} = 4,3 \cdot 10^{-7} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_{S2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} = 4,8 \cdot 10^{-11} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Dieses Gleichungssystem führt zu $c^2(\text{H}^+) + 4,3 \cdot 10^{-7} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot c(\text{H}^+) - 4,8 \cdot 10^{-14} \cdot \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} = 0$

$c(\text{H}^+) = 9,2 \cdot 10^{-8} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ **pH = 7,04**

b) Setzt man die gegebenen Werte in die Gleichung für K_{S2} (siehe Abschnitt a) ein, ergibt sich:

Lösungen 2.Runde

$$\frac{10^{-7,40} \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{0,024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 4,8 \cdot 10^{-11} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad c(\text{CO}_3^{2-}) = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Setzt man die gegebenen Werte in die Gleichung für K_{S1} (siehe Abschnitt a) ein, ergibt sich:

$$\frac{10^{-7,40} \cdot 0,024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{c(\text{Kohlensäure})} = 4,3 \cdot 10^{-7} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad c(\text{Kohlensäure}) = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Es ist nach dem Henryschen Gesetz $K_H = c(\text{CO}_2(\text{aq}))/p(\text{CO}_2)$ mit $K_H = 2,7 \cdot 10^{-7} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$

Der Anteil von H_2CO_3 an der Kohlensäure kann hier vernachlässigt werden:

$$c(\text{CO}_2(\text{aq})) = c(\text{Kohlensäure}) \quad p(\text{CO}_2) = 8,2 \cdot 10^3 \text{ Pa} \quad (= 0,081 \text{ atm})$$

Bei $\text{pH} = 7,40$ können bei der Berechnung der Gesamtkonzentration aller Phosphorsäurespezies $c(\text{PO}_4^{3-})$ und $c(\text{H}_3\text{PO}_4)$ vernachlässigt werden.

$$c(\text{HPO}_4^{2-}) + c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

mit $\text{pH} = 7,40$ eingesetzt ins MWG:

$$K_{S2}/10^{-7,40} = c(\text{HPO}_4^{2-})/c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \quad .$$

Aus den beiden Gleichungen folgt

$$c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{HPO}_4^{2-}) = 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Mit K_{S1} , K_{S3} und den berechneten Werten ergeben sich

$$c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{PO}_4^{3-}) = 3,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$c(\text{H}_3\text{PO}_4)$	$2,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$	$3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$c(\text{HPO}_4^{2-})$	$6,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$c(\text{PO}_4^{3-})$	$3,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- c) Die zugegebene Säuremenge beträgt $n = 2 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Bei einem Volumen von 5L der Lösungen werden dann $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Wasserstoffionen zugefügt.

Lösung 1 vor der Zugabe: $K_{S1} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{Kohlensäure})}$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = K_{S1} \cdot c(\text{Kohlensäure})/c(\text{HCO}_3^-)$$

$$-\lg[c(\text{H}_3\text{O}^+)] = -\lg(K_{S1}) - \lg[c(\text{Kohlensäure})/c(\text{HCO}_3^-)]$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{S1} + \lg(c(\text{HCO}_3^-)/c(\text{Kohlensäure}))$$

$$\text{pH} = 7,45$$

nach der Zugabe $\text{pH} = \text{p}K_{S1} + \lg \frac{0,024 - 0,0002}{0,002 + 0,0002} \quad \text{pH} = 7,40$

$$\Delta \text{pH} = 0,05 \quad (\text{bzw. } -0,05)$$

Lösung 2 vor der Zugabe: $\text{pH} = \text{p}K_{S2}(\text{Phosphorsäure}) + \lg[c(\text{HPO}_4^{2-})/c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)]$

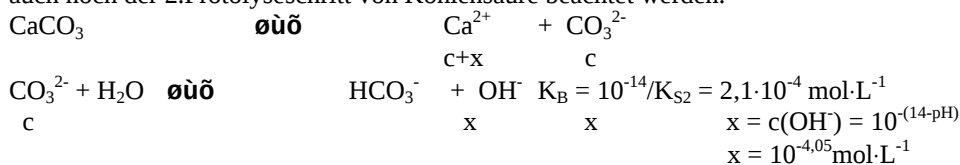
$$\text{pH} = 7,46$$

nach der Zugabe: $\text{pH} = \text{p}K_{S2} + \lg \frac{0,64 \cdot 10^{-3} - 0,0002}{0,36 \cdot 10^{-3} + 0,0002} \quad \text{pH} = 7,11$

$$\Delta \text{pH} = 0,35 \quad (\text{bzw. } -0,35)$$

Lösungen 2.Runde

- d) Durch die Auflösung von Kalk bilden sich Carbonationen, die mit Wasser weiter reagieren. Es muß deshalb auch noch der 2. Protolyseschritt von Kohlensäure beachtet werden.

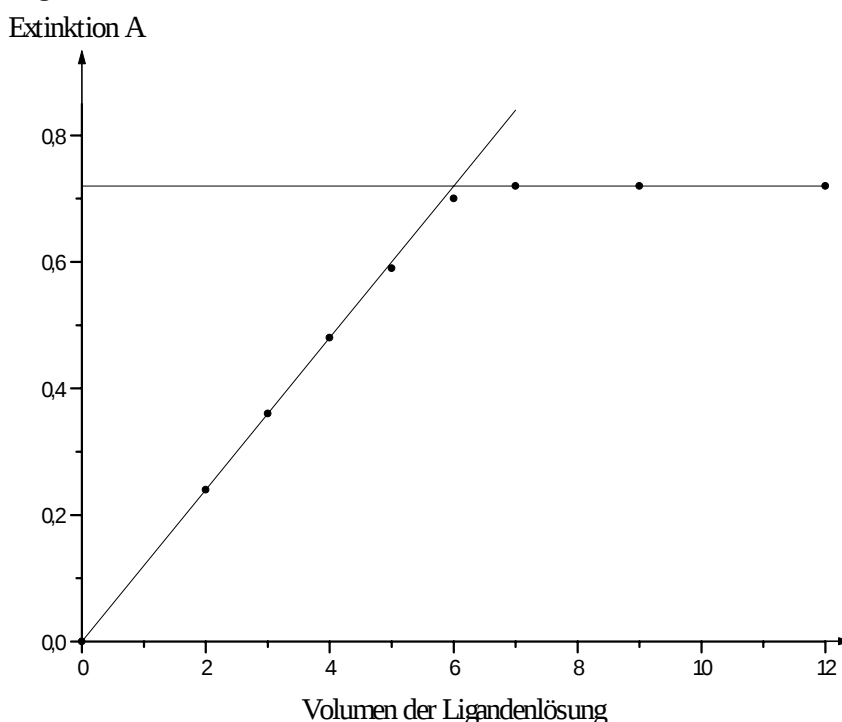


$$K_B = x^2/c \quad c = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad c + x = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Das Löslichkeitsprodukt ergibt sich mit $K_L = (c + x) \cdot c$ **$K_L = 4,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$**

- e) Bei pH = 7,40 und $c(\text{HCO}_3^-) = 0,024$ ist nach Aufgabenteil 2b) $c(\text{CO}_3^{2-}) = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Damit ergibt sich $c(\text{Ca}^{2+})_{\max} = K_L / c(\text{CO}_3^{2-})$. **$c(\text{Ca}^{2+})_{\max} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$** .

Lösung Aufgabe 3



- a) Aus der Zeichnung ist erkenntlich, daß bei der Zugabe von $V_{\text{Lig}} = 6 \text{ mL}$ alle Kupferionen bei vollständiger Umsetzung komplexiert wären. Dann ist

$$n(\text{Cu}^{2+}) = 2 \text{ mL} \cdot 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \quad \text{und} \quad n(\text{Lig}) = 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

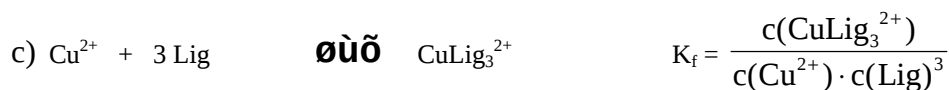
$$\Rightarrow n = 3$$

- b) Es gilt $A = \varepsilon \cdot c \cdot l$. Bei $A = 0,720$ sind praktisch alle Kupferionen im Komplex gebunden.

$$\Rightarrow c(\text{CuLig}_3^{2+}) = c_0(\text{Cu}^{2+}), \quad c_0(\text{Cu}^{2+}) = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / 0,05 \text{ L} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

die Zellenlänge ist $l = 1 \text{ cm}$. $\Rightarrow 0,720 = \varepsilon \cdot 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1 \text{ cm}$

$$\Rightarrow \varepsilon = 1,8 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$



$$c(\text{CuLig}_3^{2+}) = A/(\varepsilon \cdot l), \quad c(\text{Cu}^{2+}) = c_0(\text{Cu}^{2+}) - c(\text{CuLig}_3^{2+}) = c_0(\text{Cu}^{2+}) - A/(\varepsilon \cdot l),$$

$$c(\text{Lig}) = c_0(\text{Lig}) - 3 \cdot c(\text{CuLig}_3^{2+}) = c_0(\text{Lig}) - 3 \cdot A/(\varepsilon \cdot l).$$

Mit $A = 0,700$ $c_0(\text{Cu}^{2+}) = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $c_0(\text{Lig}) = 12 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ergibt sich

$$\mathbf{K_f = 9,45 \cdot 10^{17} \text{ mol}^{-3} \cdot \text{L}^3}$$

Lösungen 2.Runde

(Für $A = 0,590$ und $c_0(\text{Lig}) = 10 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ergibt sich $K_f = 9,80 \cdot 10^{17} \text{ mol}^{-3} \cdot \text{L}^3$, auch für diesen Wert ist die volle Punktzahl zu geben, die Abweichung liegt im Rahmen der Meßgenauigkeit)

d) Die Tabelle 1 läßt sich umrechnen in

M (176)	100 %	M+1 (177)	10,24 %	M+2 (178)	8,8 %
---------	-------	-----------	---------	-----------	-------

(1) Aus M+2 : 8,8% folgt die Anwesenheit von 2 Atomen S pro Molekül Lig

(2) Aus M+1 : 10,24 folgt die Anwesenheit von n Atomen C pro Molekül Lig

$$n = [10,24 - (0,80 \cdot 2)] / 1,08 \quad n = 8$$

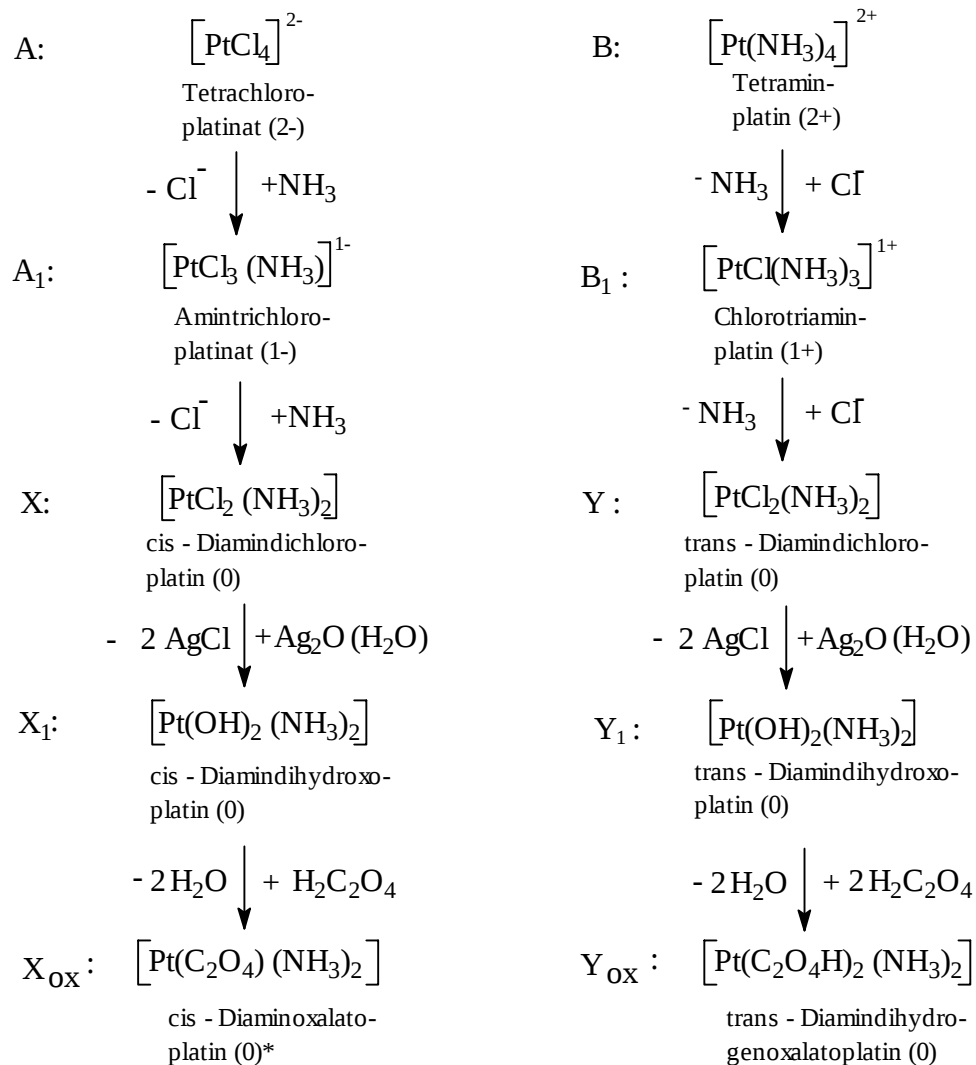
Mögliche Formel für Lig $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{C} = \text{S}$



(Die molare Masse von $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{C} = \text{S}$ ist 99 g mol^{-1} , das entspricht dem Bezugspeak in Tab.1)

Lösung Aufgabe 4:

1.



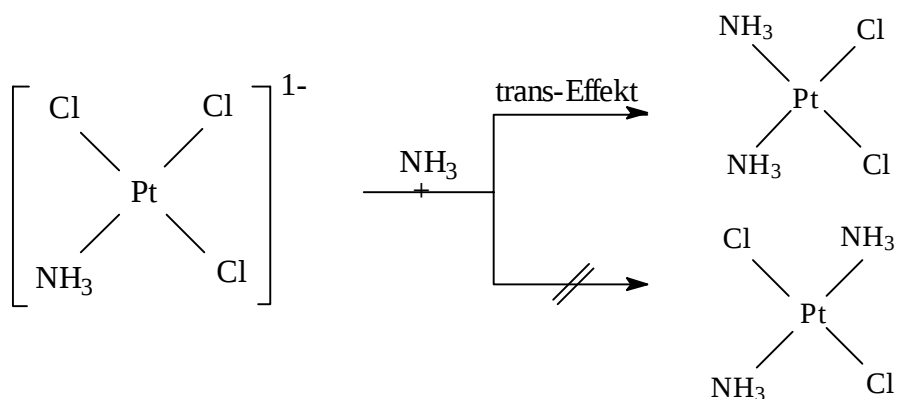
Es ist auch möglich, an Stelle der Ladung des Komplexes in arabischen Zahlen die Ladung des Zentralatoms in römischen Zahlen anzugeben.

2. In beiden Fällen kommt der trans - Effekt der

Chloro -Liganden gegenüber den Amin- Liganden zum Tragen (d.h. neu eintretende Liganden stehen in trans-Stellung zu vorhandenen Chlorliganden).

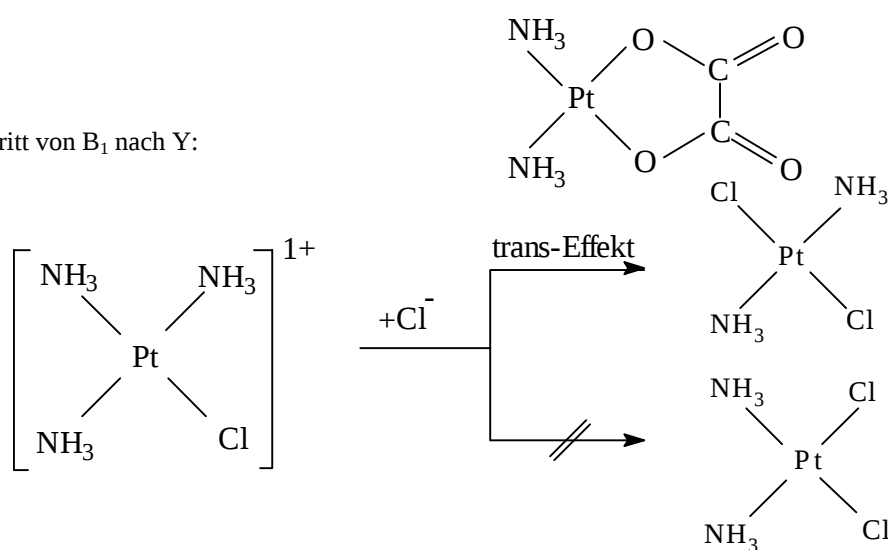
Schritt von A₁ nach X:

*auch: cis - Diamin (η² - oxalato) platin (0)

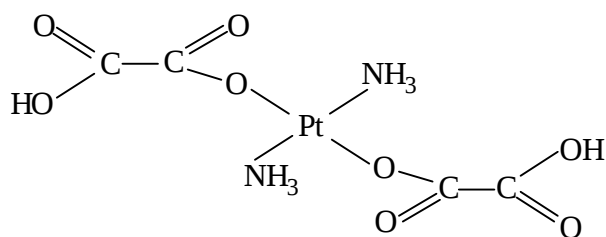


Struktur von X_{ox} :

Schritt von B_1 nach Y:



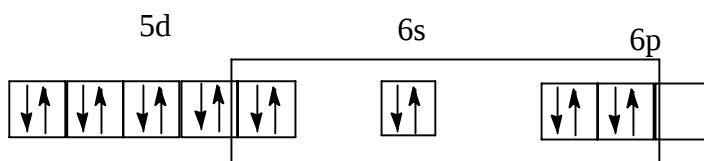
Struktur von Y_{ox} :



Verbindung X ist die cis-Verbindung und die Verbindung Y ist die entsprechende trans-Verbindung.

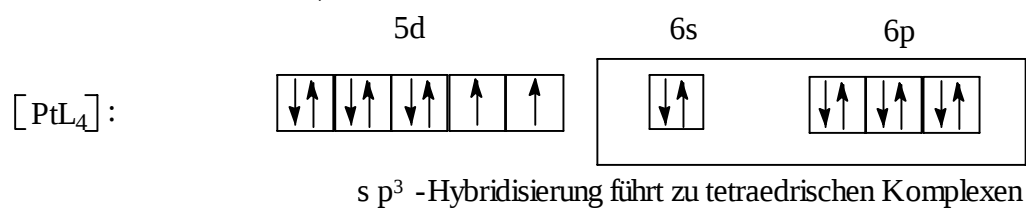
3.

$[\text{PtL}_4]$:



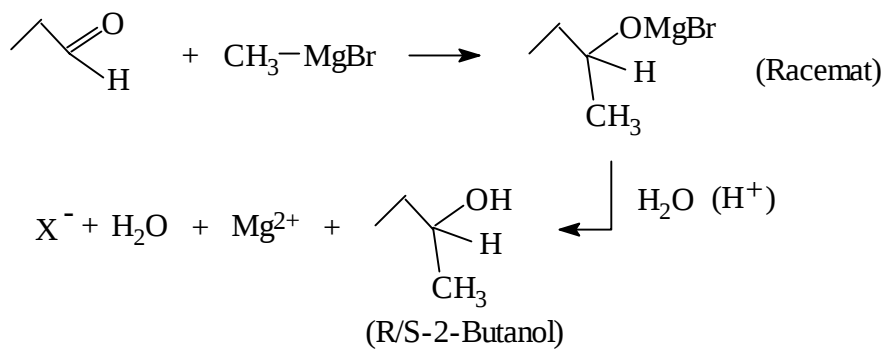
$d s^2$ -Hybridisierung führt zu quadratischen Komplexen

4. Es gilt: $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ BM.
Mit $n=2$ ist $\mu \approx 2,8$ BM.



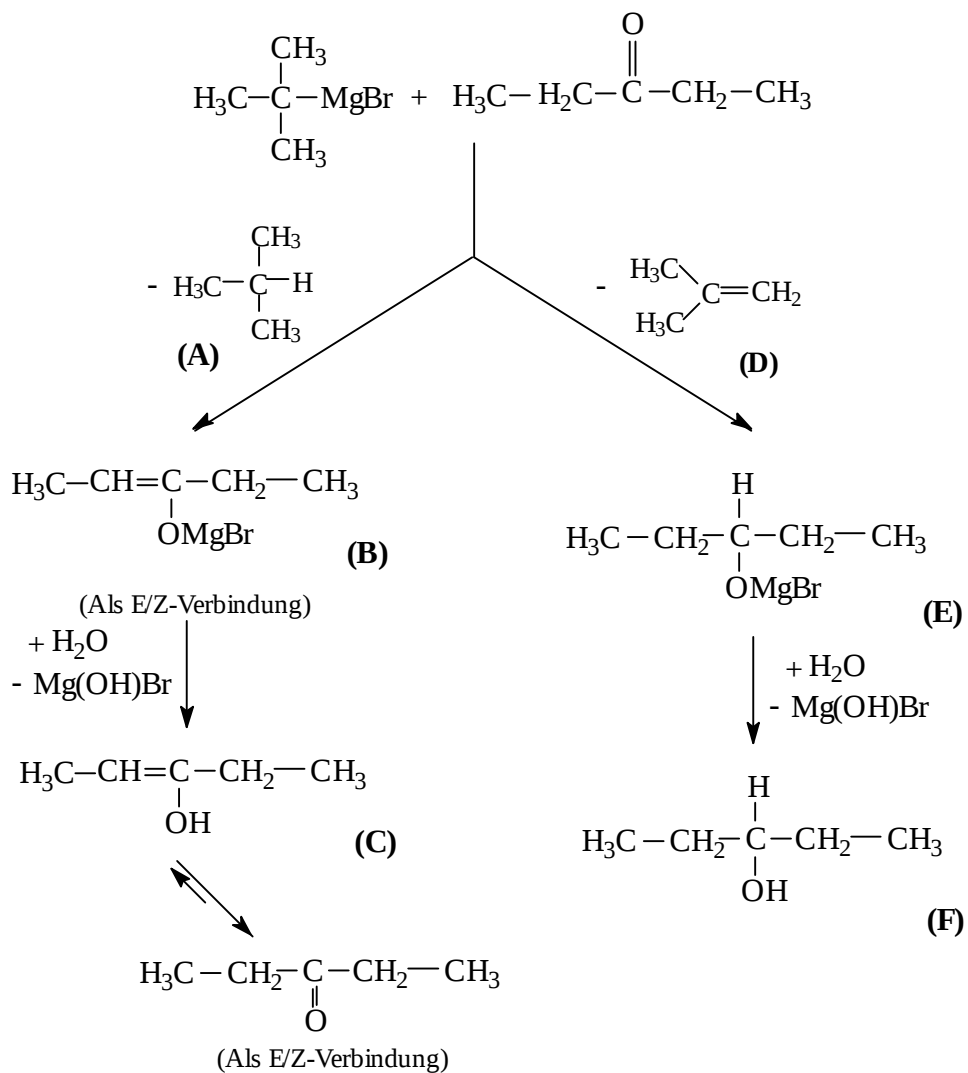
Lösung Aufgabe 5

1.

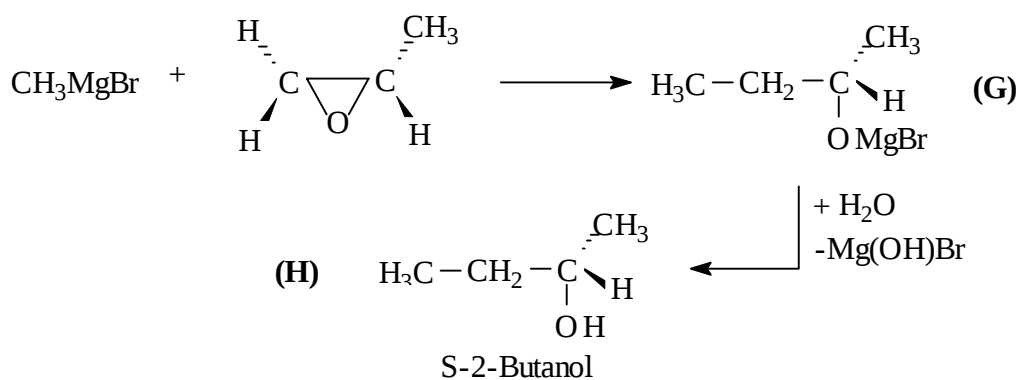


2.

Lösungen 2.Runde



3.



Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 1

Lösung Aufgabe 1.1

a) $m(\text{NaOH}) + m(\text{KOH}) = 11,0 \text{ g}$ (1)

$n = m/M \Rightarrow m(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH}) \cdot 40,0 \text{ g/mol}$ (2)

$m(\text{KOH}) = n(\text{KOH}) \cdot 56,1 \text{ g/mol}$ (3)

Zur Neutralisation der gesamten Stoffportion wurden $(250/20) \cdot 2 \cdot 0,025 \text{ dm}^3 \cdot 0,4 \text{ mol/dm}^3 = 0,25 \text{ mol}$

H_3O^+ - Ionen gebraucht $\Rightarrow n(\text{NaOH}) + n(\text{KOH}) = 0,25 \text{ mol}$. (4)

Setzt man (2) und (3) in (1) ein und ersetzt $n(\text{KOH})$ nach (4) durch

$0,25 \text{ mol} - n(\text{NaOH})$, so erhält man

$40,0 \text{ g/mol} \cdot n(\text{NaOH}) + 56,1 \text{ g/mol} \cdot (0,25 \text{ mol} - n(\text{NaOH})) = 11,0 \text{ g}$

und damit $n(\text{NaOH}) = 0,188 \text{ mol}$ **$m(\text{NaOH}) = 7,5 \text{ g}$**

b) Jede Probe enthalte $x \text{ mol NH}_4\text{Cl}$ mit $M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,49 \text{ g/mol}$,
 $y \text{ mol } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit $M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 132,14 \text{ g/mol}$
 $z \text{ mol NH}_4\text{NO}_3$ mit $M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 80,04 \text{ g/mol}$.

Im Versuch I) wird die Gesamtmenge des vorhandenen NH_4^+ ($= x + 2 \cdot y + z$) bestimmt.

Im Versuch II) wird das vorhandene NO_3^- (z) zu NH_4^+ reduziert und dann die Gesamtmenge des NH_4^+ ($= x + 2 \cdot y + 2 \cdot z$) festgestellt.

Im Versuch wird III) wird Bariumsulfat ausgefällt (Stoffmenge Bariumsulfat = y).

I) Durch das Kochen mit Kalilauge wird NH_3 ausgetrieben und in Schwefelsäure absorbiert. $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{NH}_4^+$

Zur Absorption eingesetzte Menge $\text{H}^+ : 2 \cdot 0,100 \text{ dm}^3 \cdot 1,000 \text{ mol/dm}^3 = 0,2 \text{ mol}$

Zur Neutralisation der überschüssigen H^+ wurden benötigt:

$25 \cdot 16,48 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot 0,0987 \text{ mol/dm}^3 = 0,04066 \text{ mol OH}^-$

$\Rightarrow x + 2 \cdot y + z = (0,2000 - 0,0407) \text{ mol} = 0,1593 \text{ mol}$ (1)

II) Zur Absorption eingesetzte Menge $\text{H}^+ : 2 \cdot 0,100 \text{ dm}^3 \cdot 1,000 \text{ mol/dm}^3 = 0,2 \text{ mol}$

Zur Neutralisation der überschüssigen H^+ wurden benötigt:

$20 \cdot 16,08 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot 0,0987 \text{ mol/dm}^3 = 0,03174 \text{ mol OH}^-$

$\Rightarrow x + 2 \cdot y + 2 \cdot z = (0,2000 - 0,0317) \text{ mol} = 0,1683 \text{ mol}$ (2)

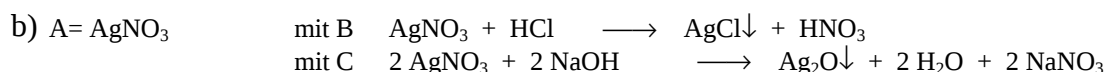
III) $2,3340 \text{ g BaSO}_4$ sind $0,0100 \text{ mol BaSO}_4$ $y = 0,0100 \text{ mol}$.

(2)-(1) ergibt z , y und z eingesetzt in (1) oder (2) ergibt x

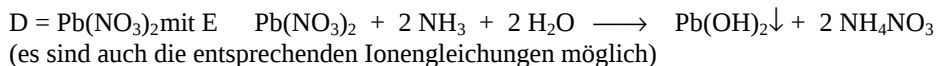
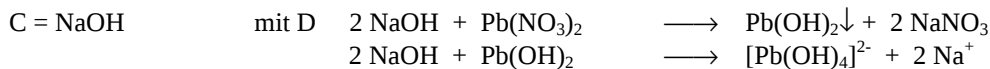
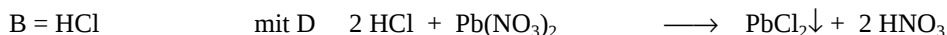
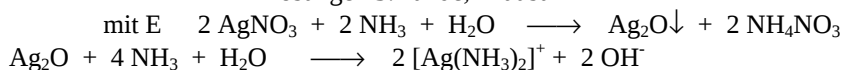
	Stoffmenge /Portion	Molprozent	Masse/Portion	Massenprozent
NH_4Cl	$x = 0,1303 \text{ mol}$	87,27 mol%	6,970 g	77,35 Massen%
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$y = 0,0100 \text{ mol}$	6,70 mol%	1,321 g	14,66 Massen%
NH_4NO_3	$z = 0,0090 \text{ mol}$	6,03 mol%	0,720 g	7,99 Massen%
Summe	0,1493 mol	100,00 mol%	9,011 g	100,00 Massen%

Lösung Aufgabe 1.2

a) A: AgNO_3 B: HCl C: NaOH D: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ E: NH_3



Lösungen 3.Runde, Klausur 1



Lösung Aufgabe 1.3

1. Messung: Potential der Kupferhalbzelle $E(\text{Cu}) = E^0(\text{Cu}) + R \cdot T / (2 \cdot F) \cdot \ln c(\text{Cu}^{2+})$
 Potential der Silberhalbzelle $E(\text{Ag}) = E^0(\text{Ag}) + R \cdot T / (2 \cdot F) \cdot \ln 10^{-4}$

Da in der 2. Messung die Konzentration (bzw. Aktivität) von Cu^{2+} steigt, die gemessene Spannung aber abnimmt, muß das Meßinstrument so geschaltet sein, daß die Kupferhalbzelle den negativen Pol bildet.

$$\begin{array}{l} U = E(\text{Pluspol}) - E(\text{Minuspol}) \\ 0,046 \text{ V} = E(\text{Ag}) - E(\text{Cu}) \quad 0,046 \text{ V} = E(\text{Ag}) - [E^0(\text{Cu}) + R \cdot T / (2 \cdot F) \cdot \ln 10^{-4}] \quad (1) \end{array}$$

2. Messung Potential der Kupferhalbzelle $E(\text{Cu}) = E^0(\text{Cu}) + R \cdot T / (2 \cdot F) \cdot \ln a(\text{Cu}^{2+})$
 $E(\text{Cu}) = E^0(\text{Cu}) + R \cdot T / (2 \cdot F) \cdot \ln (f_a \cdot 0,2)$
 Das Potential der Silberhalbzelle ändert sich nicht.
 (2) $-0,021 \text{ V} = E(\text{Ag}) - [E^0(\text{Cu}) + R \cdot T / (2 \cdot F) \cdot \ln (f_a \cdot 0,2)]$

$$(1) - (2): \quad 0,067 \text{ V} = R \cdot T / (2 \cdot F) \cdot [\ln (f_a \cdot 0,2) - \ln 10^{-4}] \quad (\text{mit } T = 293 \text{ K})$$

$$\Rightarrow \quad \ln f_a = \frac{0,067 \text{ V} \cdot 2 \cdot F}{R \cdot T} - \ln (2 \cdot 10^3) \quad \mathbf{f_a = 0,10}$$

Lösung Aufgabe 1.4

a) $\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{F}^-$ Es sei $c(\text{Ca}^{2+}) = x$, $c(\text{F}^-) = 2 \cdot x$
 $K_L = x \cdot (2 \cdot x)^2 \quad x = \sqrt[3]{\frac{K_L}{4}} \quad x = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
 $s = M(\text{CaF}_2) \cdot x \quad M(\text{CaF}_2) = 78,1 \text{ g/mol} \quad \mathbf{s = 16,8 \text{ mg/L}}$

b) Da HF eine schwache Säure ist, wird F^- mit H^+ zu HF reagieren. Damit verringert sich $c(\text{F}^-)$, das Löslichkeitsprodukt wird unterschritten, es löst sich weiteres CaF_2 :
s wird größer.

c) $\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{F}^-$ mit $K_L = 4 \cdot 10^{-11} \text{ (mol/L)}^3$
 $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$ mit $\text{p}K_s = 3,2$, $K_s = 6,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

Es ergeben sich drei Gleichungen für drei Unbekannte:

$$(1) \quad K_s = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{F}^-)}{c(\text{HF})} \quad (2) \quad K_L = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{F}^-)^2$$

$$(3) \quad c(\text{Ca}^{2+}) = 0,5 \cdot [c(\text{F}^-) + c(\text{HF})]$$

Aus diesen 3 Gleichungen ergibt sich

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 0,5 \cdot \sqrt{\frac{K_L}{c(\text{Ca}^{2+})}} \cdot (1 + c(\text{H}^+)/K_s) \quad 4 \cdot c^3(\text{Ca}^{2+}) = K_L \cdot (1 + c(\text{H}^+)/K_s)^2$$

und die gegebenen Größen eingesetzt: $c(\text{Ca}^{2+}) = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^{-11}}{4} \cdot \left(1 + \frac{0,1}{6,31 \cdot 10^{-4}}\right)^2} \text{ mol/L}$
 $c(\text{Ca}^{2+}) = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3, \quad \mathbf{s = 495 \text{ mg/L}}$

Lösung Aufgabe 1.5

Die Gesamtstoffmenge ändert sich im Verlauf der Reaktion nicht. Aus dem Anfangsverhältnis $n(A)/n(B) = 2:3$ folgt, daß zu Beginn 0,6 mol A und 0,9 mol B vorgelegen haben.

Da im Gleichgewicht 0,45 mol C vorliegen, haben A und B um diese Stoffmenge abgenommen. Im Gleichgewicht liegen also vor:

$$n(A) = 0,15 \text{ mol} \quad n(B) = 0,45 \text{ mol} \quad n(C) = n(D) = 0,45 \text{ mol}.$$

Im Gleichgewicht gilt $K = \frac{c(C) \cdot c(D)}{c(A) \cdot c(B)}$. Da mit $c = n/V$ sich in diesem Term alle V wegekürzen, kann man die Zahlenwerte für n einsetzen und erhält $K = 3$.

Sollen im Gleichgewicht 0,75 mol C vorliegen, müssen z mol A zugegeben werden. Im Gleichgewicht liegen dann vor:

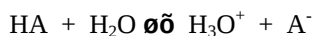
$$n(A) = (0,6 + z - 0,75) \text{ mol}, \quad n(B) = (0,9 - 0,75) \text{ mol}, \quad n(C) = n(D) = 0,75 \text{ mol}.$$

Setzt man diese Werte in die Gleichung für das Gleichgewicht mit $K = 3$ ein, ergibt sich:

Es müssen $z = 1,4$ mol A zugesetzt werden.

Lösung Aufgabe 1.6

Für das Gleichgewicht



gilt hier

$$K_a = \frac{c^2(H_3O^+)}{c_o(HA) - c(H_3O^+)} \quad (1)$$

a) Für die erste Lösung mit c_{o1} ist $c_1(H_3O^+) = 10^{-1,81} \text{ mol/dm}^3$.

In der verdünnten Lösung ist für $c_{o2} = 0,5 \cdot c_{o1}$ der Wert $c_2(H_3O^+) = 10^{-2,07} \text{ mol/L}$ gegeben.

Beide Wertepaare erfüllen die Gleichung (1). Durch Gleichsetzen der rechten Seiten erhält man

$$\frac{10^{-3,62} \text{ mol}^2 / \text{L}^2}{c_o - 10^{-1,81} \text{ mol} / \text{L}} = \frac{10^{-4,14} \text{ mol}^2 / \text{L}^2}{0,5 \cdot c_o - 10^{-2,07} \text{ mol} / \text{L}} \quad \Rightarrow \quad c_o = 0,0194 \text{ mol/L}$$

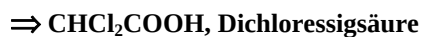
b) Setzt man das gefundene c_o mit der zugehörigen gegebenen Wasserstoffionenkonzentration in die entsprechende Gleichung für die Säurekonstante ein, ergibt sich in beiden Fällen

$$K_a = 0,062$$

c) Es ist $c_o = n/V$ und $n = m/M$. Mit $V = 1 \text{ L}$, $m = 2,5 \text{ g}$ und dem berechneten c_o ergibt sich $M \approx 129 \text{ g/mol}$.

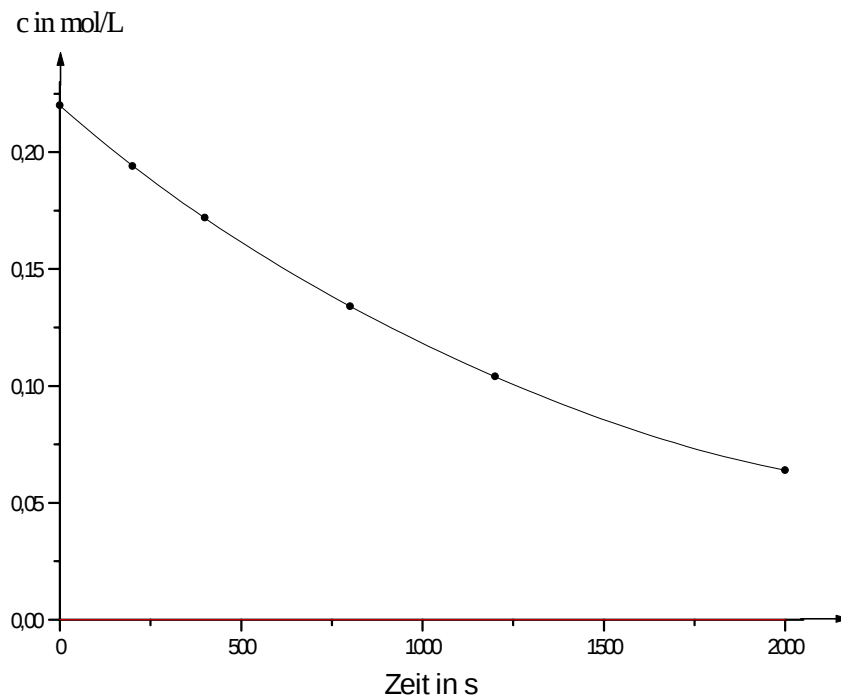
Davon entfallen auf ein Cl, ein C und die COOH-Gruppe 92,45 g/mol. Der

verbleibende Rest von 36,55 g/mol muß noch ein Cl enthalten (auf Grund der Struktur kämen noch in Frage $H+CH_3$ (16 g/mol), $H+C_2H_5$ (30 g/mol), $H+C_3H_8$ (44 g/mol) - nichts davon paßt!) : Rest 1,1 g/mol $\underline{\text{A}}$ H.



Lösung Aufgabe 1.7

a)



- b) Es gilt für das Geschwindigkeitsgesetz 1.Ordnung: $c = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$, $k_1 = t^{-1} \cdot \ln(c_0/c)$ für das
 2.Ordnung: $c^{-1} = k_2 \cdot t + c_0^{-1}$, $k_2 = t^{-1} \cdot (c^{-1} - c_0^{-1})$ mit $c_0 = 0,220 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$.
 Die einzelnen Wertepaare (t,c) liefern jeweils Werte für k_1 bzw. k_2 . Ergeben sich gut übereinstimmende
 Werte für eine Ordnung, wird diese angenommen.

t in s	c in mol/dm ³	k ₁ in s ⁻¹	k ₂ in s ⁻¹ · mol ⁻¹ · dm ³
200	0,194	$6,29 \cdot 10^{-4}$	$3,05 \cdot 10^{-3}$
400	0,172	$6,15 \cdot 10^{-4}$	$3,17 \cdot 10^{-3}$
800	0,134	$6,20 \cdot 10^{-4}$	$3,65 \cdot 10^{-3}$
1200	0,104	$6,24 \cdot 10^{-4}$	$4,22 \cdot 10^{-3}$
2000	0,064	$6,17 \cdot 10^{-4}$	$5,54 \cdot 10^{-3}$

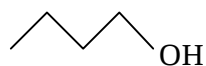
Es handelt sich um ein Zerfallsgesetz **1.Ordnung**.

- c) Durchschnittswert $k_1 = 6,21 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

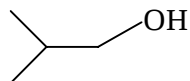
- d) Wenn sich 80% umgesetzt haben, ist $c = 0,2 \cdot c_0 \Rightarrow t = k_1^{-1} \cdot \ln(1/0,2), t = 2592 \text{ s}$

Lösung Aufgabe 1.8

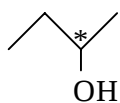
a)



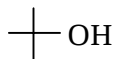
1- Butanol



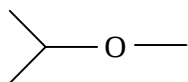
2 -Methylpropanol



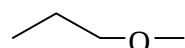
R/S-2-Butanol



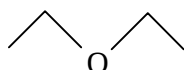
2- Methyl-2-propanol (tert. Butanol)



2- Methoxypropan (Methylisopropylether)

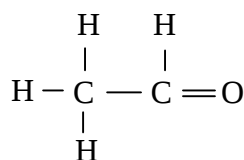


Methylpropylether

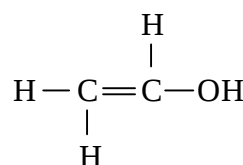


Diethylether

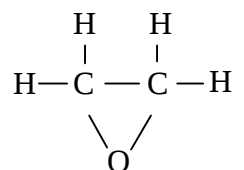
b)



Acetaldehyd



Ethenol



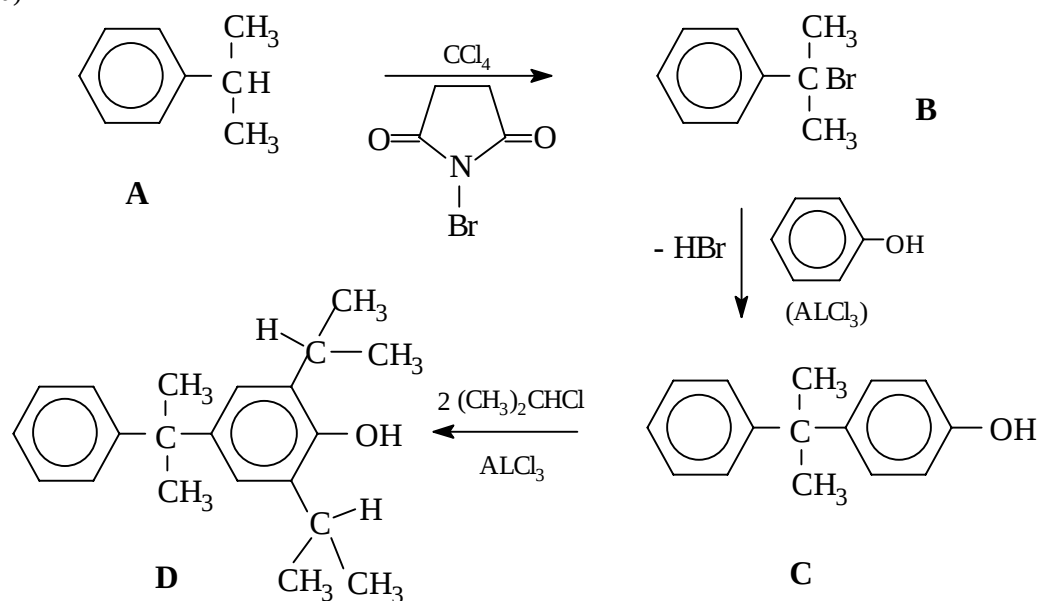
Ethylenoxid, Oxiran

c) Oxiran ist strukturisomer zu Acetaldehyd und Ethenol. Ethenol und Acetaldehyd sind

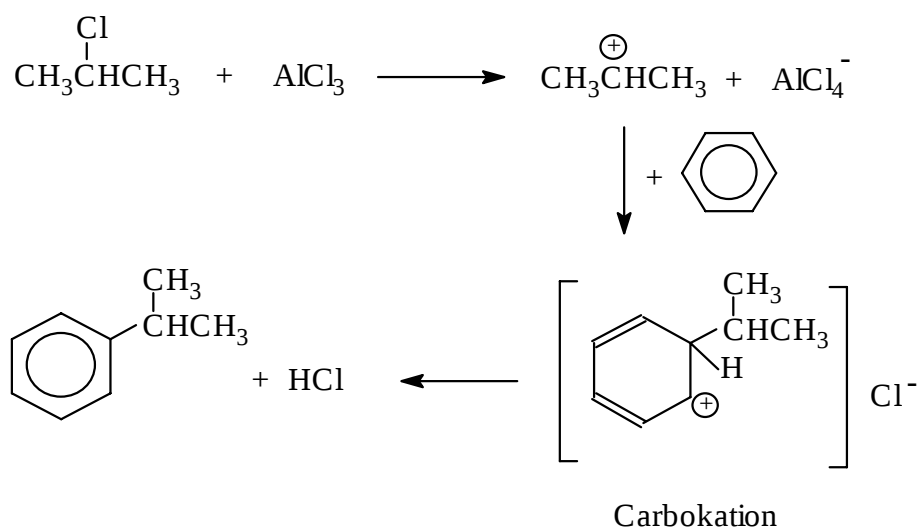
Tautomere.

Lösung Aufgabe 1.9

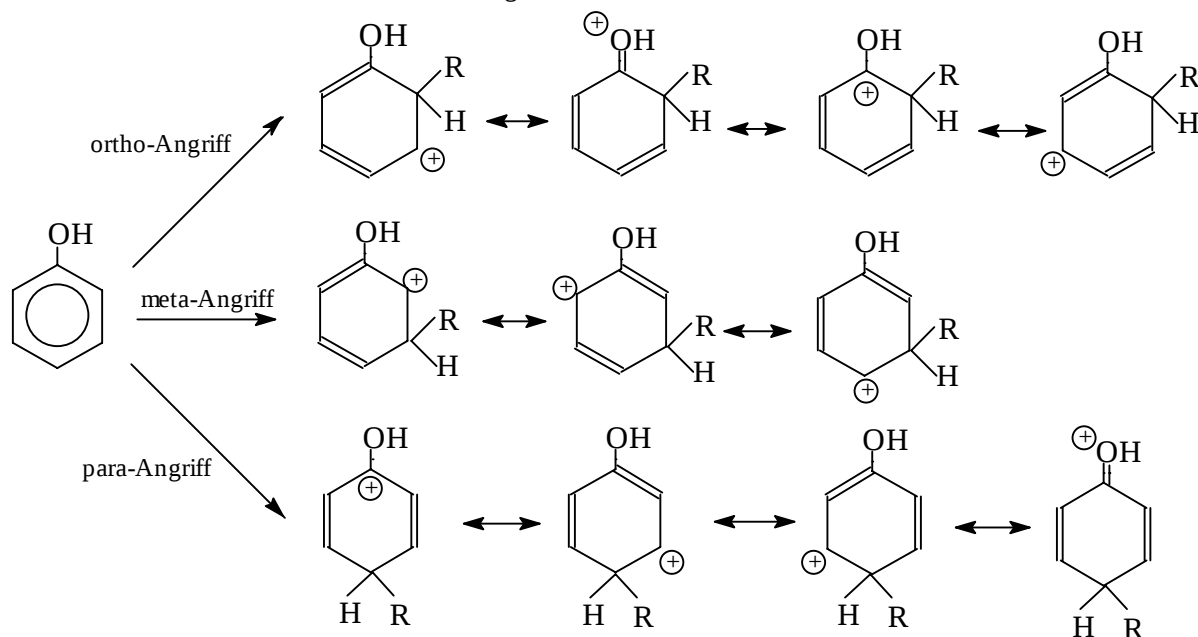
a)



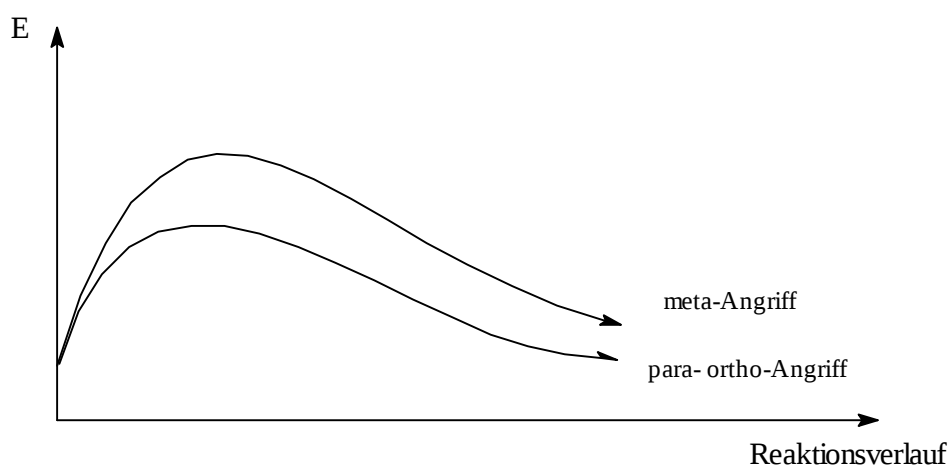
b) Elektrophile Substitution am Aromaten (Friedel Crafts -Alkylierung)



c) Phenole dirigieren Substituenten in ortho- oder para-Stellung. Da die para- Stellung in C besetzt ist, erfolgt die Substitution in ortho-Stellung.



Bei ortho- und para-Angriff besser delokalisierte Ladung (4 statt 3 Grenzstrukturen)



Energieverlauf für die Bildung der ortho/para bzw. meta -Zwischenstufe

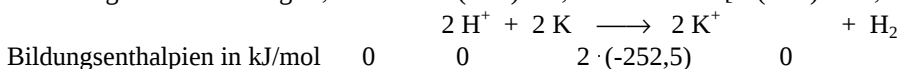
Die meta-Substitution führt über einen energetisch höheren Übergangszustand und ist damit energetisch weniger begünstigt.

Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 2

Lösung Aufgabe 2.1

- a) Man kann sich die Reaktion so vorstellen, daß die Kaliumportion zuerst mit den H^+ , die aus der Salzsäure stammen, reagieren und danach mit Wasser. Über die dabei freiwerdende Wärmemenge bestimmt man die Stoffmenge Kalium, die Anzahl der Ionen ist dann doppelt so groß.

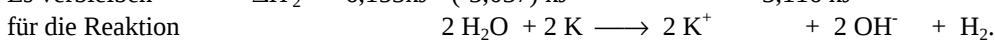
$$\text{Stoffmenge HCl: } 80g : 0,548 \cdot 10^{-2} / M(HCl) = 0,01203 \text{ mol} \quad [M(HCl) = 36,45g/mol]$$



$$\text{Für diesem Vorgang ist } \Delta H_1 = 0,01203 \text{ mol} \cdot (-252,5) \text{ kJ/mol} = -3,037 \text{ kJ}.$$

Nach diesem Reaktionsschema haben also 0,01203 mol Kalium reagiert.

$$\text{Es verbleiben } \Delta H_2 = -6,153 \text{ kJ} - (-3,037) \text{ kJ} = -3,116 \text{ kJ}$$

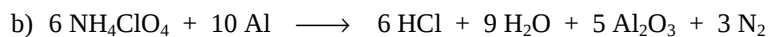


$$\text{Bildungsenthalpien in kJ/mol } 2 \cdot (-285,9) \quad 0 \quad 2 \cdot (-252,5) \quad 2 \cdot (-228,6) \quad 0$$

$$\Delta H_2 = n(K^+) \cdot (-252,5 - 228,6 + 285,9) \Rightarrow n(K^+) = 0,016 \text{ mol}$$

Insgesamt werden 0,016 mol + 0,012 mol = 0,028 mol Kalium umgesetzt, damit

liegen in der Lösung 0,056 mol Ionen vor.



$$\text{Massenverhältnis: } 6 \cdot 117,49 / 10 \cdot 26,98 = \mathbf{2,61 / 1}$$

Lösung Aufgabe 2.2

Um das Potential nach der Nernstschen Gleichung zu berechnen, braucht man die Silberionkonzentration in einer Lösung über einem Bodensatz an AgCl und AgBr. In dieser Lösung gelten die Gleichungen für die Löslichkeitsprodukte, außerdem sind alle gelösten Ag^+ -Ionen aus AgCl oder AgBr entstanden:

$$c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) = K_{L1} \quad c(Ag^+) \cdot c(Br^-) = K_{L2} \quad c(Cl^-) + c(Br^-) = c(Ag^+).$$

Formt man die ersten beiden Gleichungen um und setzt dann $c(Cl^-) = K_{L1}$ und $c(Br^-) = K_{L2}$ in $c(Cl^-) + c(Br^-) = c(Ag^+)$ ein, erhält man

$$c(Ag^+) = \sqrt{K_{L1} + K_{L2}}, \quad c(Ag^+) = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}.$$

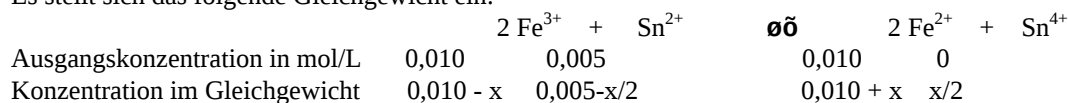
$$\text{Eingesetzt in die Nernstsche Gleichung ergibt sich } E = 0,80V + \frac{8,314 \cdot 293}{96487} V \cdot \ln \sqrt{K_{L1} + K_{L2}}, \quad E = \mathbf{0,52}$$

V

Lösung Aufgabe 2.3

Da die Lösungen so stark verdünnt sind, kann man annehmen, daß sich beim Mischen die Volumina addieren und keine Kontraktion oder Dilatation stattfindet. Ebenso kann man von der vollständigen Dissoziation der Salze ausgehen.

Es stellt sich das folgende Gleichgewicht ein:



Lösungen 3.Runde, Klausur 2

Für das Gleichgewicht gilt dann

$$K = \frac{\frac{x}{2} \cdot (0,010 + x)^2}{(0,010 - x)^2 \cdot (0,005 - \frac{x}{2})} \quad (1)$$

Die Gleichgewichtskonstante K wird aus den Redoxpotentialen ermittelt:

Im Gleichgewicht ist $E(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$.

Verwendet man die Nernstsche Gleichung, so ergibt sich

$$0,15\text{V} + [R \cdot T / (2 \cdot F)] \cdot \ln [c(\text{Sn}^{4+}) / c(\text{Sn}^{2+})] = 0,77\text{V} + (R \cdot T / F) \cdot \ln [c(\text{Fe}^{3+}) / c(\text{Fe}^{2+})]$$

Durch Umformen ergibt sich

$$\ln \frac{c(\text{Sn}^{4+}) \cdot c(\text{Fe}^{2+})^2}{c(\text{Sn}^{2+}) \cdot c(\text{Fe}^{3+})^2} = \frac{(0,77 - 0,15)\text{V} \cdot 2 \cdot F}{R \cdot 298\text{K}}$$

$$\Rightarrow \ln K = 48,29$$

$$K = 9,38 \cdot 10^{20}$$

Setzt man diesen Wert für K in (1) ein, ergibt sich eine Gleichung 3. Grades. Da K sehr groß ist, wird sich praktisch das gesamte Fe^{3+} und Sn^{2+} umsetzen, sodaß sich im Gleichgewicht die Abschätzung $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,020 \text{ mol/dm}^3$ und $c(\text{Sn}^{4+}) = 0,005 \text{ mol/dm}^3$ vornehmen läßt:

$$9,38 \cdot 10^{20} = \frac{0,005 \cdot 0,020^2}{(0,005 - \frac{x}{2}) \cdot (0,010 - x)^2}$$

mit $(0,005 - \frac{x}{2}) = y$ [und damit $(0,010 - x) = 2 \cdot y$] ergibt sich im Nenner $4 \cdot y^3$ und es entsteht eine leicht lösbare

Gleichung

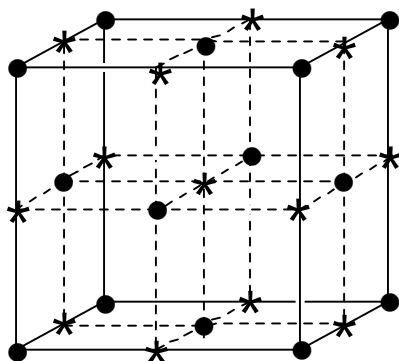
$$y = 8,11 \cdot 10^{-10}, \quad 2 \cdot y = 1,61 \cdot 10^{-9}$$

Im Gleichgewicht:

$$\begin{array}{llll} c(\text{Fe}^{3+}) & = & 0,020 \text{ mol/dm}^3 & c(\text{Fe}^{2+}) = 1,61 \cdot 10^{-9} \text{ mol/dm}^3 \\ c(\text{Sn}^{4+}) & = & 0,005 \text{ mol/dm}^3 & c(\text{Sn}^{2+}) = 8,11 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3 \end{array}$$

Lösung Aufgabe 2.4

a)



● Sauerstoffionen

* Nickelionen

(da es sich um zwei ineinandergestellte Gitter handelt, ist auch die umgekehrte Kennzeichnung richtig)

b) Über die Dichte von Nickeloxid wird die Kantenlänge a der Elementarzelle errechnet:

$$\begin{array}{ll} \text{Zur Elementarzelle gehören} & 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4 \text{ Nickelionen} \\ \text{und} & 12 \cdot 1/4 + 1 = 4 \text{ Sauerstoffionen.} \end{array}$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{a^3} = \frac{4 \cdot (M(\text{Ni}) + M(\text{O}))}{N_A \cdot a^3}$$

mit $M(\text{Ni}) = 58,69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $M(\text{O}) = 16,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ergibt sich

$$a = 4,206 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Mit Hilfe der gleichen Formel mit dem bekannten a und der neuen Dichte $\rho = 6,21 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ errechnet man x, indem man $M(\text{Ni})$ durch $(1-x) \cdot M(\text{Ni}) + x \cdot M(\text{Li})$ ersetzt:

$$6,21 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4 \cdot ((1-x) \cdot 58,69 + x \cdot 6,941 + 16,00)}{\text{Na} \cdot a^3}$$

$$x = 0,10$$

c) Für jedes Lithiumion muß ein Nickelion verschwunden und ein anderes zu Ni^{3+} oxidiert worden sein.

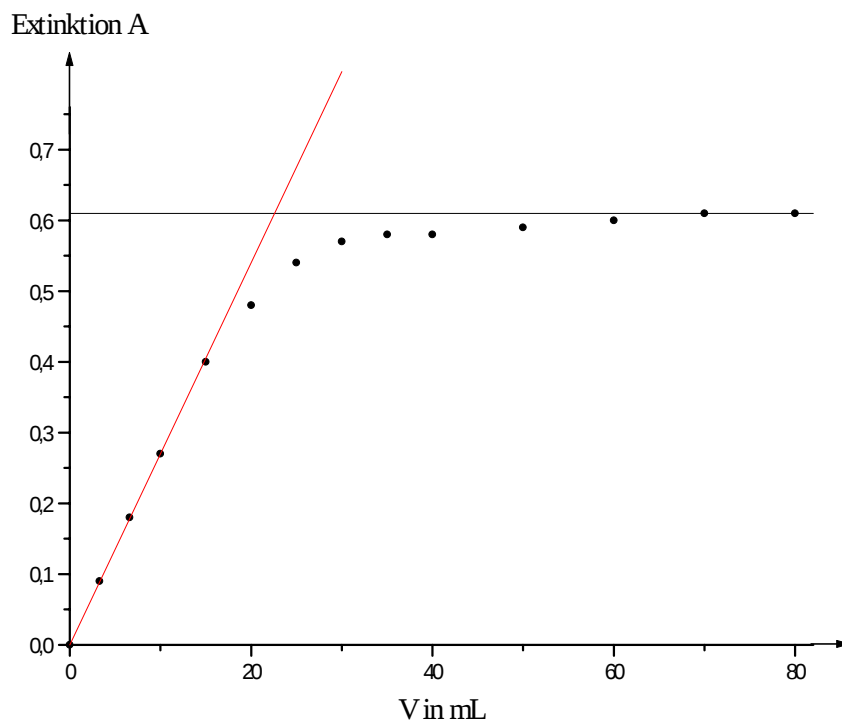
$\text{Li}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}$ entspricht $\text{LiNi}_9\text{O}_{10}$. Von 9 Nickelionen ist eins oxidiert: **11.1%**

Die Summenformel, die diesen Sachverhalt berücksichtigt, lautet: **$\text{LiNi(III)Ni(II)}_8\text{O}_{10}$**

Lösung Aufgabe 2.5

a) 1.Pro.-schritt bei $\text{R-SO}_3\text{H}$ 2.Pro.-schritt bei R-COOH 3.Pro.-schritt bei R-OH

b)



c) Zu Beginn ist der Anstieg linear, d.h. praktisch alles zugegebene NaH_2A wird zum Komplex umgesetzt. Erst wenn $V \geq 20 \text{ cm}^3$ ist, wird nicht mehr alles umgesetzt, im Gleichgewicht (1) treten wahrnehmbare Mengen H_2A^- auf. Bei $A = 0,61$ ist die gesamte Eisenmenge komplexiert. Extrapoliert man den linearen Teil der Kurve, erkennt man, daß bei Zugabe von $V \approx 22 \text{ cm}^3$ NaH_2A -Lösung die Stoffmengen Fe^{3+} und NaH_2A so groß sind, daß bei vollständiger Umwandlung alles Fe^{3+} zum Komplex umgewandelt wäre.

$$\begin{aligned} c(\text{Fe}^{3+}) &= 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(0,1\text{L}) &= 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \\ c(\text{NaH}_2\text{A}) &= 0,022 \cdot 4,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(0,1\text{L}) &= 0,99 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \\ c(\text{Fe}^{3+}) \approx c(\text{NaH}_2\text{A}) &&\Rightarrow x = 1 \end{aligned}$$

ε läßt sich im linearen Bereich, in dem sich praktisch alles NaH_2A zum Komplex umgesetzt hat, ermitteln, z.B. beim 4. Versuch ($V = 10 \text{ cm}^3$ und $A = 0,27$):

$$c(\text{Komplex}) = c(\text{NaH}_2\text{A}) = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad (\text{wegen der Verdünnung auf } 100 \text{ cm}^3)$$

$$\varepsilon = A/c(\text{Komplex}) \cdot d \quad \varepsilon = 0,27/(4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 1\text{cm}) \quad \varepsilon = 600 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$$

d) $V = 0 \text{ cm}^3$:

In den 100 cm^3 befinden sich nur die H_3O^+ aus $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol HClO}_4$

$$c(\text{H}^+) = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L.}$$

$$\text{pH} = 1,00$$

$V = 80 \text{ cm}^3$:

In den 100 cm^3 befinden sich $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol H}_3\text{O}^+$ (aus HClO_4), dazu kommen die H_3O^+ , die durch die Bildung des Komplexes entstehen. Da sich praktisch die gesamte Eisenmenge ($1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$) umgesetzt hat, haben sich nach (1) $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}_3\text{O}^+$ gebildet.

$$\Rightarrow n(\text{H}^+) = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ mol}, \quad c(\text{H}^+) = 1,02 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \quad \text{pH} = 0,99$$

(Protolysereaktionen von H_2A^- spielen hier keine Rolle, denn

■ H_3A ist im ersten Protolyseschritt eine starke Säure, H_2A^- damit eine schwache Base, die keine Protonen aufnimmt,

■ H_3A ist im zweiten Protolyseschritt eine mittelstarke Säure mit $\text{pKs} = 2,60$. Eine Gleichgewichtsrechnung mit diesem pKs -Wert und den in dieser Lösung herrschenden Konzentrationen (inclusive der H^+ aus HClO_4) ergibt, daß sich weniger als $6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L H}_3\text{O}^+$ -Ionen durch diese Protolyse bilden, was den Wert $\text{pH} = 0,99$ nicht verändert,

■ der dritte Protolyseschritt hat dann auch keinen Einfluß mehr.

(Dieser Sachverhalt sollte in der Lösung erwähnt, die Berechnung aber nicht durchgeführt werden.)

$$\text{e) } \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{A}^- \rightleftharpoons \text{FeA} + 2 \text{H}^+ \quad (1) \quad K = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{FeA})}{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{H}_2\text{A}^-)} \quad (2)$$

Es wird ein Wertepaar (V , A) gewählt, bei dem von allen Stoffen nennenswerte Mengen vorliegen, z.B. $V = 25 \text{ cm}^3$ mit $A = 0,54$.

$c(\text{FeA})$ wird aus der Extinktion A berechnet:

$$c(\text{FeA}) = A/(\varepsilon \cdot d)$$

$$c(\text{FeA}) = 0,54/(600 \text{ L/mol})$$

$$\underline{c(\text{FeA}) = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}}$$

Bei der Bildung von $9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L FeA}$ entstehen $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L H}_3\text{O}^+$. Zusammen mit den H_3O^+ aus HClO_4 ($1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$) ergibt sich

$$\underline{c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,018 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}}$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) = c_0(\text{Fe}^{3+}) - c(\text{FeA}) \quad c(\text{Fe}^{3+}) = (10,0 - 9,0) \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad \underline{c(\text{Fe}^{3+}) = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}}$$

$$c(\text{H}_2\text{A}^-) = c_0(\text{H}_2\text{A}^-) - c(\text{FeA}) \quad c(\text{H}_2\text{A}^-) = 0,025 \cdot 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/0,1L} - 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\underline{c(\text{H}_2\text{A}^-) = 2,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}}$$

Diese 4 Werte ergeben eingesetzt in (2) :

$$\underline{K = 415 \text{ mol/L}}$$

$$\text{f) } \text{Fe}^{3+} + \text{A}^{3-} \rightleftharpoons \text{FeA} \quad K_{\text{komplex}} = \frac{c(\text{FeA})}{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{A}^{3-})} \quad (3) \quad \text{Es wird das}$$

gleiche Wertepaar wie bei e) herangezogen. $c(\text{FeA})$ und $c(\text{Fe}^{3+})$ sind schon bekannt, $c(\text{A}^{3-})$ muß aus den Daten von $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ und $c(\text{H}_2\text{A}^-)$ über die Protolysegleichgewichte berechnet werden.

$$\text{H}_2\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HA}^{2-} \quad 10^{-2,6} \text{ mol/L} = \frac{1,018 \cdot 10^{-1} \cdot c(\text{HA}^{2-})}{2,25 \cdot 10^{-4} - c(\text{HA}^{2-})}$$

$$\Rightarrow c(\text{HA}^{2-}) = 5,42 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L.}$$

$$\text{HA}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^{3-} \quad 10^{-11,70} \text{ mol/L} = \frac{1,018 \cdot 10^{-1} \cdot c(\text{A}^{3-})}{5,42 \cdot 10^{-6} - c(\text{A}^{3-})}$$

$$\Rightarrow c(\text{A}^{3-}) = 1,06 \cdot 10^{-16} \text{ mol/L.}$$

Lösungen 3.Runde, Klausur 2

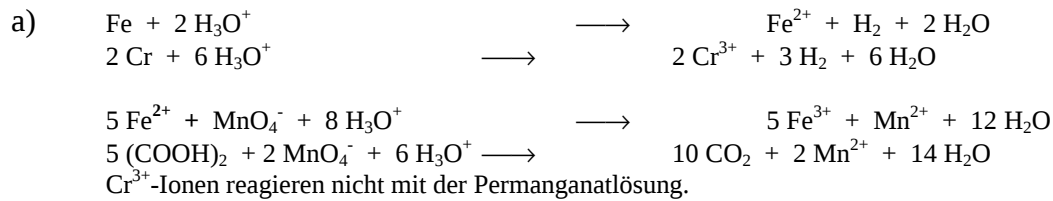
Setzt man die gefundenen Werte in (3) ein, so ergibt sich $K_{\text{Komplex}} = 8,5 \cdot 10^{16} \text{ L/mol}$

K_{komplex} ergibt sich auch durch geschickte Kombination der Werte für K (= 415 aus Aufgabenteil e)) mit den Protolysekonstanten K_{s1} und K_{s2} :

$$K_{\text{Komplex}} = \frac{K}{K_{s1} \cdot K_{s2}} \Rightarrow K_{\text{Komplex}} = \frac{415}{10^{-2,6} \cdot 10^{-11,70}} \text{ L/mol} = 8,3 \cdot 10^{16} \text{ L/mol.}$$

Dadurch werden die Ungenauigkeiten bei der Berechnung von $c(A^{3-})$ vermieden.

Lösung Aufgabe 2.6



b) Bestimmung der Konzentration der Permanganatlösung:

10 cm^3 Oxalsäure enthalten $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol } (\text{COOH})_2$. Dafür werden $n = 2/5 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ Permanganat gebraucht.

$c(\text{Permanganat}) = n/V = 0,0205 \text{ mol/L.}$

Bestimmung des Eisens:

$20,08 \text{ cm}^3$ dieser Permanganatlösung enthalten $4,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ Permanganat, mit denen $20,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ Fe^{2+} oxidiert werden.

$m(\text{Fe}) = 20,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,1150 \text{ g} \quad \underline{\underline{\triangle 86,4\% \text{ Eisen in der Legierung}}}$

Lösung Aufgabe 2.7

a) Massenanteil von Kohlenstoff in Kohlendioxid:

$$\frac{12,0}{44,0} \cdot 0,0147 \text{ g} = 0,00401 \text{ g}$$

b) Massenanteil von Wasserstoff in Wasser

$$\frac{2,02}{18,0} \cdot 0,0043 \text{ g} = 0,00048 \text{ g}$$

Massenanteil Sauerstoff als Differenz zur Einwaage:

$$0,00500 \text{ g} - 0,00049 \text{ g} = 0,00051 \text{ g}$$

Prozentualer Massenanteil der einzelnen Elemente:

$$C = 80,2\% \quad \Rightarrow \quad n_C = \frac{80,2}{12,0} = 6,68$$

$$H = 9,6\% \quad \Rightarrow \quad n_H = \frac{9,6}{1,01} = 9,50$$

Lösungen 3.Runde, Klausur 2

$$O = 10,2\% \quad \Rightarrow \quad n_O = \frac{10,2}{16,0} = 0,64$$

$$n_C : n_H : n_O = 6,68 : 9,5 : 0,64$$

$$= 10,4 : 14,8 : 1$$

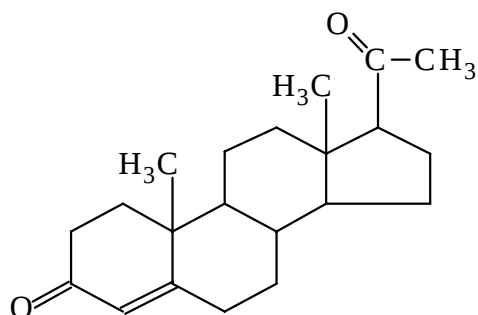
Mit $C_{21}H_{30}O_2$ erhält man $M_H = 314 \text{ g/mol}$

b) $M^+_X = M^+ - \text{Acetylrest}$

$$M^+_Y = M^+_X - \text{Methylgruppe}$$

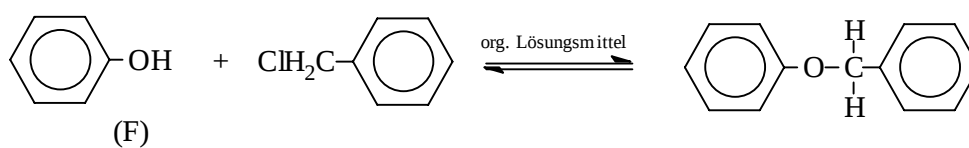
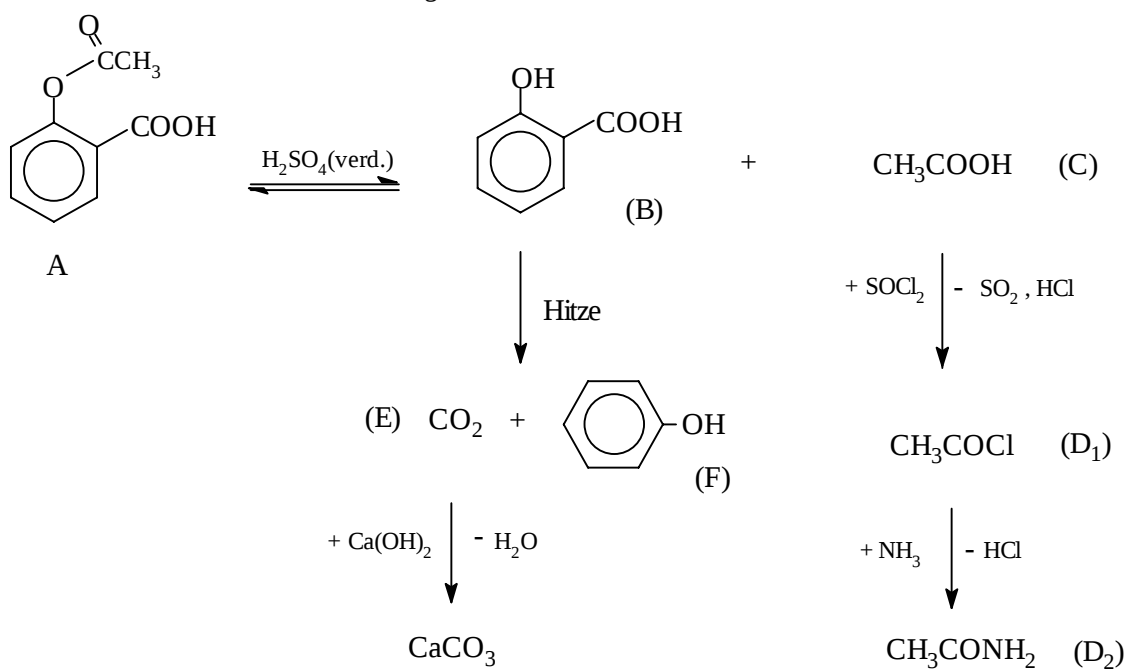
$$M^+_Z = M^+_Y - \text{Methylgruppe}$$

Molekülstruktur: (Stellung der Gruppen am Ring-System können nur erraten werden)

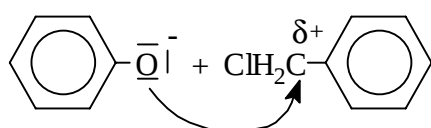


Löung Aufgabe 2.8

a)

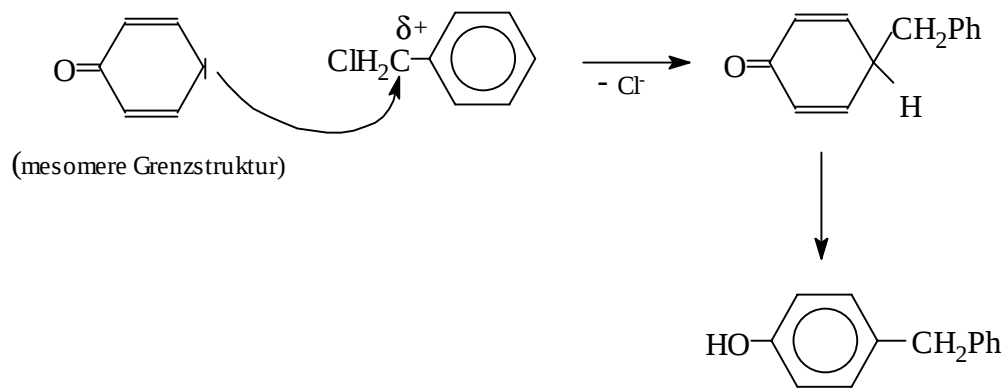


b) Nucleophile Substitution am Aliphaten

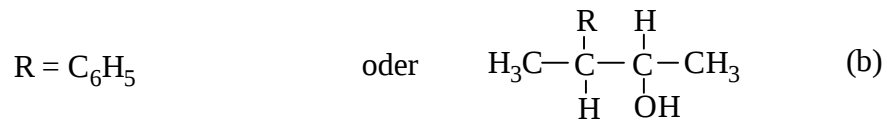
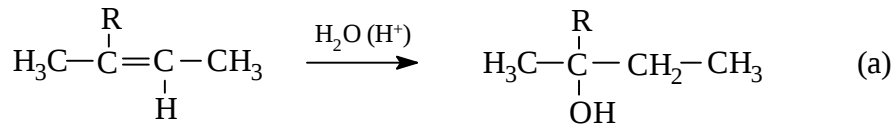
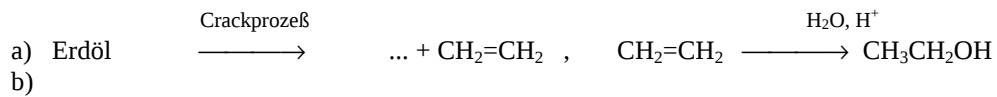


c) Nucleophile Substitution am Aliphaten:

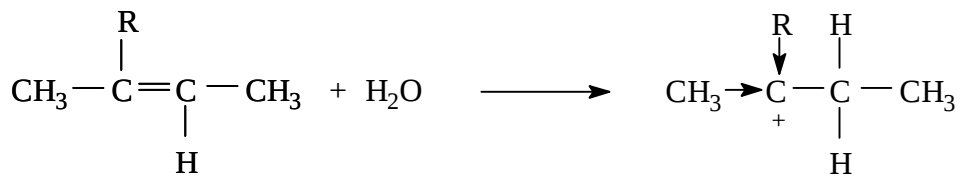
Konkurrenz des Phenyl - Ringes mit R-O⁻ als Nucleophil



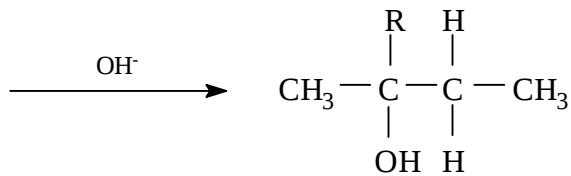
Lösung Aufgabe 2.9:



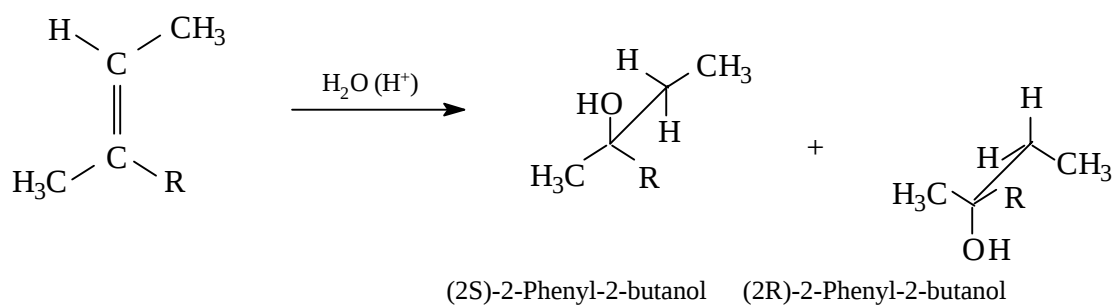
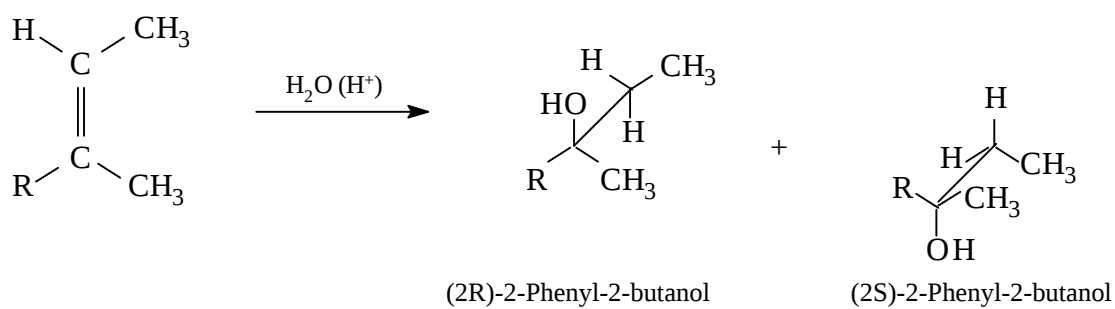
- c) Es entsteht das 'Markownikow-Produkt' a, a: 2-Phenyl-2-butanol
Begründung durch den Mechanismus der elektrophilen Addition:



stabilisiertes Carbeniumion



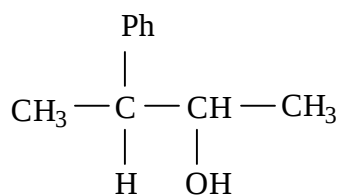
d)

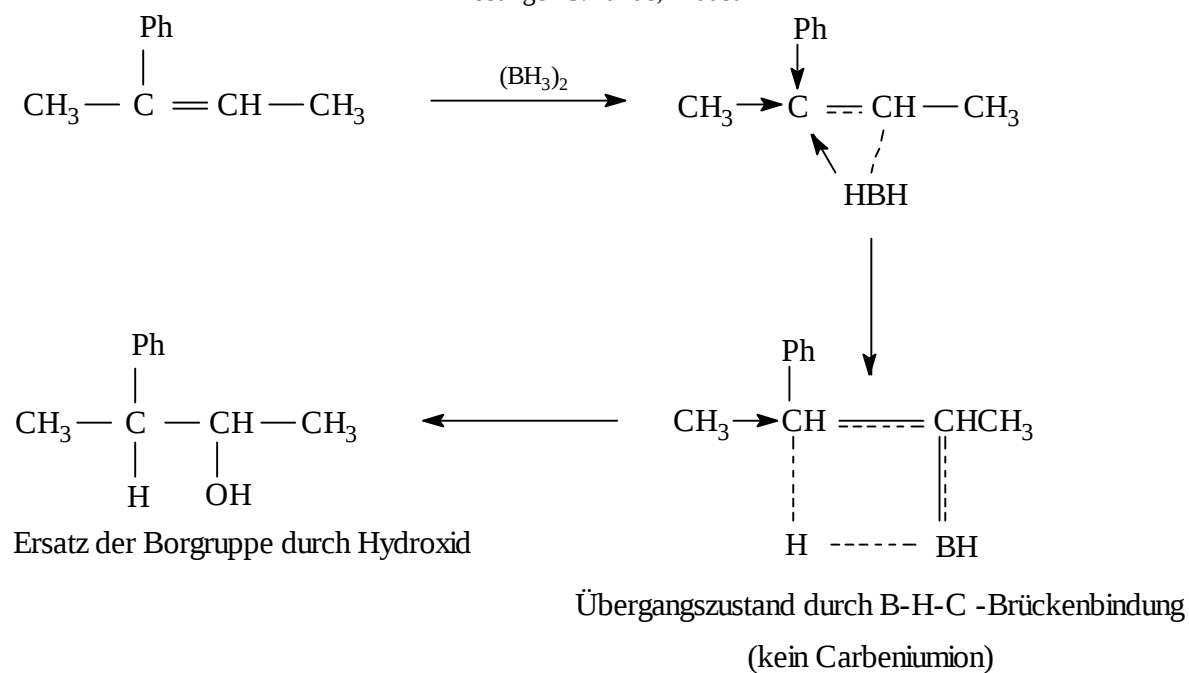


Es entstehen jeweils die gleichen Enantiomere.

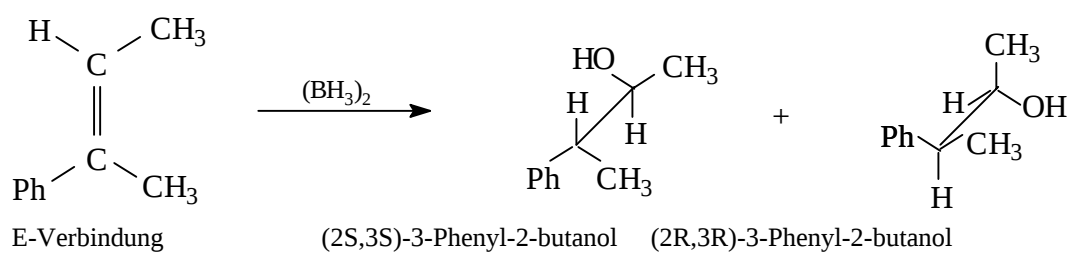
c) Anti-Markownikow-Produkt: 3-Phenyl-1-butanol

f)



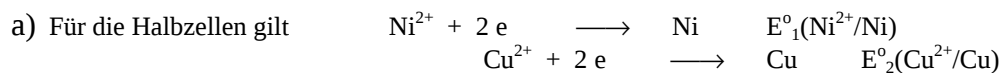


g)



Die Lösungen der vierten Runde

Lösung Aufgabe 1



Für das Potential der Zelle gilt $E = E(\text{Cu-Halbzelle}) - E(\text{Ni-Halbzelle})$,

da bei Zugabe von Cu^{2+} -Ionen die Potentialdifferenz steigt.

Damit ist $E = E_2^0 + RT/(2F) \cdot \ln c(\text{Cu}^{2+}) - E_1^0 - RT/(2F) \cdot \ln c(\text{Ni}^{2+})$

$$= E_2^0 - E_1^0 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{Ni}^{2+})}{0,010 \text{ mol/L}}$$

Nach dem Zusatz von CuCl_2 erhöht sich die Kupferkonzentration auf $(0,010 + x) \text{ mol/L}$ und es gilt für das neue Potential $E' = (E_2^0 - E_1^0$

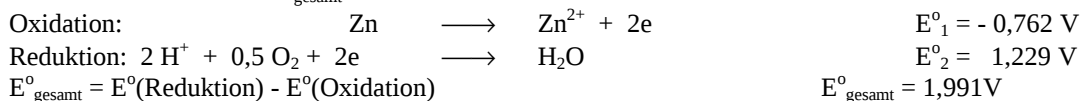
$$- \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{Ni}^{2+})}{0,010 \text{ mol/L}}) - (E_2^0 - E_1^0 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{Ni}^{2+})}{(0,010 + x) \text{ mol/L}})$$

Nach den Angaben der Aufgabe ist $E' - E = 0,00900 \text{ V}$.

$$0,00900 \text{ V} = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{0,010 + x}{0,010} \Rightarrow \frac{0,010 + x}{0,010} = 2,016 \Rightarrow x = 0,010$$

d.h. die Konzentration hat um $0,010 \text{ mol/L}$ zugenommen, es wurden also $0,010 \text{ mol/L} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,001 \text{ mol CuCl}_2$ zugefügt, das sind **0,137 g CuCl_2** .

b) Ob eine Reaktion freiwillig ablaufen kann oder nicht, läßt sich über den Wert von ΔG bestimmen. Enthalpien und Entropien sind in dieser Aufgabe nicht gegeben. Es handelt sich um einen Redoxprozeß, für den E_{gesamt} und daraus $\Delta G = -n \cdot F \cdot E_{\text{gesamt}}$ berechnet werden kann.



Alle Reaktionspartner liegen in Standardkonzentrationen bzw. -drucken vor.

$$\Delta G^0 = -2 \cdot 96487 \cdot 1,991 \text{ Jmol}^{-1} = -384,2 \text{ kJmol}^{-1}$$

$\Delta G < 0 \Rightarrow$ die Reaktion kann freiwillig ablaufen.

Durch die Reaktion verändern sich die Konzentrationen von H^+ und Zn^{2+} und damit ΔG und E . Der Prozeß kommt dann zum Stillstand, wenn die Konzentrationen sich so eingestellt haben, daß $\Delta G = 0$ und damit $E = 0$ sind.

$$E_{\text{Oxidation}} = E_1^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln c(\text{Zn}^{2+})$$

$$E_{\text{Reduktion}} = E_2^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln(c(\text{H}^+)^2 \cdot (\frac{p(\text{O}_2)}{p_o})^{0,5}),$$

da $p(\text{O}_2) = \text{Standarddruck}$ ist, ist $(\frac{p(\text{O}_2)}{p_o})^{0,5} = 1$. Damit ergibt sich

$$E_{\text{gesamt}} = E_2^0 - E_1^0 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c^2(\text{H}^+)}$$

$$0,000 \text{ V} = 1,991 \text{ V} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c^2(\text{H}^+)} \Rightarrow \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c^2(\text{H}^+)} = 2,231 \cdot 10^{67} (\text{mol/L})^{-1}$$

Die Konzentration von H^+ nimmt doppelt so schnell ab, wie die von Zn^{2+} zunimmt:

Die Chemieolympiade

$$\begin{aligned} c(\text{Zn}^{2+}) &= 1,000 \text{ mol/L} + \Delta c(\text{Zn}^{2+}) \\ c(\text{H}^+) &= 1,000 \text{ mol/L} - 2 \cdot \Delta c(\text{Zn}^{2+}) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{1 \text{ mol/L} + \Delta c(\text{Zn}^{2+})}{(1 \text{ mol/L} - 2 \cdot \Delta c(\text{Zn}^{2+}))^2} = 2,231 \cdot 10^{67} \text{ mol/L}$$

$$\Delta c(\text{Zn}^{2+}) = x \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow 1 + x = 2,231 \cdot 10^{67} \cdot (1 - 4x + 4x^2)$$

$$\Rightarrow x^2 - x + 0,25 = 0$$

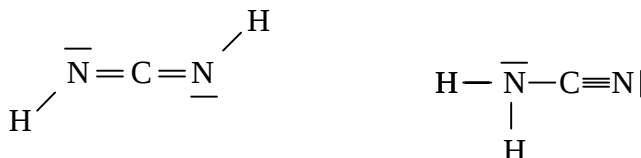
$$\Rightarrow x = 0,5.$$

$\Delta c(\text{Zn}^{2+}) = 0,5 \text{ mol/L}$, d.h. der Prozeß endet, wenn die Zinkionenkonzentration 1,5 mol/L erreicht hat, der Verbrauch an Wasserstoffionen also 1 mol/L beträgt, also wenn die gesamte Salzsäure verbraucht ist.

Lösung Aufgabe 2

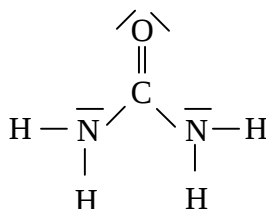
A = A' = CaCO ₃	Calciumcarbonat	B = CO ₂	Kohlendioxid
C = CaO	Calciumoxid	D = CaC ₂	Calciumcarbid
E = CO	Kohlenmonoxid	F = C ₂ H ₂	Ethin
G = Ca(OH) ₂	Calciumhydroxid	H = CaCN ₂	Calciumcyanamid
I = NH ₂ CN	Cyanamid	J = (NH ₂) ₂ CO	Harnstoff
K = NH ₃	Ammoniak	L = CH ₃ CHO	Ethanal
M = CH ₃ COOH	Essigsäure	X = Ca(HCN) ₂	Calciumhydrogencyanamid

b)

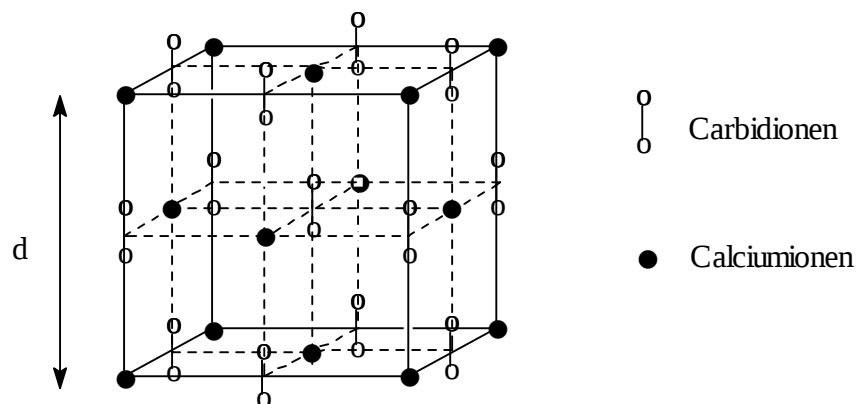


Die rechte Formel besitzt kein Symmetriezentrum, die -CN - Bande findet man im IR-Spektrum zwischen 2260 und 2220 cm⁻¹.

c)



d)



Eine Elementarzelle enthält 4 Calcium- und 4 Carbidionen. 4 mol CaC₂ haben ein Volumen von $V = 4 \cdot M/\rho$
 $V = 4 \cdot 64,10/2,22 \text{ cm}^3$ $V = 115,60 \text{ cm}^3$.

Die Chemieolympiade

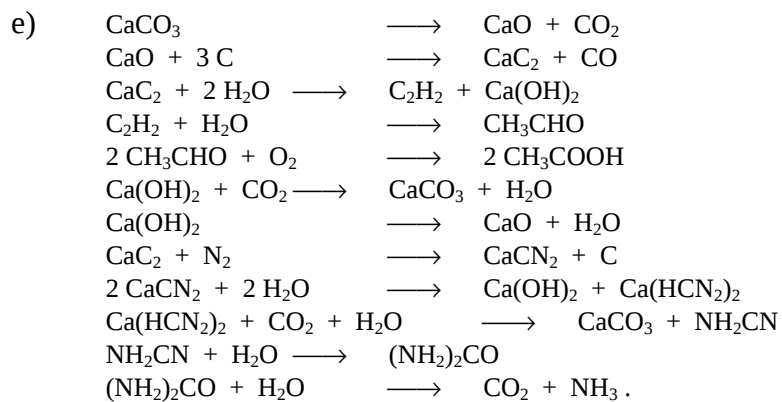
$$V_{\text{elementarzelle}} = V/N_L$$

$$d = \sqrt[3]{V_{\text{Elementar}}}$$

$$V = 115,60 \text{ cm}^3 / 6,022 \cdot 10^{23}$$

$$d = 5,77 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$V = 1,19 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$$



Lösung Aufgabe 3

a) Es ist $\frac{dc(P)}{dt} = k \cdot c^x(X) \cdot c^y(Y) \cdot c^z(Z)$

Man erkennt durch Interpretation der Tabelle $x = 2, \quad y = 0, \quad z = 0,5$

b) $\frac{dc(P)}{dt} = k \cdot c^2(X) \cdot c^{0,5}(Z)$

Setzt man die Daten des 1. Experimentes ein, so ergibt sich

$$\Rightarrow 0,002 \text{ Mh}^{-1} = k \cdot (0,01 \text{ M})^2 \cdot \sqrt{0,01 \text{ M}} \quad k = 200 \text{ M}^{-1,5} \text{ h}^{-1}$$

Geschwindigkeitsgesetz: $\frac{dc(P)}{dt} = 200 \text{ M}^{-1,5} \text{ h}^{-1} \cdot c^2(X) \cdot c^{0,5}(Z)$ (auch $-dc(X)/dt = \dots$)

c) Es liegt ein großer Überschuß von Y und Z in Bezug auf X vor. $C(Z)$ ändert sich bei der Umsetzung von X praktisch nicht und bleibt bei der Reaktion konstant. Damit vereinfacht sich das Zeitgesetz zu

$$\frac{dc(P)}{dt} = k' \cdot c^2(X) \quad \text{mit } k' = k \cdot c^{0,5}(Z).$$

$$k' = 200 \text{ M}^{-1,5} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (2,00 \text{ M})^{0,5}$$

$$k' = 283 \text{ M}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$\frac{dc(P)}{dt} = 283 \text{ M}^{-1} \text{ h}^{-1} \cdot c^2(X)$$

d) $-\frac{dc(X)}{dt} = k' \cdot c^2(X) \Rightarrow -\frac{dc(X)}{X^2} = k' \cdot t \quad \Rightarrow \quad \left[\frac{1}{X} \right]_{c_0}^{0,5c_0} = k' \cdot t_{1/2}$

$$(0,5 \cdot c_0)^{-1} - c_0^{-1} = k' \cdot t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = (c_0 \cdot k')^{-1}$$

$$t_{1/2} = 0,35 \text{ h} \quad (= 21 \text{ Minuten})$$

Lösung Aufgabe 4

a) Um die beiden Extinktionen vergleichen zu können, muß der Verdünnungseffekt durch die Zugabe von 1 mL korrigiert werden.

$$\text{Korrigierte Extinktion } A' = 0,517 \cdot (26/25) \quad A' = 0,538.$$

Die durch die Zugabe von 0,050 mg Phosphat verursachte Extinktion beträgt $\Delta A = 0,538$
 $- 0,428 \quad \Delta A = 0,110.$

Damit ergibt sich für die Probe ein Phosphatgehalt von

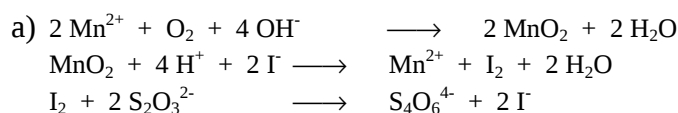
$$m = (0,428/0,110) \cdot 0,050 \text{ mg} \quad m = 0,195 \text{ mg}.$$

Die Phosphatkonzentration im Urin beträgt dann

$$0,195 \text{ mg} \cdot (100/25) \cdot (1000/5) \text{ L}^{-1} = 156 \text{ mg/L}$$

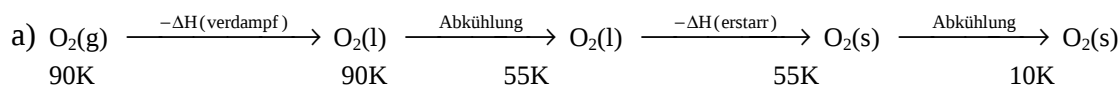
b) Es geht schneller und genauer.

Lösung Aufgabe 5



b) $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 9,75 \cdot 10^{-3} \cdot 27,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $= 2,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 1 mol O_2 setzt 2 mol I_2 frei, die dann 4 mol $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ verbrauchen:
 $n(\text{O}_2) = 0,25 \cdot n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$
 $= 6,71 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \approx 2,15 \cdot 10^{-3} \text{ g Sauerstoff gelöst in 250 mL}$
 $\Rightarrow$ Es sind $8,59 \cdot 10^{-3} \text{ g Sauerstoff/L}$ gelöst $\approx 8,59 \text{ mg/L}$.
 1L wiegt $1 \cdot 10^6 \text{ mg} \Rightarrow$ **Der Sauerstoffgehalt beträgt 8,59 ppm**

Lösung Aufgabe 6



p ist bei allen Veränderungen konstant, deshalb ist $\Delta H_{\text{sys}} = q$.

$$\Delta H_{\text{sys}} = -n \cdot \Delta H_{\text{verdampf}}^{\circ} + n \cdot \int_{90}^{55} C_p(\text{O}_2, \text{l}) \cdot dT - n \cdot \Delta H_{\text{erstarr}}^{\circ} + n \cdot \int_{55}^{10} C_p(\text{O}_2, \text{s}) \cdot dT$$

$$\Delta H_{\text{sys}} = -15,365 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = -n \cdot \frac{\Delta H_{\text{verdampf}}}{T_{\text{verdampf}}} + n \cdot \int_{90}^{55} (C_p(\text{O}_2, \text{l})/T) \cdot dT - n \cdot \frac{\Delta H_{\text{erstarr}}}{T_{\text{erstarr}}} + n \cdot \int_{55}^{10} (C_p(\text{O}_2, \text{s})/T) \cdot dT$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = -251,9 \text{ JK}^{-1}$$

b) $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ}$
 $\Delta H^{\circ} = [2 \cdot (-80,8) + (-412,9) - (-317,7) - (-285,8)] \text{ kJmol}^{-1}$

$$\Delta H^{\circ} = 29 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\circ} = [2 \cdot 110,0 + 121,0 - 176,0 - 69,9] \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\circ} = 95,1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ} = 29000 \text{ Jmol}^{-1} - 298\text{K} \cdot 95,1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ} = 660,2 \text{ Jmol}^{-1}$$

Im Gleichgewicht ist $\Delta G^{\circ} = -RT \cdot \ln K_{\text{th}}$

$$\Rightarrow K_{\text{th}} = 0,766 \Rightarrow K_c = 0,766 \text{ mol/L}$$

c) Es ist $\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \cdot \ln \frac{c(\text{NH}_3)^2 \cdot c(\text{CO}_2)}{c((\text{NH}_2)_2\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}$

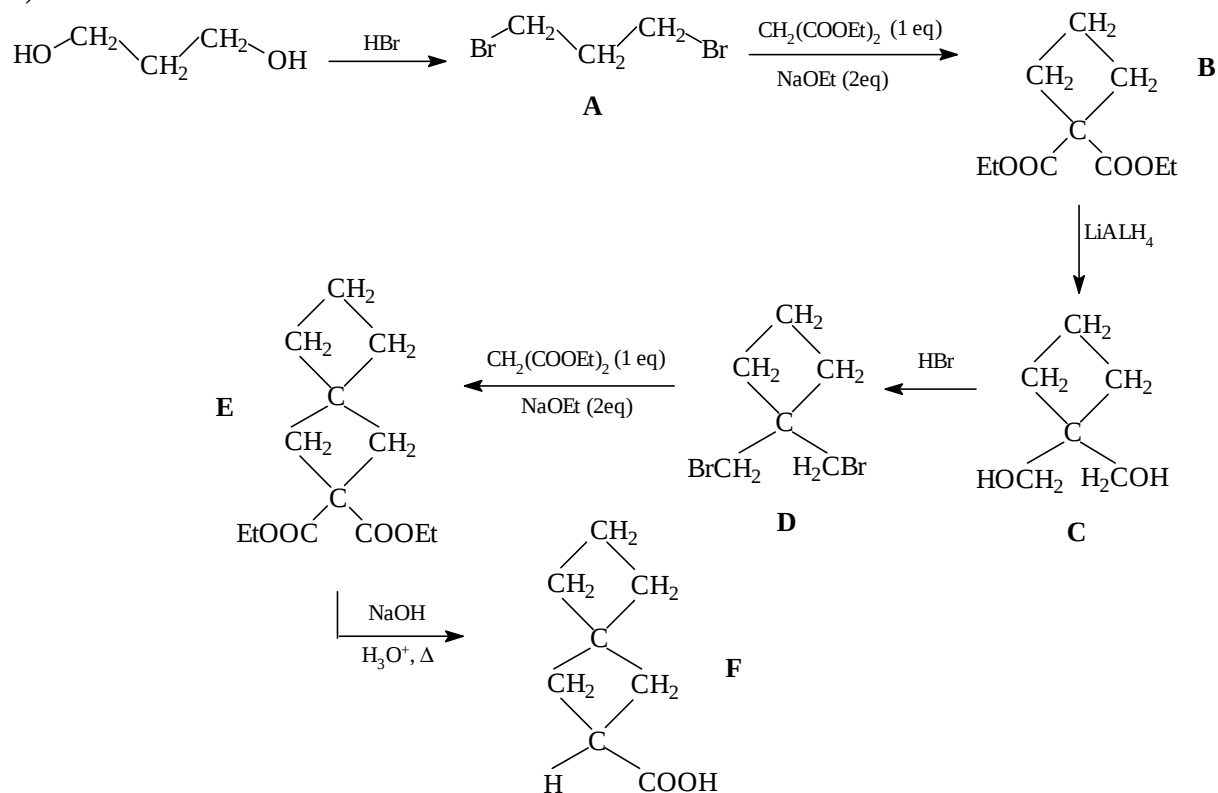
$$\Delta G = 660,2 \text{ J} + RT \cdot \frac{0,02^2 \cdot 0,97}{1,04 \cdot 55,55} \quad \Delta G = -28,9 \text{ kJ}$$

Da $\Delta G < 0$ ist, kann die Reaktion spontan ablaufen

(oder: Setzt man die gegebenen Konzentrationen in den Term für K_c ein, ergibt sich ein Wert $K' < K_c \Rightarrow$ die Produkte müssen sich spontan bilden können.)

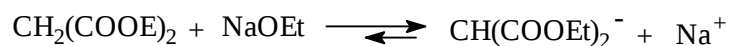
Lösung Aufgabe 7

a)

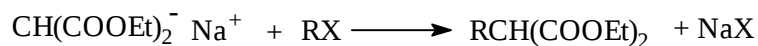


b)

Malonestersynthese von Carbonsäuren:



1. Schritt: Bildung eines Salzes

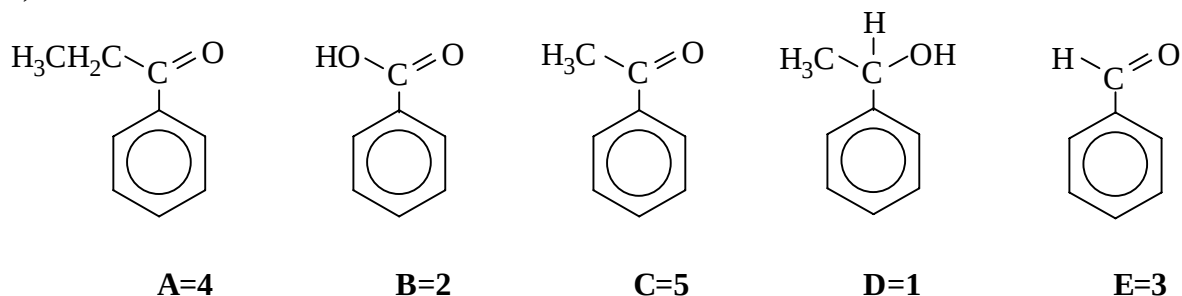


2. Schritt: Nucleophile Substitution des Alkylhalogenids durch das Carbanion

3. Schritt: Fortsetzung (Wiederholung) der Reaktion mit dem 2. der beiden (C-H-aciden) Wasserstoffatome

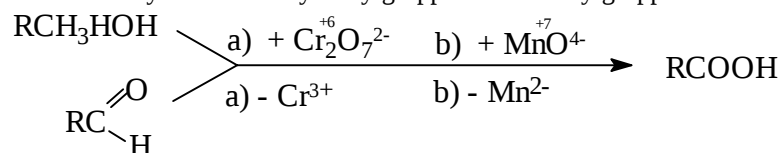
Lösung Aufgabe 8

a)



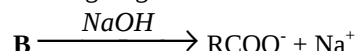
b)

1) und 2) Oxidation der Aldehyd- bzw der Hydroxylgruppe zur Carboxylgruppe:

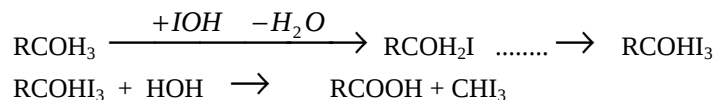


In den Reagenzgläsern **1** und **3** können also die Verbindung **E** oder **D** vorliegen

3) Nur die Verbindung **B** als Säure reagiert mit der Lauge unter Bildung eines löslichen Salzes. **B** befindet sich also in Reagenzglas **2**.



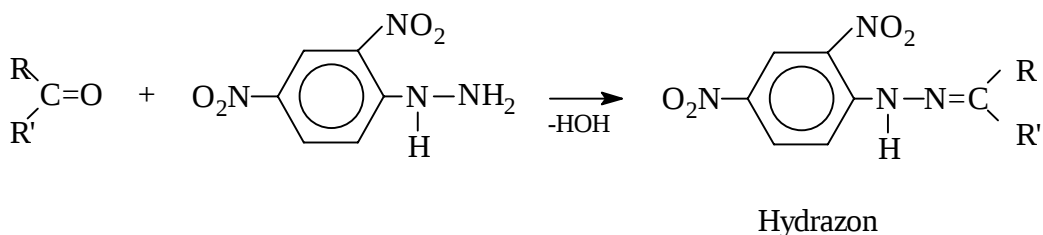
4) Die Iodoformprobe ist spezifisch für Methylketone und sek. Methylalkohole, die in einem vorangehenden Reaktionsschritt zum Methylketon oxidiert werden.



Damit muß entweder Verbindung C oder D in Reagenzglas 1 oder 4 sein. Aus 1) und 2) folgt, daß Verbindung D in Reagenzglas 1 vorliegt, C in 5 und E in 3.

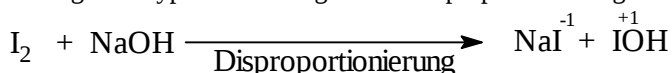
Aus 3) hat sich ergeben, daß in Reagenzglas 2 die Verbindung B befindet. Daraus ergibt sich, daß sich in Reagenzglas 1 die Verbindung D befindet.

5) 2, 4- Dinitrophenylhydrazin reagiert auf Carbonylverbindungen unter Bildung von Hydrazonen. Damit lassen sich die Ergebnisse aus 1) bis 4) bestätigen:



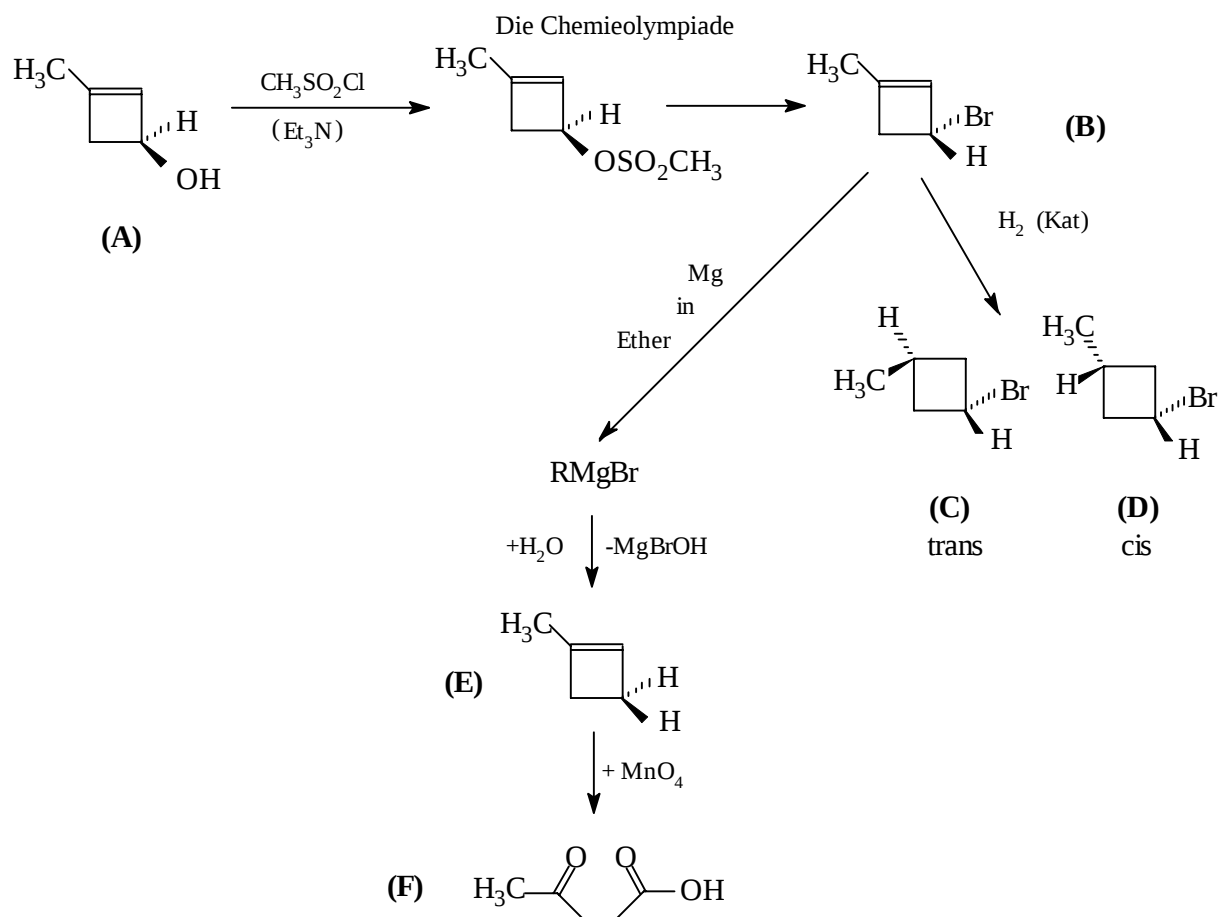
c)

Die Darstellung von Hypoiodid erfolgt durch Disproportionierung von Iod im alkalischen Milieu:



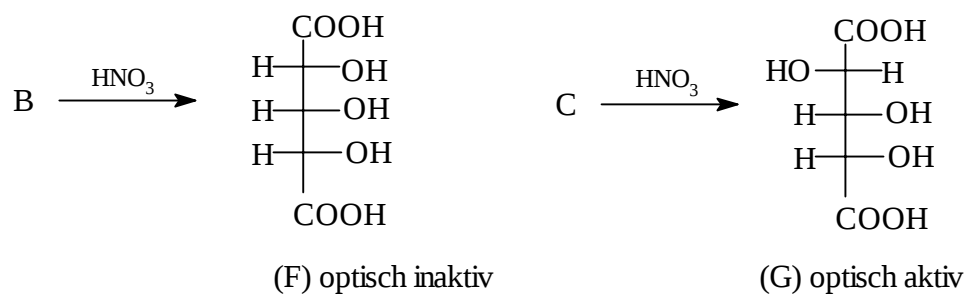
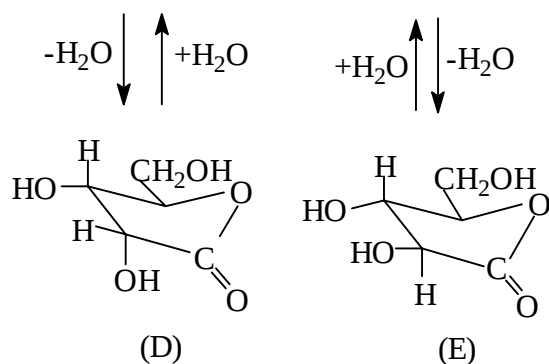
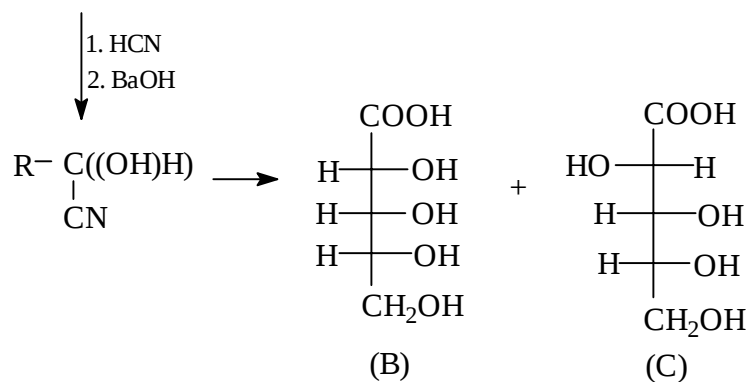
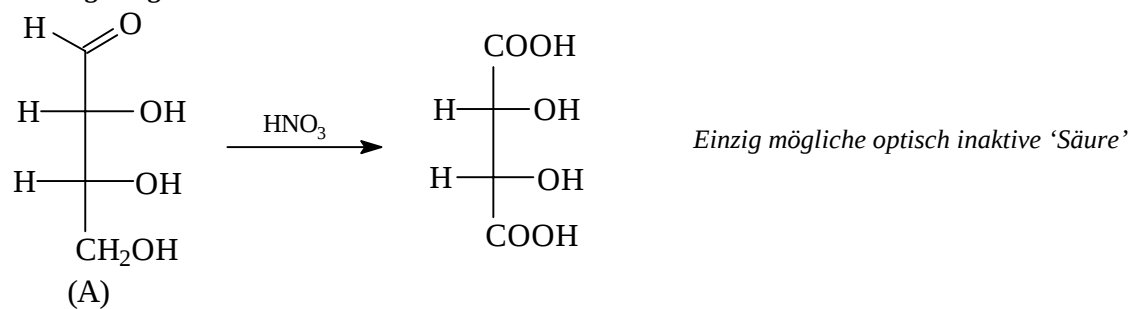
Lösung Aufgabe 9

a)



b) Die Verbindungen C und D liegen als cis - trans -Isomere vor.

Lösung Aufgabe 10



Teil 3

Die Chemie-Olympiade

Theoretische Klausur

Aufgabe 1

Verbindung **X** ist ein Trisaccharid, das in Baumwollsaamen vorkommt. Verbindung **X** reagiert nicht mit Benedikt- oder Fehling-Lösung und zeigt auch keine Mutarotation.

Die säurekatalysierte Hydrolyse gibt drei verschiedene D-Hexosen **A**, **B** und **C**. Verbindung **A** und **B**, sowie Verbindung **1** (siehe unten) ergeben mit einem Überschuß sauren Phenylhydrazins alle dasselbe Osazon.

Verbindung **C** reagiert mit Salpetersäure zu einer optisch inaktiven Verbindung **D**.

Um die räumliche Beziehung zwischen D-Glycerinaldehyd und **C** zu ermitteln, wird nach Kiliani-Fischer vorgegangen. Die bei diesem Aufbau als Zwischenprodukt entstehende Aldotetrose ergibt bei der Oxidation mit Salpetersäure keine meso-Verbindung.

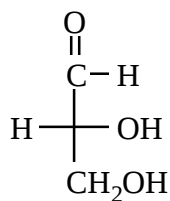
Wenn **A** mit Salpetersäure behandelt wird, so erhält man eine optisch aktive Aldarsäure (Dicarbonsäure).

Sowohl **A** als auch **B** reagieren mit 5 mol HIO_4 ; 1 mol **A** ergibt dabei 5 mol Ameisensäure und 1 mol Formaldehyd; 1 mol **B** ergibt 3 mol Ameisensäure, 2 mol Formaldehyd und 1 mol Kohlenstoffdioxid.

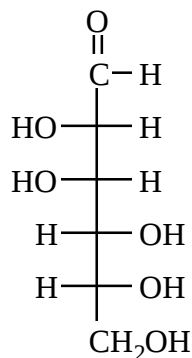
Sowohl **A** als auch **B** entstehen aus derselben Aldotetrose. Diese Aldotetrose ist diastereomer zu jener, aus der **C** entsteht.

Methylierung von **X** mit anschließender Hydrolyse ergibt 3,4-Tri-O-methyl-D-hexose (**E**) (entstanden aus **A**), 1,3,4,6-Tetra-O-methyl-D-hexose (**F**) (entstanden aus **B**), und 2,3,4,6-Tetra-O-methyl-D-hexose (**G**) (entstanden aus **C**).

- Zeichnen Sie die Fischer-Formeln von **A**, **B**, **C** und **D**.
- Vervollständigen Sie auf dem Antwortblatt die zutreffenden Haworth-Projektionsformeln, um die Ringgröße und Stereochemie von **E**, **F** und **G** zu zeigen. Dabei wird jede Anomerform als Antwort akzeptiert.
- Unterstreichen Sie auf dem Antwortblatt die korrekte Reihenfolge der drei Monosaccharide im Trisaccharid **X**.

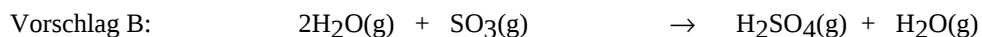


D-Glycerinaldehyd

Verbindung **1**

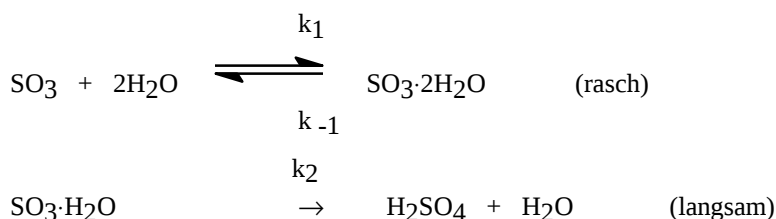
Aufgabe 2

Professor Molina vom Massachusetts Institute of Technology erhielt 1995 den Nobelpreis für Chemie für seine Arbeit über Atmosphärenchemie. Er untersuchte u.a. die Reaktion, die zur Entstehung von H_2SO_4 in der Atmosphäre führt. Er schlug zwei mögliche Reaktionen vor:



- i) Welche Reaktionsordnungen würden Sie bei der Anwendung der einfachen Stoßtheorie für Vorschlag A bzw. Vorschlag B erwarten?

Vorschlag B könnte nach dem folgenden Zweistufenprozeß ablaufen:



($\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist ein durch Wasserstoffbrücken stabilisierter Komplex. Es gilt $k_2 \ll k_1$ und k_{-1})

- ii) Leiten Sie das entsprechende Geschwindigkeitsgesetz und daraus die Reaktionsordnung des Zweistufenmechanismus für Vorschlag B her. Benutzen Sie dabei das Prinzip des stationären Zustands (steady state principle).

Neuere quantenchemische Untersuchungen haben gezeigt, daß die Aktivierungsenergien für die Bruttovorgänge (Gesamtprozeß) A und B die folgenden Werte haben:

$$E_A = +80 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ für Vorschlag A}$$

$$E_B = -20 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ für Vorschlag B}$$

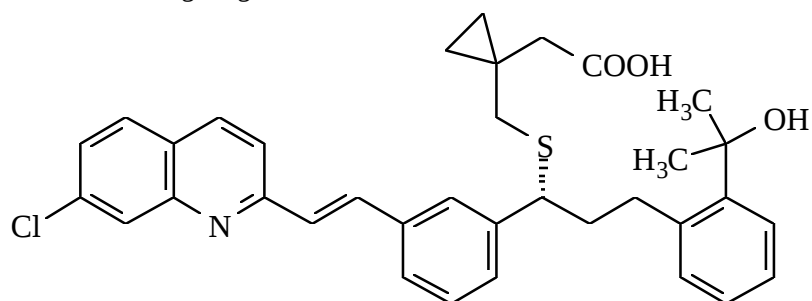
- iii) Geben Sie den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten und der Temperatur (Arrheniusgleichung) für jeden der beiden Vorschläge an und sagen Sie die jeweilige Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten voraus.

Die Bildung von H_2SO_4 ist in der oberen Atmosphäre ($T = 175 \text{ K}$) schneller als an der Erdoberfläche ($T = 300 \text{ K}$).

- iv) Welche der vorgeschlagenen Reaktionen muß in der oberen Atmosphäre überwiegen? Nehmen Sie dabei die Aktivierungsenergien aus iii) und Ihr Verständnis der Arrheniusgleichung als Basis.

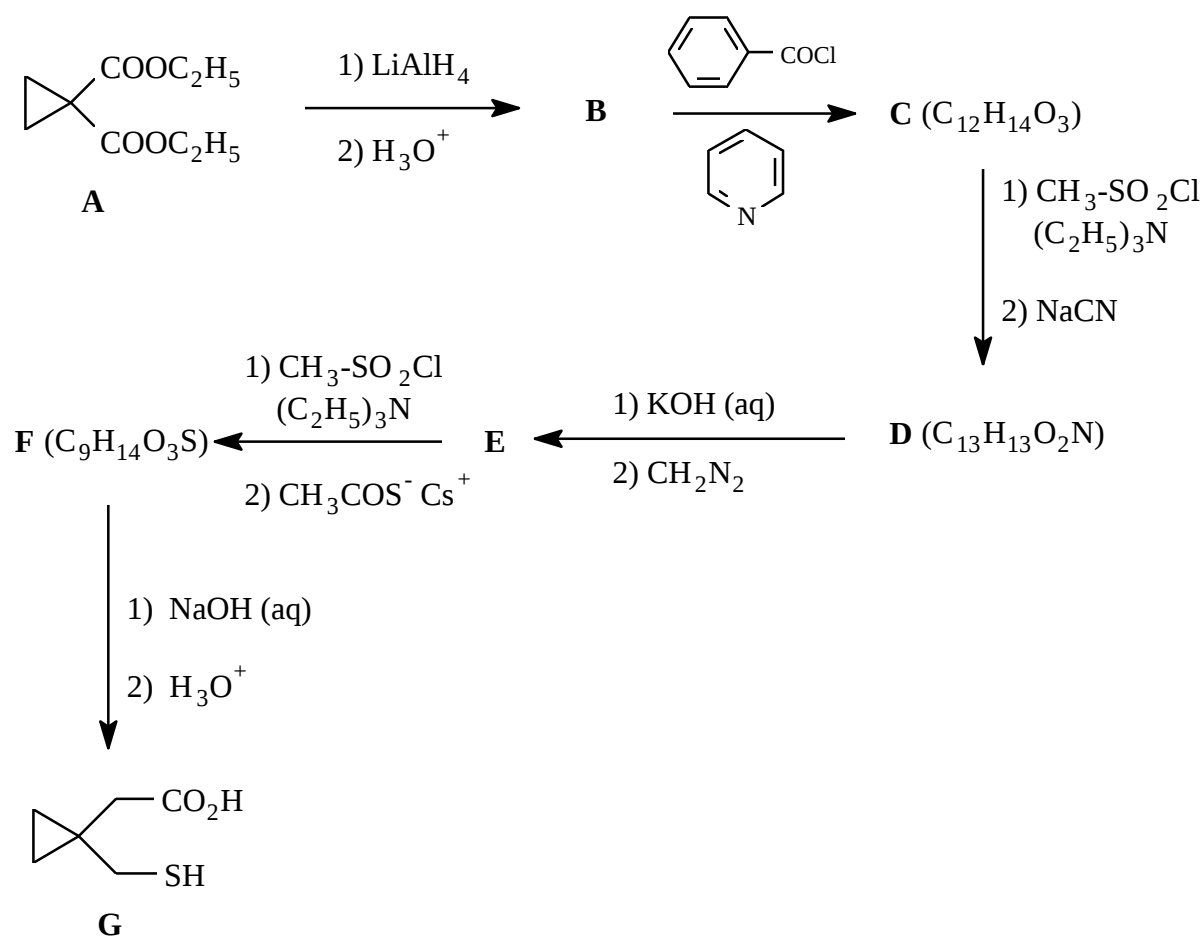
Aufgabe 3

Chemiker der Firma Merck Frosst Canada entwickelten ein vielversprechendes Mittel gegen Asthma. Die Struktur von MK-0476 wird unten gezeigt.



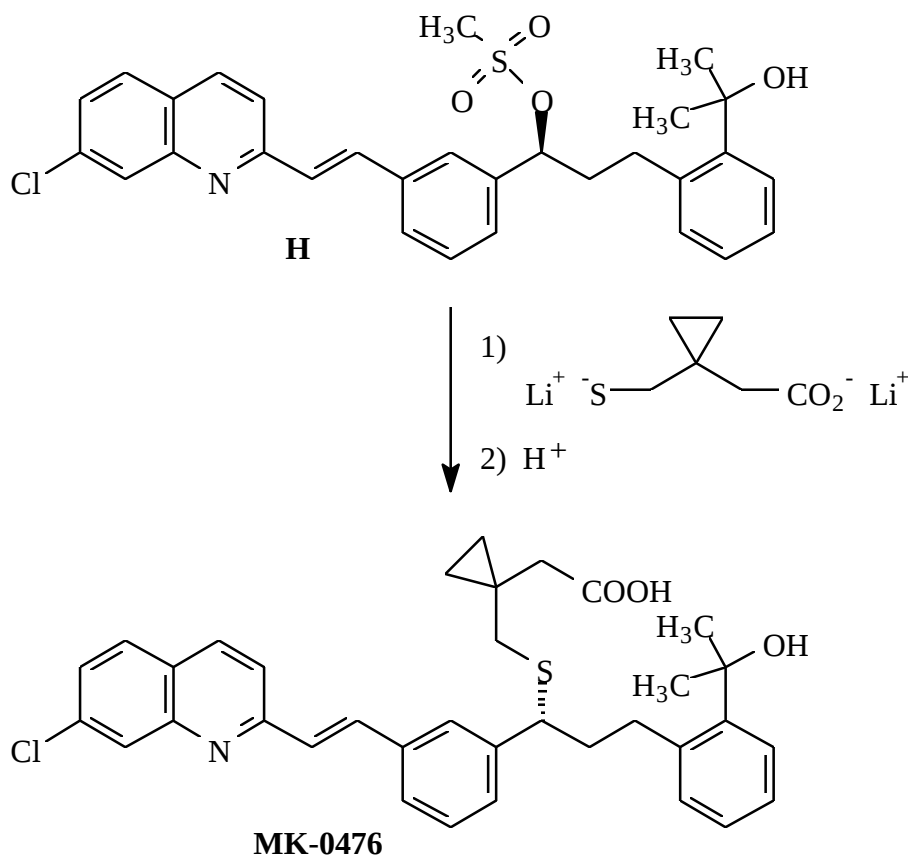
MK-0476

Sie entwickelten dabei eine einfache Synthese für den "Thiolat-Teil" von MK-0476, wobei von einem Diethylester **A** ausgegangen wird. Nachfolgendes Schema zeigt die Synthese:



i) Geben Sie die Strukturformeln der Zwischenprodukte **B - F** an:

In einem der letzten Schritte der Synthese von MK-0476, wird das Dilithiumsalz der obigen Thiol­säure (G) mit der Seitenkette des Molekülrestes gekoppelt.



- ii) Geben Sie den Reaktionsmechanismus der Kupplungsreaktion an, wobei sie die Stereochemie obiger Reaktion beachten.
- iii) Sowohl die Konzentration des Thiolatsalzes als auch die des Substrates H sollen gleichzeitig verdreifacht werden. Um welchen Faktor ändert sich dadurch im obigen Reaktionsmechanismus die Geschwindigkeit der Reaktion?
- iv) Für die Aufklärung dieser nukleophilen Reaktion wurden Modellstudien mit Bromethan als Substrat gemacht. Zeichnen Sie die Struktur des jeweiligen Hauptproduktes der Reaktion von 1 mol Bromethan mit
 - a) G plus einem Überschuß an Base;
 - b) G plus einem Mol an Base.
- v) Eine Komplikation der Kopplung kann sich durch die oxidative Dimerisierung von G ergeben. Zeichnen Sie die Lewis-Struktur dieses Nebenproduktes (inkl. aller freien Elektronenpaare).

Aufgabe 4

(Millimeterpapier (Graph paper) wird für diese Aufgabe bereitgestellt.)

HIn ist ein Indikator und stellt eine schwache Säure dar:



auch geschrieben als

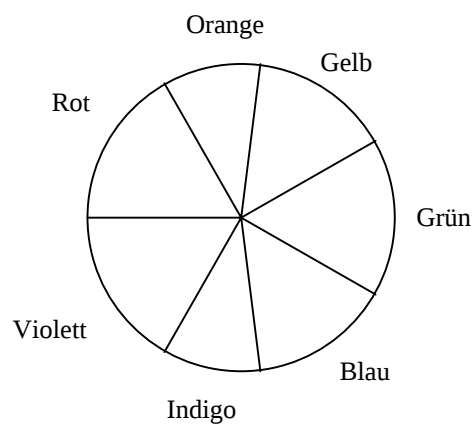


Bei normalen Temperaturen beträgt die Säurekonstante für diesen Indikator $K_a = 2,93 \cdot 10^{-4}$.

Die Extinktions(= Absorptions)daten (1,00 cm Zelle) für $5,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (mol dm^{-3}) Lösungen dieses Indikators in stark sauren und in stark basischen Lösungen sind in der folgenden Tabelle gegeben:

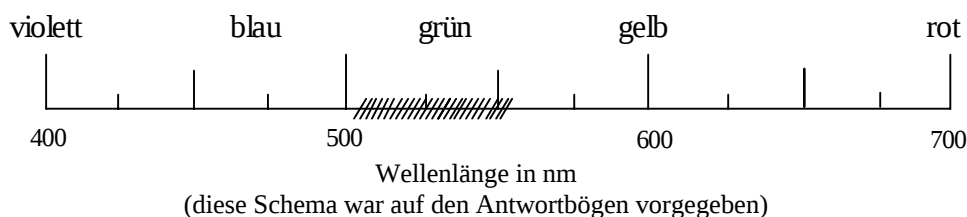
Extinktionsdaten (A)

λ in nm	pH = 1,00	pH = 13,00
400	0,401	0,067
470	0,447	0,050
485	0,453	0,052
490	0,452	0,054
505	0,443	0,073
535	0,390	0,170
555	0,342	0,342
570	0,303	0,515
585	0,263	0,648
615	0,195	0,816
625	0,176	0,823
635	0,170	0,816
650	0,137	0,763
680	0,097	0,588



- i) Geben Sie die beobachtete Farbe des Indikators a) in der sauren und b) in der alkalischen Form an. Schraffieren Sie dazu einen "50 nm-Balken" in einem Bereich der Wellenlängenskala, der der Farbe des Indikators beim jeweiligen pH-Wert entspricht.

Wenn zum Beispiel die Farbe grün ist, würde Ihre Antwort folgendermaßen aussehen:



- ii) Ein Filter ist zwischen Lichtquelle und Probe angebracht. Welcher Farbfilter ist am besten geeignet für die photometrische Messung des Indikators in einer stark sauren Lösung?
- iii) Welcher Wellenlängenbereich ist am besten geeignet für die photometrische Messung des Indikators im stark basischen Bereich?
- iv) Bestimmen Sie die Extinktion einer $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (mol dm^{-3}) Lösung des Indikators in der alkalischen Form, gemessen bei 545 nm in einer 2,50 cm Zelle.

Es wurden Lösungen des Indikators im stark Sauren (HCl, pH = 1) und im stark Basischen (NaOH, pH = 13) hergestellt. Es konnte ein streng linearer Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration in beiden Medien bei 490 nm bzw. 625 nm festgestellt werden.

Die Werte der molaren Extinktionskoeffizienten bei den beiden Wellenlängen sind:

	ϵ_{490}	ϵ_{625}
	$\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
HIn (HCl)	$9,04 \cdot 10^2$	$3,52 \cdot 10^2$
In ⁻ (NaOH)	$1,08 \cdot 10^2$	$1,65 \cdot 10^3$

- v) Berechnen Sie die Extinktion (1,00 cm Zelle) bei beiden Wellenlängen in einer wäßrigen $1,80 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (mol dm^{-3}) Lösung des Indikators HIn.

Aufgabe 5

Eisen schmilzt bei 1811 K. Zwischen Raumtemperatur und Schmelzpunkt existiert metallisches Eisen in verschiedenen allotropen oder kristallinen Formen. Von Raumtemperatur bis 1185 K kristallisiert sogenanntes α -Eisen im kubisch-raumzentrierten Gitter (bcc). Von 1185 K bis 1667 K kristallisiert sogenanntes γ -Eisen im kubisch-flächenzentrierten Gitter (fcc). Von 1667 K bis zum Schmelzpunkt kristallisiert es als δ -Eisen wiederum im bcc-Gitter.

- i) Die Dichte reinen Eisens beträgt $7,874 \text{ g cm}^{-3}$ bei 293 K.
- Berechnen Sie den Atomradius von Fe (ausgedrückt in cm).
 - Berechnen* Sie die Dichte von Fe bei 1250 K (ausgedrückt in g cm^{-3}).

*Anmerkung: Die minimalen Veränderungen durch die thermische Ausdehnung des Metalls sind vernachlässigbar.

Stahl ist eine Legierung von Eisen und Kohlenstoff. Dabei werden einige Lücken des Fe-Gitters durch die kleinen C-Atome besetzt. Der C-Gehalt liegt im Bereich von 0,1 bis 4,0 %. Im Roheisen ist der Schmelzpunkt des Fe durch 4,3 Massenprozent Kohlenstoff erniedrigt. Wenn Roheisen zu schnell abgekühlt wird, bleiben die C-Atome in der α -Eisen-Phase verteilt. Dieser Feststoff wird Martensit genannt, und ist extrem hart und spröde. Obwohl das Gitter leicht gestört ist, ist die Kristallstruktur dieselbe wie in α -Eisen (bcc).

- ii) Nehmen Sie an, dass die C-Atome im Fe-Gitter gleichmäßig verteilt sind.
- Berechnen Sie den C-Gehalt pro Elementarzelle von α -Eisen in Martensit, der 4,3 Massenprozent C enthält.
 - Berechnen Sie auch die Dichte (ausgedrückt in g cm^{-3}).

Molare Masse und Konstanten

$$M_{\text{Fe}} = 55,847 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_{\text{C}} = 12,011 \text{ g mol}^{-1}$$

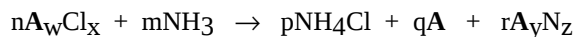
$$N_{\text{A}} = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Aufgabe 6

a) Ein großer Teil der Weltvorräte von Platingruppenmetallen wird aus den Rückständen der elektrolytischen Kupfer- und Nickelraffination gewonnen. Ein Schema für die Gewinnung von Platin und Palladium wird auf der folgenden Seite gezeigt.

- i) Zeichnen Sie die Strukturen der PtCl_6^{2-} und PdCl_4^{2-} Anionen, sodaß deren räumlicher Aufbau klar erkennbar ist.
- ii) Zeichnen Sie ebenso alle möglichen stereoisomeren Strukturen des monomeren $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Schreiben Sie die stereochemische Bezeichnung der Strukturen dazu.
- iii) Welche Rolle spielt FeSO_4 im zweiten Schritt des Schemas? Schreiben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung für die Reaktion von FeSO_4 in diesem Schritt auf.
- iv) Geben Sie eine abgestimmte Gleichung für die Verbrennung von $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ in Luft an, bei der Pd-Metall entsteht. Wer wird in dieser Reaktion oxidiert, wer reduziert?

b) Die Reaktion eines Hauptgruppenchlorids (24,71 g) mit Ammoniak (10,90 g) ergibt eine Mischung, die aus NH_4Cl (25,68 g), einem festen Element A (2,57 g) und einem gelben kristallinen Nitrid dieses Elementes (7,37 g) besteht. Reaktionsgleichung:



(wobei n, m, p, q, r, w, x, y und z zu bestimmende Koeffizienten sind)

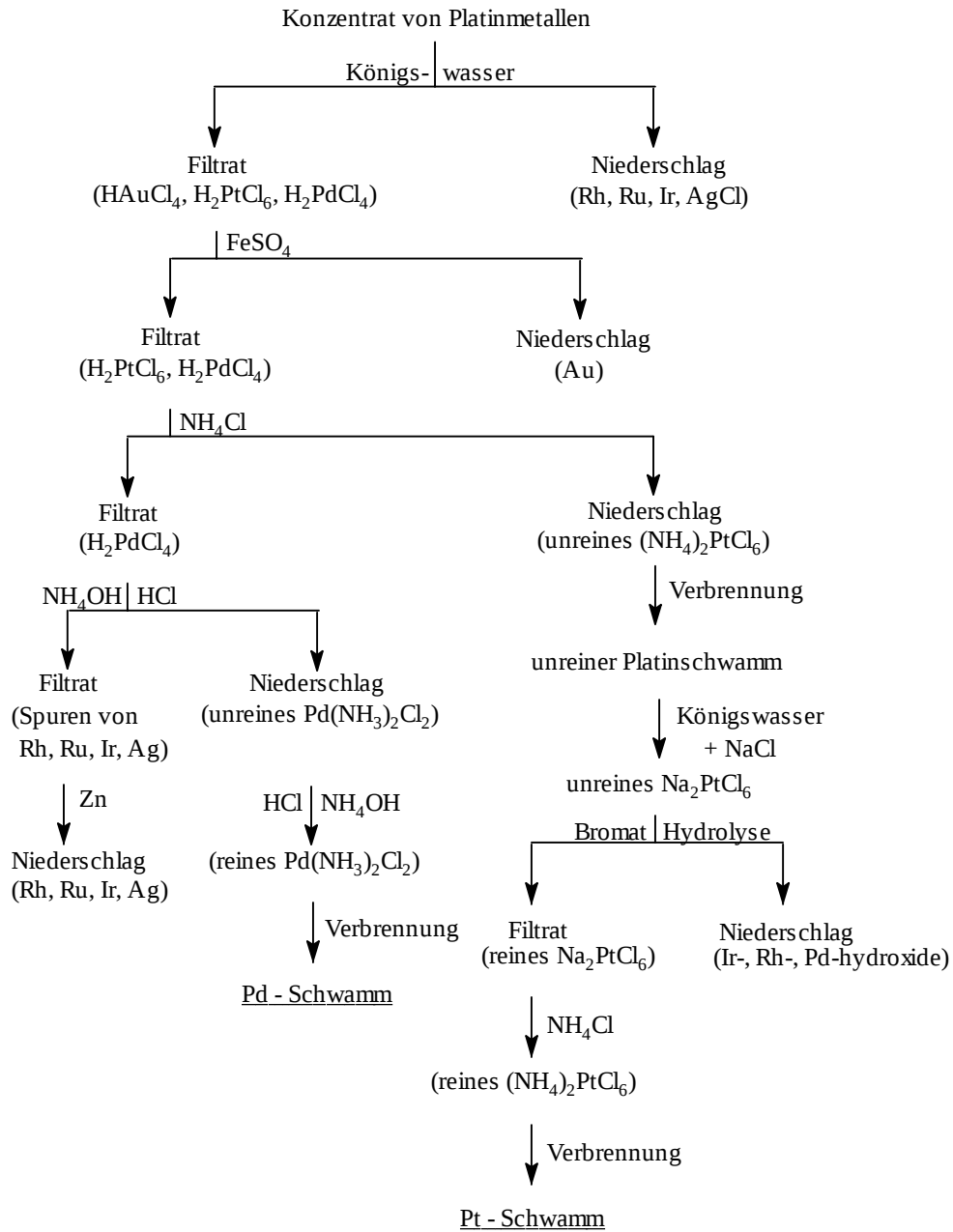
Eine Probe des Nitrids explodiert heftig, wenn man mit einem Hammer daraufschlägt. Es unterliegt jedoch einer kontrollierten Polymerisation beim Erhitzen und ergibt dabei einen bronzefarbenen, faserartigen Festkörper, der metallische Leitfähigkeit zeigt.

Das Element A polymerisiert auch beim Erhitzen und ergibt ein hochmolekulares fadenförmiges Polymerisat.

Molmassen: $M_{\text{Cl}} = 35,453 \text{ g mol}^{-1}$ $M_{\text{N}} = 14,007 \text{ g mol}^{-1}$ $M_{\text{H}} = 1,008 \text{ g mol}^{-1}$

- i) Identifizieren Sie Element A.
- ii) Geben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung für die Reaktion des Chlorids mit Ammoniak an.
- iii) Schreiben Sie abgestimmte Redoxhalbgleichungen dieser Reaktion auf. Nehmen Sie dabei die üblich auftretenden Oxidationsstufen an.

Methode zur Reinigung von Platin und Palladium



Aufgabe 7

a) Ein Mol Chlor Cl_2 (g), in dieser Aufgabe als ideales Gas angesehen, liegt zunächst bei 300 K und $1,01325 \cdot 10^7$ Pa vor. Es wird dann gegen einen konstanten externen Druck von $1,01325 \cdot 10^5$ Pa bis zu einem Enddruck von $1,01325 \cdot 10^5$ Pa expandiert. Infolge dieser Expansion kühlt sich das Gas auf eine Temperatur von 239 K (= Siedepunkt von Chlor bei diesem Druck) ab, wobei 0,1 mol Cl_2 kondensieren.

Die Verdampfungsenthalpie von Cl_2 (l) beträgt unter diesen Bedingungen $20,42 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Die molare Wärmekapazität von Cl_2 (g) bei konstantem Volumen beträgt

$$C_V = 28,66 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

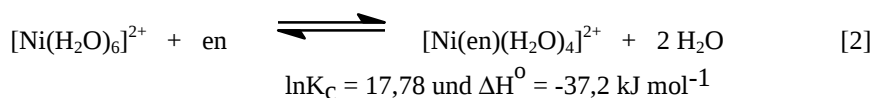
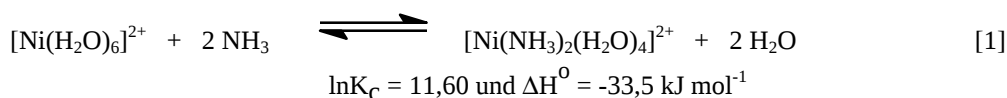
Die Dichte von Cl_2 (l) bei diesen Bedingungen beträgt $1,56 \text{ g cm}^{-3}$.

Nehmen Sie an, dass die molare Wärmekapazität von Cl_2 (g) bei konstantem Druck $C_P = C_V + R$ beträgt ($R = 8,314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

i) Geben Sie eine komplette MO-Beschreibung von Cl_2 entweder durch Zeichnung des MO-Schemas oder durch Angabe der Elektronenkonfiguration des Moleküls. Geben Sie die Bindungsordnung von Cl_2 an und stellen Sie fest, ob es diamagnetisch, ferromagnetisch oder paramagnetisch ist.

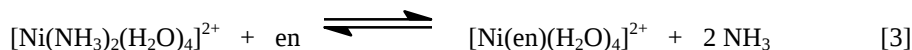
ii) Berechnen Sie für die oben angeführten Zustandsänderungen die Änderung der inneren Energie (ΔE) und die Änderung der Entropie (ΔS_{sys}) des Systems.

b) Für die nachfolgenden Reaktionen in verdünnter wässriger Lösung bei 298 K gilt:



Anmerkung: en ist ethylenediamin, ein neutraler zweizähniger Ligand.

Berechnen Sie ΔG^0 , ΔS^0 und K_C bei 298 K für Reaktion [3] in verdünnter wässriger Lösung:



Aufgabe 8

Aus H_2SO_4 , CuSO_4 und destilliertem Wasser werden $100,0 \text{ cm}^3$ Elektrolytlösung hergestellt. Die Konzentrationen von H^+ und Cu^{2+} im Elektrolyten betragen $c_{\text{H}^+} = 1,000 \text{ M}$ (mol dm^{-3}) und $c_{\text{Cu}^{2+}} = 1,000 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (mol dm^{-3}). Zwei würfelförmige Platinelektroden werden in diesen Elektrolyten getaucht. Beide Elektroden sind Einkristalle. Nur eine Fläche (100) jedes Würfels ist mit dem Elektrolyten in Kontakt, die anderen fünf Flächen werden durch eine Isolierschicht geschützt. Die freie Fläche jeder der beiden Elektroden hat eine Größe $1,000 \text{ cm}^2$. Während der Elektrolyse fließt zwischen der Kathode und der Anode eine Gesamtladungsmenge von $2,0000 \text{ C}$. An der Kathode finden gleichzeitig zwei Prozesse statt: die Abscheidung einer epitaxialen (layer-by-layer) Cu-Schicht und H_2 -Entwicklung. An der Anode entsteht O_2 -Gas. Das H_2 -Gas wird in einem Gefäß unter den folgenden Bedingungen aufgefangen (betrachten Sie alle Gase als ideal):

$$T = 273,15 \text{ K und } p_{\text{H}_2} = 1,01325 \cdot 10^4 \text{ Pa; Volumen } (\text{H}_2) = 2,0000 \text{ cm}^3$$

- i) Schreiben Sie abgestimmte Reaktionsgleichungen für die Elektrodenprozesse.
- ii) Berechnen Sie die Stoffmenge H_2 -Gas, das an der Kathode entsteht und die Stoffmenge Cu, die sich auf der Elektrode abscheidet.
- iii) Berechnen Sie die Anzahl der Cu-Atomlagen (monolayers), die auf der Pt (100)-Kathodenfläche abgeschieden werden.

Die Gitterkonstante von Pt beträgt $a_{\text{Pt}} = 3,9236 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$.

Sowohl Pt als auch Cu kristallisieren beide kubisch flächenzentriert.

Molmassen und Konstanten

$$M_{\text{H}} = 1,00795 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_{\text{Cu}} = 63,546 \text{ g mol}^{-1}$$

$$e = 1,60218 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$F = 96485,3 \text{ C mol}^{-1}$$

$$R = 8,314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,0820584 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$V_{\text{m}} = 22,4141 \text{ dm}^3$$

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad N_{\text{A}} = 6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

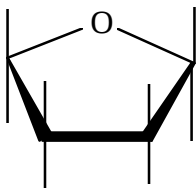
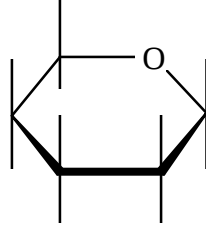
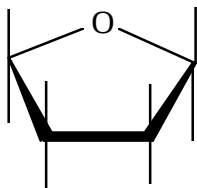
Die Lösungen der theoretischen Klausur

Lösung Aufgabe 1

i)

$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ A	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ B	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ C	$ \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} $ D
--	--	--	--

ii)

$ \begin{array}{c} \text{HOH}_2\text{C} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{O} - \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{CO} - \text{C} - \text{OCH}_3 \\ \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{OCH}_3 \end{array} $ oder  E	 oder $ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{COH}_2\text{C} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{O} - \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{CO} - \text{C} - \text{OCH}_3 \\ \quad \\ \text{OCH}_3 - \text{C} - \text{H} \end{array} $ F	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{COH}_2\text{C} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{O} - \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{CO} - \text{C} - \text{OCH}_3 \\ \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{OCH}_3 \end{array} $ oder  G
--	--	--

- iii) Beachten Sie:
- A₅** repräsentiert die Furanoseform (5-Ring) des Kohlenhydrates **A**.
 - A₆** repräsentiert die Pyranoseform (6-Ring) des Kohlenhydrates **A**.
 - B₅** repräsentiert die Furanoseform (5-Ring) des Kohlenhydrates **B**.
 - B₆** repräsentiert die Pyranoseform (6-Ring) des Kohlenhydrates **B**.
 - C₅** repräsentiert die Furanoseform (5-Ring) des Kohlenhydrates **C**.
 - C₆** repräsentiert die Pyranoseform (6-Ring) des Kohlenhydrates **C**.

A₆-B₆-C₅	B₆-C₆-A₅	<u>C₆-A₆-B₅</u>
A₆-B₅-C₆	B₆-C₅-A₆	C₆-A₅-B₆
A₅-B₆-C₆	B₅-C₆-A₆	C₅-A₆-B₆

Lösung Aufgabe 2

- i) Vorschlag A: **2.Ordnung** Vorschlag B: **3.Ordnung**

- ii) Nach dem Prinzip des stationären Zustands (steady state) gilt:

$$\frac{d[\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k_1[\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]^2 - k_{-1}[\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] - k_2[\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 0$$

$$\Rightarrow k_{-1}[\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] + k_2[\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = k_1[\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]^2$$

$$\text{und } [\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = \frac{k_1[\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]^2}{k_{-1} + k_2} \quad (1)$$

Es ist $\frac{d[\text{H}_2\text{SO}_4]}{dt} = k_2[\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ und durch Einsetzen von (1) erhält man

$$\frac{d[\text{H}_2\text{SO}_4]}{dt} = k_2[\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = \frac{k_1 k_2 [\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]^2}{k_{-1} + k_2}$$

Damit ist das Geschwindigkeitsgesetz zur Bildung von H_2SO_4 von **3.Ordnung**

(Da $k_2 \ll k_{-1}$ könnte man den Nenner des obigen Terms zu k_{-1} vereinfachen, die Ordnung ändert sich dadurch nicht)

iii) Für Vorschlag A: Arrheniusgleichung: $k = A e^{-E_A/RT} = A e^{-80000/RT}$

Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion A

- ☒ steigt mit steigender Temperatur
- ☐ fällt mit steigender Temperatur
- ☐ ist von der Temperatur unabhängig

Für Vorschlag B: Arrheniusgleichung: $k = A e^{-E_A/RT} = A e^{+20000/RT}$

Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion A

- ☐ steigt mit steigender Temperatur
- ☒ fällt mit steigender Temperatur
- ☐ ist von der Temperatur unabhängig

iv) Der in der oberen Atmosphäre überwiegende Mechanismus muß sein

☐ Vorschlag A auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

☐ Vorschlag B, da $k_2 \ll k_1$ und k_{-1}

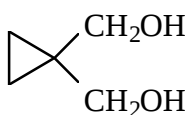
☐ Vorschlag A, da die Wahrscheinlichkeit für die in Vorschlag B nötigen Kollisionen zu klein ist

☒ Vorschlag B auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

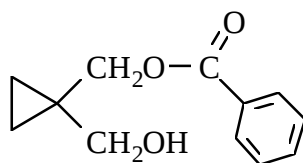
(Die Aufgabenteile iii) und iv) waren auf den Antwortbögen als Mehrfachwahlaufgaben angelegt)

Lösung Aufgabe 3

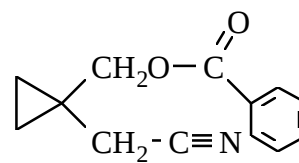
i)



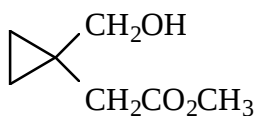
B



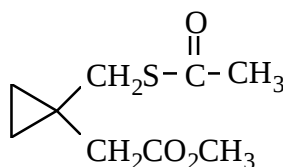
C



D



E



F

ii) S_N2 - Mechanismus

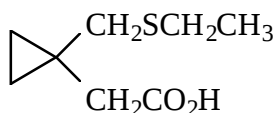
IChO: Lösungen der theoretischen Klausur

- iii) ☐ Die Geschwindigkeit der Reaktion verringert sich um den Faktor ____.
- ☒ Die Geschwindigkeit der Reaktion erhöht sich um den Faktor 9.
- ☐ Die Geschwindigkeit der Reaktion bleibt unverändert.

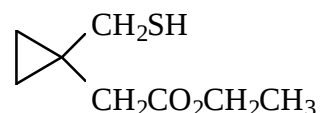
(Abgefaßt als Mehrfachwahlaufgabe, bei der angekreuzt und ergänzt werden sollte.)

iv)

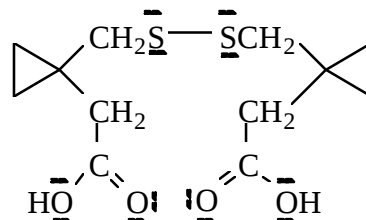
a) Bromoethan und **G** plus 2 molare Äquivalente Base ergibt:



b) Bromoethan und **G** plus 1 molares Äquivalent Base ergibt:

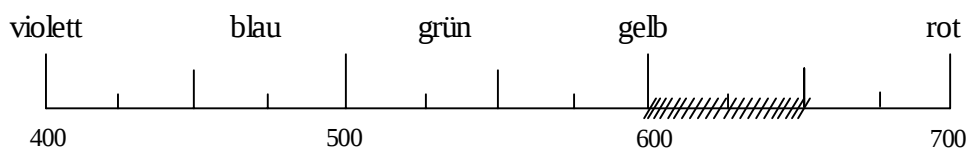


v) Oxidative Dimerisation von **G** ergibt:

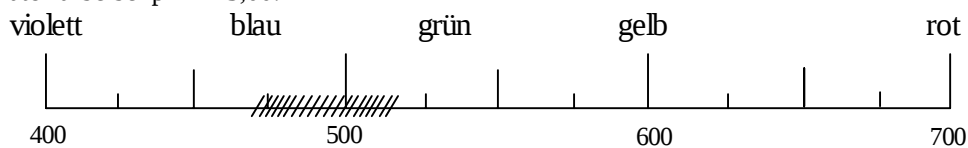


Lösung Aufgabe 4

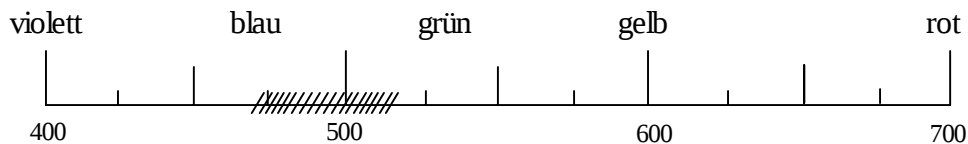
i) a) Indikatorfarbe bei pH = 1,00:



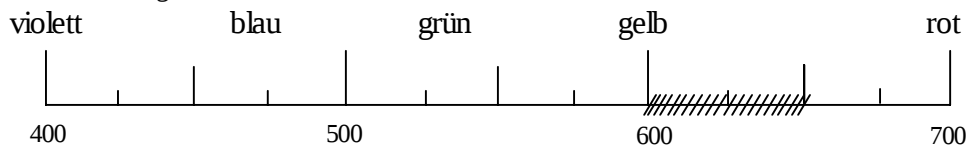
b) Indikatorfarbe bei pH = 13,00:



ii) Geeigneter Farbfilter:



iii) Geeigneter Wellenlängenbereich:



(Die Wellenlängenschemata waren auf den Antwortbögen vorgegeben)

- iv) Aus den Absorptionsdaten ergibt sich durch Mittelwertbildung der Werte bei 535nm und 555nm für 545nm eine Absorption von $A_0 = 0,256$ für die Ausgangsmeßzelle. Die hier geforderte Absorption bezieht sich auf eine Meßzelle mit 2,5-facher Länge und 0,2-facher Konzentration, also gilt nach dem Lambert-Beerschen Gesetz ($A = \varepsilon \cdot l \cdot c$):

$$A = A_0 \cdot 2,5 \cdot 0,2$$

$$A = 0,128$$

- v) a)

Es liegt das Gleichgewicht $\text{HIn} \rightleftharpoons [\text{H}^+] + [\text{In}^-]$ vor

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = [\text{In}^-] \quad (1)$$

$$\text{HIn} + [\text{In}^-] = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad (2)$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (3)$$

Einsetzen von (1) und (2) in (3) ergibt $K_a = \frac{[\text{In}^-]^2}{1,8 \cdot 10^{-3} - [\text{In}^-]} = 2,93 \cdot 10^{-5} \Rightarrow$

$$[\text{In}^-]^2 + 2,93 \cdot 10^{-5}[\text{In}^-] - 5,27 \cdot 10^{-8} = 0$$

$$[\text{In}^-] = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{HIn}] = 1,80 \cdot 10^{-3} \text{ M} - 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Damit errechnet sich die Absorption

$$A_{490} = (9,04 \cdot 10^2 \cdot 1 \cdot 1,58 \cdot 10^{-3}) + (1,08 \cdot 10^2 \cdot 1 \cdot 2,15 \cdot 10^{-4})$$

$$A_{490} = 1,45$$

- b) Eine analoge Rechnung ergibt:

$$A_{625} = (3,52 \cdot 10^2 \cdot 1 \cdot 1,58 \cdot 10^{-3}) + (1,65 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 2,15 \cdot 10^{-4})$$

$$A_{625} = 0,911$$

Lösung Aufgabe 5

- i)

- a) Im kubisch-raumzentrierten Eisengitter liegen 2 Eisenatome pro Elementarzelle vor.

$$1.000 \text{ cm}^3 \text{ Eisen wiegt bei 293 K } 7,874 \text{ g}, \quad 1 \text{ mol Eisen wiegt } 55,847 \text{ g}$$

$$\Rightarrow 0,1410 \text{ mol } (7,874 \text{ g}/55,847 \text{ g mol}^{-1}) \text{ Eisen nehmen ein Volumen von } 1,000 \text{ cm}^3 \text{ ein}$$

$$\text{bzw. } 1 \text{ mol Eisen hat ein Volumen von } 7,093 \text{ cm}^3.$$

Mit $N_A = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ergibt sich für das Volumen V_1 einer Elementarzelle

$$V_1 = (7,093 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}) \cdot (2 \text{ Atoms/Elementarzelle}) / (6,02214 \cdot 10^{23} \text{ Atome/mol})$$

$$V_1 = 2,356 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{Elementarzelle}.$$

Die Kantenlänge der Elementarzelle beträgt $d_1 = \sqrt[3]{V_1}$

$$d_1 = 2,867 \cdot 10^{-1} \text{ cm.}$$

Bei einem kubisch-raumzentrierten Gitter beträgt die Länge der Raumdiagonalen $4 \cdot$

$$\text{Atomradius eines Eisenatoms, } 3 \cdot d_1^2 = (4 \cdot r)^2, \Rightarrow r = \sqrt{3 \cdot d_1^2 / 16}.$$

$$r = 1,241 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

b) Im kubisch-flächenzentrierten Gitter liegen 4 Eisenatome pro Elementarzelle vor.

Hier ist die Länge der Flächendiagonalen = $4 \cdot$ Atomradius eines Eisenatoms,

$$2 \cdot d_2^2 = (4 \cdot r)^2, \text{ mit } d_2 = \text{Kantenlänge der Elementarzelle des kub.-fl. Gitters.}$$

$$d_2 = \sqrt{16 \cdot (1,241 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^2 / 2} \quad d_2 = 3,511 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\text{Volumen } V_2 \text{ der Elementarzelle: } V_2 = d_2^3 = 4,327 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

Für die Masse m der 4 Eisenatome in der Elementarzelle gilt

$$m = (55,847 \text{ g mol}^{-1}) \cdot (4 \text{ Atome/Elementarzelle}) / (6,02214 \cdot 10^{23} \text{ Atome/mol})$$

$$m = 3,709 \cdot 10^{-22} \text{ g/Elementarzelle.}$$

$$\rho_{\text{fcc}} = m/V_2 = (3,709 \cdot 10^{-22} \text{ g}) / (4,327 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3)$$

$$\rho_{\text{fcc}} = 8,572 \text{ g/cm}^3.$$

ii)

a) In 100,0 g Martensit mit 4.3%C sind $(4,3 \text{ g C}) / (12,011 \text{ g mol}^{-1}) = 0,36 \text{ mol C}$ und $(95,7 \text{ g Fe}) / (55,847 \text{ g mol}^{-1}) = 1,71 \text{ mol Fe}$ enthalten.

$$\Rightarrow \text{Es liegen } 0,36/1,71 = 0,21 \text{ Kohlenstoffatome/1 Eisenatom.}$$

Da in dieser Elementarzelle 2 Eisenatome vorliegen, ergibt sich, daß

0,42 Kohlenstoffatome/Elementarzelle vorliegen.

b) Masse einer Elementarzelle = $2 \cdot$ Masse eines Fe-Atoms + $0,42 \cdot$ Masse eines C-Atoms,

$$m = 2 \cdot 55,847 \text{ g} / 6,02214 \cdot 10^{23} + 0,42 \cdot 12,011 \text{ g} / 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$m = 1,938 \cdot 10^{-22} \text{ g}.$$

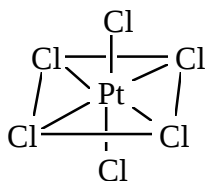
Jede Elementarzelle hat ein Volumen von $V_1 = 2,356 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ [siehe i) Teil a)].

Damit ergibt sich für die gesuchte Dichte $\rho = (1,938 \cdot 10^{-22} \text{ g}) / (2,356 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3)$

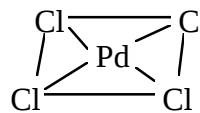
$$\rho = 8,228 \text{ gcm}^{-3}.$$

Lösung Aufgabe 6

a) i)



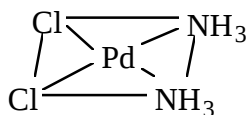
(oktaedrisch)



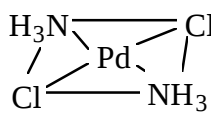
(quadratische planar)



ii) Strukturen des monomeren $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ (und stereochemische Angaben)

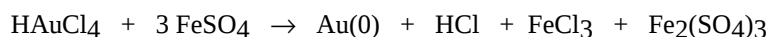


cis



trans

iii) FeSO_4 ist Reduktionsmittel



iv) $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Pd}(0) + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl}$

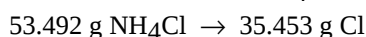
Ammoniak (oder N^3) wird oxidiert,

Sauerstoff (O_2) und Palladium(II) werden reduziert

b) i) Element **A** ist **Schwefel**

(In der kanadischen Lösung wird der folgende Weg zur Erkennung von Schwefel angegeben:

All Cl is located in the NH_4Cl , and thus the weight of Cl is found by:



$$? = 25.68 \times 35.453 / 53.492 = 17.02 \text{ g Cl}$$

Total amount of **A** in the reaction is $24.71 \text{ g Cl} - 17.02 \text{ g Cl} = 7.69 \text{ g A}$

There is 2.57 g free **A** and $(7.69 - 2.57) = 5.12 \text{ g A}$ in the nitride.

The amount of N bound in nitride is therefore

$$7.37 \text{ g nitride} - 5.12 \text{ g A bound in nitride} = 2.25 \text{ g N bound in nitride}$$

The amount of ammonium ion bound in NH_4Cl is $25.68 - 17.02 = 8.66 \text{ g}$, therefore the amount of nitrogen present is 6.74 g .

The rule of multiple proportions is applied:

PROPORTIONS OF 1:1

IChO: Lösungen der theoretischen Klausur

Chloride:

7.69 g A binds $\rightarrow$ 17.02 g Cl
 ? g A binds $\rightarrow$ 35.45 g Cl
 $? = 35.453 \times 7.69/17.02 = 16.02$ g

A could be oxygen, but it is a main group element and it is a gas and thus it can be excluded

Nitride

5.12 g A binds $\rightarrow$ 2.25 g N
 ? g A binds $\rightarrow$ 14.007 g N
 $? = 14.007 \times 5.12/2.25 = 31.87^*$ g

A could be sulfur, fits the physical description and $M_S=32.064$

(*Phosphorus, $M_P = 30.97$, is also possible, but the highest degree of "polymerization" known is 4, in the P_4 molecule and thus P must also be excluded)

PROPORTIONS OF 1:2

Chloride:

7.69 g A binds $\rightarrow$ 17.02 g Cl
 ? g A binds $\rightarrow 2 \times 35.453$ g Cl
 $? = 2 \times 35.453 \times 7.69/17.02 = 32.03$ g Again A could be sulfur

Nitride

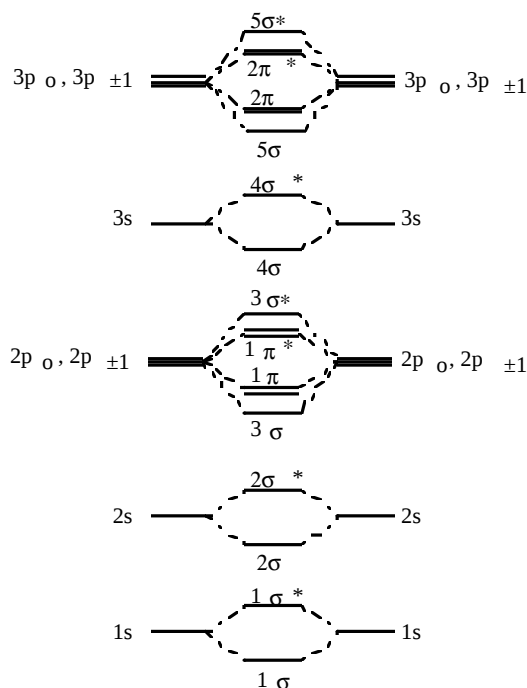
5.12 g A binds $\rightarrow$ 2.25 g N
 ? g A binds $\rightarrow 2 \times 14.007$ g N
 $? = 2 \times 14.007 \times 5.12/2.25 = 63.75$ g
 A could be Cu but it is a Group B element and thus can be excluded)

ii) $3\text{SCl}_2 + 8\text{NH}_3 \rightarrow 6\text{NH}_4\text{Cl} + \text{S} + \text{S}_2\text{N}_2$
 (Andere Möglichkeiten für die SN-Spezies sind möglich)

iii) Redoxprozeß: $2\text{S}^{2+} - 2e \rightarrow 2\text{S}^{3+}$
 $\text{S}^{2+} + 2e \rightarrow \text{S}^0$

Lösung Aufgabe 7

a) i) Die Elektronenkonfiguration in einem Cl-Atom ist $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$. Das sind 9 Atomorbitale (AO), auf die 17 Elektronen verteilt sind.
 Beschreibung der Molekülorbitale (MO) von Cl_2 :
 Bei der Bildung von Cl_2 verteilen sich $2 \times 17 = 34$ Elektronen auf die 18 MOs.



$$1\sigma^2 1\sigma^{*2} 2\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 1\pi^{*4} 3\sigma^{*2} 4\sigma^2 4\sigma^{*2} 5\sigma^2 2\pi^4 2\pi^{*4}$$

$$\text{oder (KK)(LL)}(\sigma 3s)^2(\sigma^* 3s)^2(\pi 3p)^4(\sigma 3p)^2(\pi^* 3p)^4$$

$$\text{oder } 1(\sigma s^2)(\sigma s^{*2})2(\sigma s^2)(\sigma s^{*2})(\sigma p_x^2)(\sigma p_x^{*2})(\pi p_y^2)(\pi p_y^{*2})(\pi p_z^2)(\pi p_z^{*2})$$

$$3(\sigma s^2)(\sigma s^{*2})(\pi p_x^2)(\pi p_x^{*2})(\pi p_y^2)(\pi p_y^{*2})(\sigma p_z^2)(\sigma p_z^{*0})$$

$$\text{oder (KK)(LL)}3(\sigma s^2)(\sigma s^{*2})(\pi p_x^2)(\pi p_x^{*2})(\pi p_y^2)(\pi p_y^{*2})(\sigma p_z^2)(\sigma p_z^{*0})$$

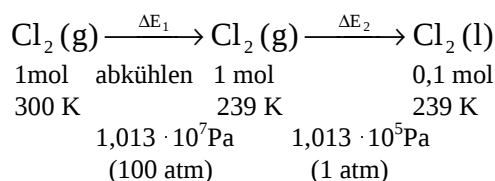
Dabei wird angenommen, daß die Bindung entlang der z-Achse erfolgt, äquivalente Angaben für die x- bzw. y-Achse werden auch richtig gewertet.

Die Bindungsordnung errechnet sich nach $(n-n^*)/2 \Rightarrow (2-2)/2$ für (KK) + $(8-8)/2$ für (LL) + $(2-2)/2$ für 3s + $(2-2)/2$ für 3p_x + $(2-2)/2$ für 3p_y + $(2-0)/2$ für 3p_z = 0+0+0+0+0+1 = 1

Die Bindungsordnung von Cl₂ ist 1.

Das Cl₂ -Molekül ist diamagnetisch .

a) ii) Beteiligte Prozesse:



Volumen des kondensierenden Gases $V_g = nRT/p = (0,1)(0,0820584)(239)/1 = 1,96 \text{ L}$

$$\text{Prozeß 1: } \Delta E_1 = \int nC_v dT = (1)(28,66)(239 - 300) = -1748,3 \text{ J}$$

Für Prozeß 2 werden die Daten aus Bequemlichkeit in Atmosphären geändert:

$$\text{Volumen des flüssigen Cl}_2 \quad V_l = (0,1)(2 \times 35,454)/1,56 = 4,54 \text{ mL}$$

Es ist

$$\Delta E_2 = \Delta H_2 - \int P_{\text{ext}} dV(\text{phase change}) = \Delta H_2 - P_{\text{ext}}(V_l - V_g), \text{ dabei kann } V_l \text{ vernachlässigt werden.}$$

$$\begin{aligned} \Delta E_2 &= (0,1)(-\Delta H_{\text{vap}}) + P_{\text{ext}}V_g \\ &= (0,1)(-20420) \text{ J} + 1,01325 \cdot 10^5 \cdot 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ J} \\ &= -2042,0 \text{ J} + 198,5 \text{ J} \\ &= -1843,5 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 = -1748,3 + (-1843,5) = -3591,8 \text{ J} \quad \Delta E = -3591,8 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 \text{ und } \bar{C}_p = \bar{C}_v + R = 28,66 + 8,314 = 36,97 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} = 1,0(36,97) \ln \frac{239}{300} - 8,314 \ln \frac{1}{100} \\ &= -8,40 + 38,29 = 29,89 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_2}{T} = \frac{(0,1)(-20420)}{239} = -8,54 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = 29,89 - 8,54 = 21,35 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = 21,35 \text{ JK}^{-1}.$$

b) Reaktion 3 = Reaktion 2 - Reaktion 1

$$\Rightarrow \Delta S_3 = \Delta S_2 - \Delta S_1 \text{ and } \Delta G_3 = \Delta G_2 - \Delta G_1$$

$$\Delta G_1^0 = -RT \ln K_{c1} = -8,314(298)(11,60) = -28740 \text{ J mol}^{-1} = -28,74 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_1^0 = -33,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_1^0 = (\Delta H_1^0 - \Delta G_1^0)/T$$

$$= (-33,5) - (-28,74)/298 = -0,0161 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -16,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Analog:

$$\Delta G_2^0 = -44,05 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_2^0 = -37,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_2^0 = -22,98 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_3^0 = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0 = -3,7 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_3^0 = \Delta S_2^0 - \Delta S_1^0 = 39,08 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta G_3^0 = \Delta H_3^0 - T \Delta S_3^0 = -15,35 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Da } \Delta G_3^0 = -RT \ln K_{c3} \text{ ist, folgt } K_{c3} = e^{\frac{15,35}{RT}} = 4,90 \times 10^2$$

Lösung Aufgabe 8

i) Reaktion an der Anode: $2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{ H}^+ + \text{O}_2 + 4 \text{ e}$

Reaktionen an der Kathode: $2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e} \rightarrow \text{H}_2$

$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e} \rightarrow \text{Cu}$

ii) Es gilt

$$p \cdot V_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} \cdot R \cdot T$$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{10132,5 \cdot 2,0000 \cdot 10^{-6}}{8,314510 \cdot 273,15}$$

$$n_{\text{H}_2} = 8,9320 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Zur Entstehung von $8,9230 \cdot 10^{-6} \text{ mol H}_2$ ist die Ladung Q_{H} nötig:

$$Q_{\text{H}} = 2 \cdot 8,9230 \cdot 10^{-6} \cdot N_{\text{A}} \cdot 1,60218 \cdot 10^{-19} = 1,7219 \text{ C}$$

Zur Abscheidung von Kupfer stehen zur Verfügung

$$Q_{\text{Cu}} = 2,0000 - Q_{\text{H}} = 2,0000 \text{ C} - 1,7219 \text{ C} = 0,2781 \text{ C}$$

$$\text{Stoffmenge Kupfer: } n_{\text{Cu}} = 0,2781 \text{ C} / (2 \cdot F) = 1,4412 \cdot 10^{-6}$$

iii) Seitenfläche einer Elementarzelle

$$A_{\text{u}} = (a_{\text{Pt}})^2 = (3,9236 \cdot 10^{-8})^2 = 1,5395 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$$

Anzahl der Atome pro Seitenfläche der Elementarzelle

$$n_{\text{u}} = 2$$

Anzahl der Atome pro Elektrodenfläche

$$\sigma_{\text{Pt}} = n_{\text{u}} / A_{\text{u}}$$

$$\sigma_{\text{Pt}} = 1,2991 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$$

Die Anzahl der abgeschiedenen Kupferatom/Schicht ist gleich der der Platinatome

$$\sigma_{\text{Pt}} = \sigma_{\text{Cu}} = 1,2991 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$$

Ladungsfür die Bildung einer einatomigen Kupferschicht:

$$q = 2 \cdot e \cdot 1,2991 \cdot 10^{15} \text{ C} = 4,1628 \cdot 10^{-4} \text{ C}$$

Anzahl der einatomigen Schichten = Gesamtladung/Ladung pro einatomiger Schicht

IChO: Lösungen der theoretischen Klausur
 $0,2781/4,1628 \cdot 10^{-4} = 668.1 \approx \mathbf{668 \text{ einatomiger Schichten}}$
(Es gibt hier viele andere Lösungsmöglichkeiten)

Praktische Klausur

Experimentelle Aufgabe 1

Bestimmung von Mg^{2+} und Ca^{2+} in "BOTTLED WATER"

- K_L (Calciumoxalat) = $2,3 \cdot 10^{-9}$ K_L (Magnesiumoxalat) = $8,6 \cdot 10^{-5}$
- In einer gepufferten Lösung (pH = 10) ist Calmagite-Indikator rosa, wenn er an Mg^{2+} gebunden und blau, wenn kein Mg^{2+} vorhanden ist. Ca^{2+} -Ionen werden nicht von Calmagite gebunden.
- EDTA bindet sowohl Mg^{2+} - als auch Ca^{2+} -Ionen, auch in der Gegenwart von Calmagite. Die Stöchiometrie des EDTA-Metallkomplexes beträgt für Mg^{2+} und Ca^{2+} 1:1.
- Molmassen: $M_{\text{Ca}} = 40,08 \text{ g mol}^{-1}$ $M_{\text{Mg}} = 24,31 \text{ g mol}^{-1}$

Verfügbare Chemikalien

500 mL Probe von "Bottled Water"	(Schild: BOTTLED WATER)
Pufferlösung (pH = 10)	(Schild: Buffer pH 10)
Calmagite-Indikator	(Schild: Calmagite)
Gesättigte Ammoniumoxalatlösung	(in gemeinsamen Büretten in jedem Laborraum)
EDTA-Lösung	(Schild: EDTA)
Standardlösung* von Mg^{2+}	(Schild: Mg^{2+} Standard)
Destilliertes Wasser	(Schild: DISTILLED WATER)

* $0,928 \text{ mg Mg}^{2+}/\text{mL Lösung} = 0,0382 \text{ mol Mg}^{2+}/\text{L}$

Arbeitsvorschrift

A. Fällung der Ca^{2+} -Ionen

Fällen Sie die Ca^{2+} -Ionen in einem 25,00 mL Aliquot der "Bottled Water"-Probe, indem Sie eine genau abgemessene Portion ($\approx 0.50 \text{ mL}$) einer gesättigten Ammoniumoxalatlösung (aus einer gemeinsamen Bürette in jedem Laborraum) zugeben.

Schütteln Sie die Lösung sorgfältig, um eine gleichmäßige Mischung zu erreichen.

Lassen Sie mindestens 45 Minuten stehen, damit eine komplette Fällung stattfindet.

B. Standardisierung der EDTA-Lösung

Verdünnen Sie 5,00 mL der standardisierten Mg^{2+} -Lösung mit dest. Wasser auf 100,0 mL.

Fügen Sie 40 mL Wasser, 5 mL Pufferlösung und etwas Calmagite-Indikator zu 5,00 mL der verdünnten Mg^{2+} -Lösung. Titrieren Sie diese Lösung mit der EDTA-Lösung auf ein klares Blau.

Wiederholen Sie diese Titration, so oft Sie es für nötig halten.

C. Titration von Mg^{2+} and Ca^{2+}

Fügen Sie 40 mL Wasser, 5 mL Pufferlösung und etwas Calmagite-Indikator zu 5,00 mL der "Bottled Water"-Probe. Titrieren Sie diese Lösung mit der EDTA-Lösung auf ein klares Blau.

Wiederholen Sie diese Titration, so oft Sie es für nötig halten.

D. Titration von Mg^{2+}

Fügen Sie 40 mL Wasser, 5 mL Pufferlösung und etwas Calmagite-Indikator zu 5,00 mL der Ca^{2+} -freien "Bottled Water"-Probe aus Teil A. Titrieren Sie diese Lösung mit der EDTA-Lösung auf ein klares Blau. Die Anwesenheit einer kleinen Menge von Calciumoxalat stört diese Titration nicht.

Wiederholen Sie diese Titration, so oft Sie es für nötig halten.

Berechnungen

Berechnen Sie die Konzentration von Mg^{2+} (in mg/L) in der "Bottled Water"-Probe.

Berechnen Sie die Konzentration von Ca^{2+} (in mg/L) in der "Bottled Water"-Probe.

Experimentelle Aufgabe 2

Organische qualitative Analyse

Gegeben sind 6 Fläschchen mit 6 verschiedenen organischen Verbindungen. Aus der unten angeführten Liste mit 8 Verbindungen sollen mit Hilfe der verfügbaren Reagenzien die Substanzen der 6 Fläschchen identifiziert und zugeordnet werden.

Viele dieser Verbindungen riechen sehr deutlich. Der Abfall dieser Aufgabe (inkl. Lackmuspapier) ist in den Behälter "Organic Waste" zu geben. Um übermäßige Geruchsbelästigung zu vermeiden, sollten alle Flaschen möglichst verschlossen bleiben.

Verfügbare Chemikalien

rotes und blaues Lackmuspapier

Cerammoniumnitrat (aq)

Chromschwefelsäure (aq)

2,4-Dinitrophenylhydrazin (aq)

0,2% $KMnO_4$ (aq)

Aceton (Propanon)

(Beschriftung: CERIC AMMONIUM NITRATE)

(Beschriftung: CHROMIC-SULFURIC ACID)

(Beschriftung: 2,4-DNPH)

(Beschriftung: 0,2% $KMnO_4$)

(Beschriftung: ACETONE)

Mögliche Proben*

Butanon

1-Decen

2,3-Diamino-2,3-dimethylbutan

Hexan

3-Methyl-1-butanol

2-Methyl-2-butanol

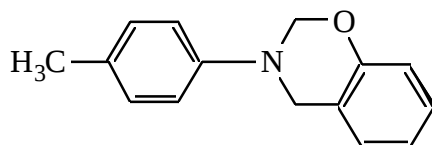
Nonanal

Propansäure

*Einige dieser Proben sind in Wasser gelöst, was auf die Testergebnisse keinen Einfluß hat.

Experimentelle Aufgabe 3

SYNTHESE EINES SUBSTITUIERTEN DIHYDRO-1,3-BENZOXAZIN (C)



C

Problemstellung

Benzoxazine sind nützliche biologisch aktive Verbindungen. Eine derartige Verbindung (C) wird durch die nachstehend beschriebene Dreistufensynthese hergestellt. Sämtliche Substanz aus Schritt I wird in Schritt II weiterverwendet und analog auch sämtliche Substanz aus Schritt II für Schritt III. Die Masse und die Reinheit des Endproduktes werden bewertet.

Verfügbare Chemikalien

5-mL Reaktionsgefäß mit 2,5 mL ethanolischem 1-Amino-4-methylbenzen (0,22 g)

(Beschriftung: i)

Fläschchen mit 0,25 g 2-Hydroxybenzaldehyd

(Beschriftung: ii)

Fläschchen mit 0,1 g Natriumborhydrid

(Beschriftung: iii)

Fläschchen mit 0,042 g Paraformaldehyd

(Beschriftung: iv)

Reagenzglas mit ethanolischer KOH

(Beschriftung: v)

(50 mg KOH gelöst in 10 mL Ethanol)

Flasche mit trockenem Ethanol

(Beschriftung: ETHANOL)

Eis ist in jedem Labor verfügbar.

Molare Massen

$M_H = 1,008 \text{ g mol}^{-1}$

$M_C = 12,011 \text{ g mol}^{-1}$

$M_N = 14,007 \text{ g mol}^{-1}$

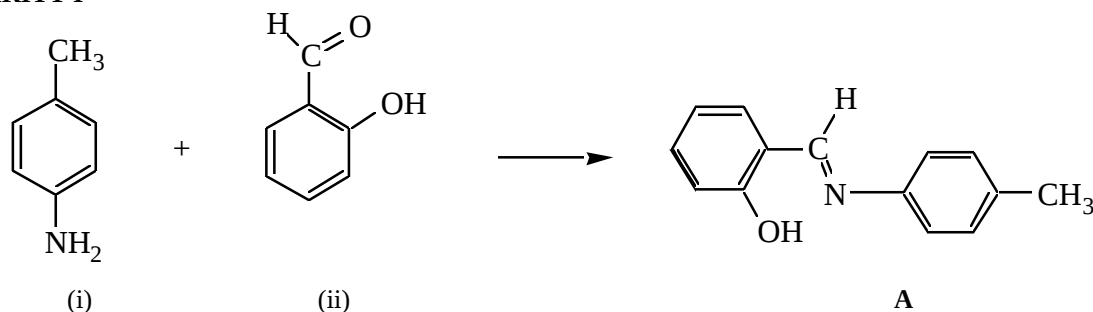
$M_O = 15,999 \text{ g mol}^{-1}$

$M_{Na} = 22,990 \text{ g mol}^{-1}$

$M_B = 10,811 \text{ g mol}^{-1}$

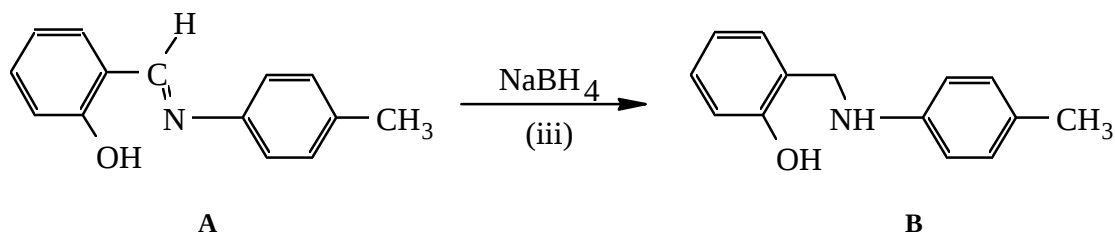
Durchführung

SCHRITT I

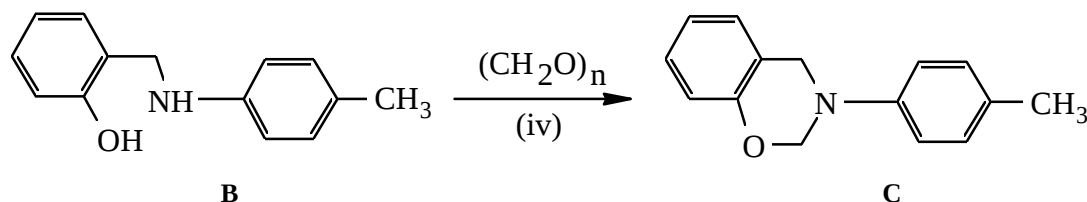


1. Geben Sie den kleinen Magnetstab in das 5mL-Reaktionsgefäß, das die Lösung (i) enthält, und beginnen Sie zu rühren.
2. Tropfen Sie unter Rühren zu Lösung (i) 2-Hydroxybenzaldehyd aus Fläschchen (ii). Nach kurzer Zeit kristallisiert ein gelber Niederschlag aus (= Zwischenprodukt A).
3. Isolieren Sie den gelben Niederschlag durch Vakuumfiltration. Waschen Sie mit eiskaltem Ethanol.

SCHRITT II



1. Geben Sie das unreine Produkt A aus Stufe I in ein 5mL-Reaktionsgefäß, das ungefähr 1,5 mL Ethanol enthält.
2. Kühlen Sie das Fläschchen im Eiswasserbad ab und rühren Sie mit einem Spatel kräftig, während in einem Zeitraum von 5 Minuten sorgfältig kleine Portionen von Natriumborhydrid (iii) zugegeben werden, bis die hellgelbe Farbe verschwunden ist. Dabei entstehen Blasen. Ein weißer Niederschlag entsteht. Beachten Sie, dass mehr Natriumborhydrid ausgegeben wurde, als für die Reaktion notwendig ist.
3. Isolieren Sie das Zwischenprodukt B durch Vakuumfiltration, waschen Sie es mit eiskaltem Ethanol und trocknen Sie es an der Luft etwa 5 Minuten.

SCHRITT III

1. Lösen Sie den ganzen Paraformaldehyd (iv) in ungefähr 2,5 mL alkoholischer KOH-Lösung (v) in einem 5 mL-Fläschchen. Rühren Sie, um den Feststoff zu lösen.
2. Geben Sie das Produkt **B** der zweiten Stufe in das Fläschchen. Rühren und kochen Sie die Lösung ca. 15 Minuten milde am Rückfluß. Eine klare Lösung sollte erhalten werden.
3. Engen Sie die Lösung durch vorsichtiges Erhitzen ein, bis ca. 1 mL im Fläschchen zurückbleibt. Danach läßt man Abkühlen. Die dabei entstandenen Kristalle sind das verlangte Produkt **C**.
4. Das Rohprodukt C wird vakuumfiltriert und an der Luft getrocknet.
5. Das Rohprodukt C wird aus Ethanol umkristallisiert. Die Kristalle werden an der Luft ca. 15 Minuten getrocknet.
6. Bestimmen Sie den Schmelzpunkt* und dann die Masse des Endproduktes.
7. Überführen Sie das Endprodukt vollständig in das Fläschchen mit der Beschriftung "PRODUCT C" und übergeben Sie es der Saalaufsicht.

* Achtung: Der Schmelzpunkt wird immer als Schmelzbereich angegeben; das ist der Bereich, wenn die Kristalle zu schmelzen beginnen bis alles geschmolzen ist.
Die Schmelzpunktapparatur soll vor der Bestimmung mindestens bis etwa 50°C abgekühlt sein.
Denke Sie daran, die Schmelzpunkt- und Massenbestimmung nicht an das Ende der Arbeitszeit zu schieben.

Chemie-Olympiade 1997

Die deutsche Mannschaft

Die deutsche Mannschaft wurde aus den unten aufgeführten Teilnehmern der 4. Runde in Kiel ausgewählt:

Jens Baldamus	Max-Steebeck-Gymnasium, Cottbus	Brandenburg
Jan Bernhard	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Gundelfingen	Ba.- Württemberg
Torsten Brand	Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig	Sachsen
Daniel Drobner	Werner-Heisenberg-Gymnasium, Riesa	Sachsen
Robert Feick	Max-Steebeck-Gymnasium, Cottbus,	Brandenburg
Tonia Freysoldt	Apostelgymnasium, Köln	NRW
Eike Hübner	Bismarckschule, Elmshorn	Schl.-Holstein
Christoph Jacob	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel	Hessen
Michail Lewintan	Luisenschule, Essen	NRW
Karsten Lüttgen	Gymnasium am Wirbeltor, Düren	NRW
Alexej Michailowskij	Kepler-Gymnasium, Freiburg	Ba.- Württemberg
Felix Plamper	Kepler-Gymnasium, Weiden	Bayern
Dmitrij Rappoport	Schelztor-Gymnasium, Esslingen	Ba.- Württemberg
André Seelsiger	Marie-Curie-Gymnasium, Neuss	NRW
Jana Zaunseil	Carl-Friedrich-Gymnasium, Frankfurt/Oder	Brandenburg

An der **29. Internationalen Chemie-Olympiade 1997 in Montreal** nahmen 47 Länder mit insgesamt 184 Schülerinnen und Schülern teil.

Eine Punktwertung aller Mannschaften liegt zur Zeit noch nicht vor. Da aber kein anderes Land drei Goldmedaillen erzielt hat, kann man davon ausgehen, daß die deutsche Mannschaft wieder einen Platz unter den ersten Fünf in der inoffiziellen Mannschaftswertung erreicht hat.

Alexej Michailowskij, Bad Krozingen	(79,25 Punkte, Rang 4)	Goldmedaille
Felix Plamper, Weiden	(76,25 Punkte, Rang 11)	Goldmedaille
Dmitrij Rappoport, Esslingen	(73,75 Punkte, Rang 17)	Goldmedaille
Christoph Jacob, Niederdorffelden	(58,25 Punkte, Rang 92)	Bronzemedaille

Betreuer: Dr. Wolfgang Bänder, StD Wolfgang Hampe