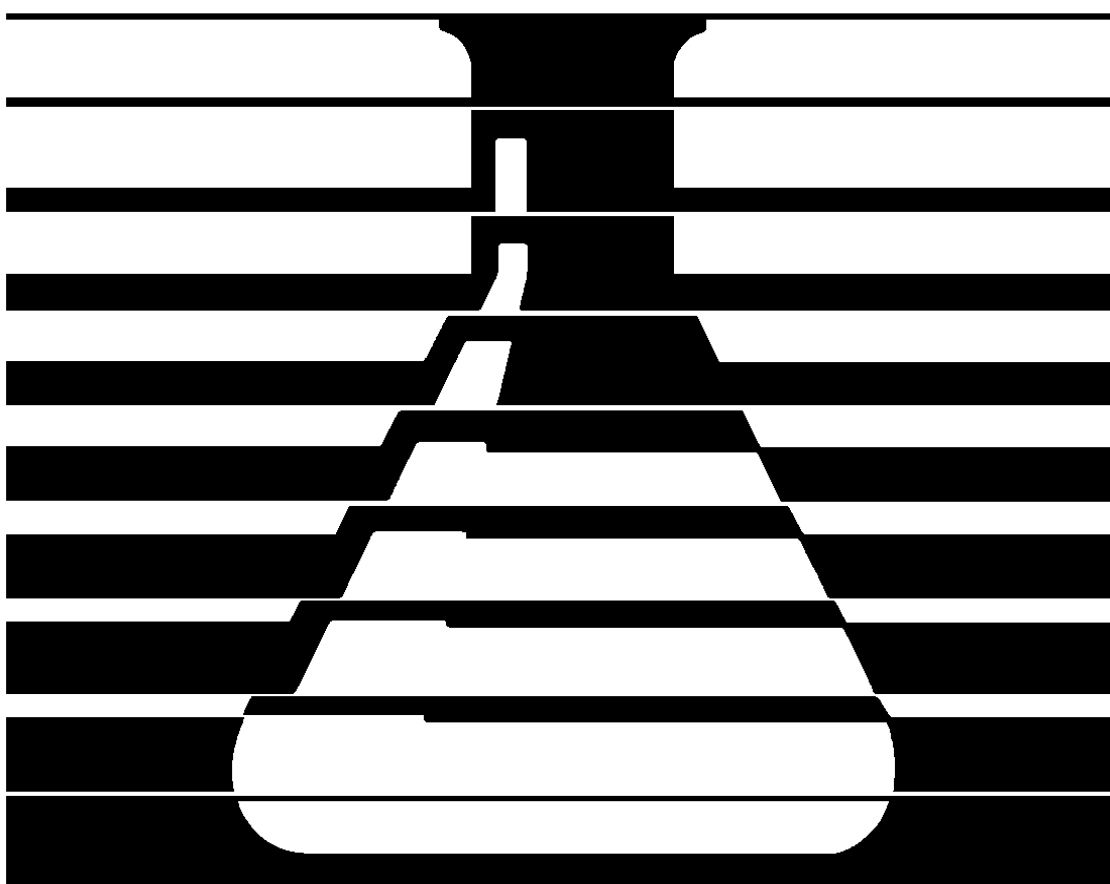




Chemie-Olympiade 1999



Teil 1

Die Aufgaben der ersten vier Runden

Erste Runde

Aufgabe 1-1

Welche chemischen Verbindungen können nur aus Luft (betrachtet als Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff) und Wasser synthetisiert werden? Geben Sie dazu abgestimmte Reaktionsgleichungen an. Es kommen auch mehrstufige Verfahren in Frage, d.h. aus Luft synthetisierte Produkte können auch untereinander weiterreagieren. Energie, beliebige Geräte und gängige Katalysatoren können als gegeben betrachtet werden, aber keine anderen Stoffe (wie Kupfer, Halogene usw.).

Aufgabe 1-2

420,0 g eines Gemisches von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, FeCO_3 und NaCl wurden erhitzt. Das gebildete Gas wurde getrocknet und nahm dann ein Volumen von $124,0 \text{ dm}^3$ ein (bei 22°C , 1021 hPa).

Dieselbe Masse des Gemisches wurde mit einem Überschuß an verdünnter Salzsäure behandelt. Ein Hundertstel der entstandenen Lösung wurde mit Kaliumdichromat ($c = 0,1 \text{ M}$) titriert, der Verbrauch betrug $27,2 \text{ cm}^3$.

Berechnen Sie die Masse der einzelnen Salze im Gemisch.

Aufgabe 1-3

60 cm^3 einer Natriumhydroxidlösung mit einer Dichte von $\rho = 1,22 \text{ g/cm}^3$, deren Massengehalt an Natriumhydroxid 20% (m/m) beträgt, werden in einem verschließbaren Gefäß gewogen.

Aufgaben 1.Runde

Es werden dann 3,24 g eines unbekannten Chlorkohlenwasserstoffs (linearen Alkylchlorids) mit Sauerstoffüberschuß verbrannt.

Die Verbrennungsprodukte werden vollständig in der Natriumhydroxidlösung absorbiert.

Nach Abschluß der Reaktion wird das Gefäß wieder gewogen und ein Massenzuwachs von 7,73 g festgestellt.

Die entstandene Lösung wird auf 250 cm³ verdünnt und in Portionen von 20 cm³ mit Salzsäure ($c = 1,015 \text{ M}$) titriert. Als Indikator wird Methylorange benutzt. Der durchschnittliche Verbrauch (nach jeweiligem Aufkochen) beträgt 24,83 cm³.

- Geben Sie abgestimmte Gleichungen der Reaktionen an, die bei dieser Aufgabe eine Rolle spielen.
- Bei welchem pH-Wert schlägt der Indikator um? Begründen Sie, warum aufgekocht wird.
- Bestimmen Sie die Summenformel des Chlorkohlenwasserstoffs.
- Geben Sie alle Konstitutionsisomere des Chlorkohlenwasserstoffs (Name und Strukturformel) an.

(Verwendete Molmassen in g/mol C: 12,01; H: 1,01; O: 16,00; Cl: 35,45)

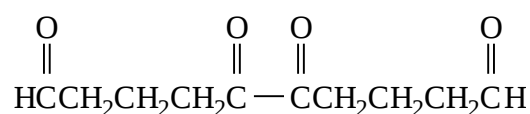
Aufgabe 1-4

Ein Ringsystem X (Summenformel C₁₀H₁₄) wird mit Wasserstoff am Platinkatalysator zur

Verbindung A (C₁₀H₁₈) umgesetzt. Eine Ozonolyse

von X mit nachträglicher reduktiver Aufarbeitung

(Zn/H₃O⁺) führt zu



- Welche Ringsysteme sind auf Grund des Ozonolyseproduktes für X möglich? Geben Sie das Reaktionsschema für die Ozonolyse an.

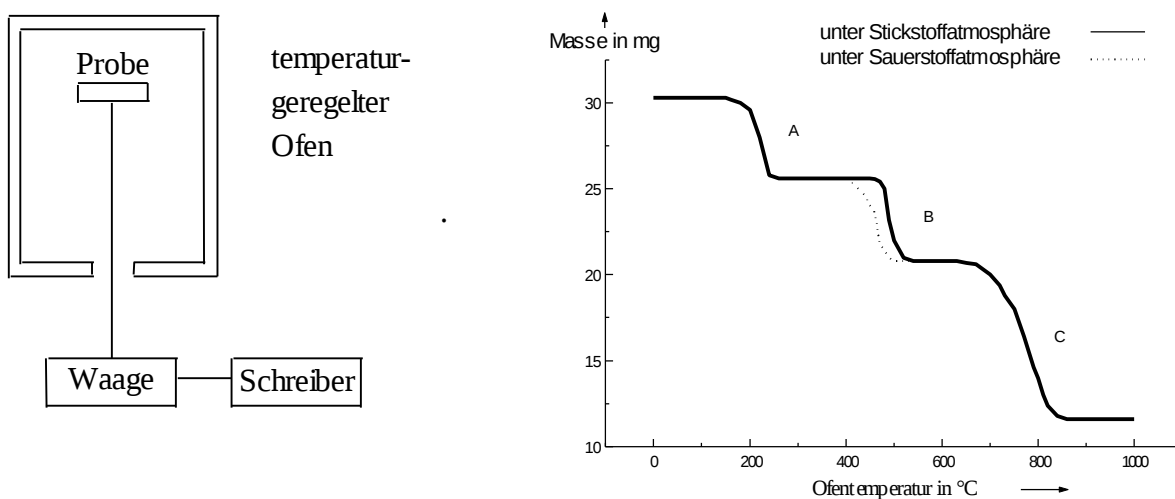
Weiter ist bekannt, daß X mit Maleinsäureanhydrid zu einem Diels-Alderprodukt umgesetzt werden kann.

- Welches der Ringsysteme ist X? Formulieren Sie die Diels-Alderreaktion und begründen Sie Ihre Entscheidung.

Zweite Runde

Aufgabe 2-1

Um den Zusammenhang zwischen Temperatur und dem Gewicht einer zu untersuchenden Probe festzustellen, kann die in der Abbildung links gezeigte Apparatur benutzt werden. Die Abbildung rechts zeigt den Zusammenhang zwischen Masse und Temperatur einer Probe von $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ unter Stickstoff- bzw. das davon abweichende Verhalten unter Sauerstoffatmosphäre.



- Geben Sie an, welche Reaktionen bei den „Sprüngen“ A, B und C ablaufen und begründen Sie Ihre Angabe quantitativ.
Begründen Sie das unterschiedliche Verhalten in N_2 bzw. O_2 bei Sprung B.
- Erhöht man die Temperatur soweit, dass keine Massenänderung mehr erwartet wird, wird dennoch bei weiterer Temperaturerhöhung ein Gewichtsanstieg auf der Waage verzeichnet.
Erklären Sie diese Beobachtung.
- Die Wärme im Ofen wird elektrisch über Kupferdrahtspulen erzeugt. Dies führt zu einer allmählichen Zerstörung der Farbe, mit der die Primär- und die Sekundärspule isoliert sind und damit mit der Zeit zu einem Versagen des Ofens.
Versuche haben ergeben, dass die Lebensdauer der Isolierfarbe (ein modifizierter Polyester) bei 393,0 K konstanter Ofentemperatur 20000 Std., bei 411,0 K 5000 Std. und bei 453,0 K 307,0 Std. beträgt.
Nehmen Sie an, dass der Mechanismus der Zersetzung bei allen drei Temperaturen der gleiche ist und nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung abläuft.
Berechnen Sie die durchschnittliche Lebensdauer des Ofens bei einer Temperatur von 348,0 K sowie die Aktivierungsenergie für den Zerfall unter dieser Bedingung.

Aufgabe 2-2

- a) Nitrosylchlorid ist ein sehr giftiges Gas, das beim Erhitzen in Stickstoffmonoxid und Chlor zerfällt. Die thermodynamischen Daten finden Sie am Ende der Aufgabe.
Geben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung für den Zerfall an.
- b) Berechnen Sie K_p für die Reaktion bei 298 K. Geben Sie Ihr Ergebnis in atm und in Pa an.
- c) Berechnen Sie K_p bei 475 K näherungsweise (d.h. ohne Benutzung von C_p) mit Hilfe der van't Hoffschen Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten (Reaktionsisobare). Geben Sie an, unter welchen Bedingungen diese Berechnung sinnvoll ist.
- d) Geben Sie an, worüber die Größe C_p Auskunft gibt.
Die C_p -Werte von Nitrosylchlorid und Stickstoffmonoxid unterscheiden sich erheblich. Begründen Sie diesen Sachverhalt.
- e) Prüfen Sie, ob die Randbedingungen für die Berechnung im Aufgabenteil c) erfüllt sind. Berechnen Sie K_p für 475 K exakt und vergleichen Sie das Ergebnis mit der Näherungslösung von c).
- f) 2,00 g Nitrosylchlorid werden bei $-33,5^\circ\text{C}$ in ein evakuiertes Gefäß mit dem bei allen Temperaturen konstanten Volumen von $V = 2,00\text{ L}$ gefüllt.
- (I) Berechnen Sie den Druck im Gefäß bei 298 K (in Pa und in atm).
- (II) Berechnen Sie den Druck im Gefäß bei 600 K ohne Berücksichtigung des thermischen Zerfalls.
- (III) Berechnen Sie den Druck im Gefäß bei 600 K unter Berücksichtigung des thermischen Zerfalls ($K_p(600\text{K}) = 28,1 \cdot 10^3\text{ Pa}$).

Thermodynamische Daten:

	Nitrosylchlorid	Stickstoffmonoxid	Chlor (Cl_2)
$\Delta H^\circ_f(298)$ in kJ/mol	51,71	90,25	?
S°_{298} in J/(mol·K)	264	211	223
C_p in J/(mol·K)	44,7	29,8	33,9

Verwenden Sie für Ihre Rechnungen die folgenden Molmassen (Angaben in g/mol):

N 14,01 O 16,00 Cl 35,45 Gaskonstante $R = 8,314\text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$

Aufgabe 2-3

Gegeben seien drei elektrochemische Zellen mit ihren Zellpotentialen bei 298 K:

- ① $\text{Hg}/\text{HgCl}_2, \text{KCl (gesättigt)} // \text{Ag}^+ (a = 0,0100\text{ mol/L})/\text{Ag}$ [a: Aktivität]
 $E(\text{Zelle①}) = 0,439\text{ V}$
- ② $\text{Hg}/\text{HgCl}_2, \text{KCl (gesättigt)} // \text{AgI (gesättigt)}/\text{Ag}$
 $E(\text{Zelle②}) = 0,089\text{ V}$
- ③ $\text{Ag}/\text{AgI (gesättigt)}, \text{PbI}_2 (\text{gesättigt}) // \text{HgCl}_2, \text{KCl (gesättigt)}/\text{Hg}$
 $E(\text{Zelle③}) = 0,230\text{ V}$.

- a) Geben Sie kurz an, was der Begriff „Aktivität“ bedeutet und wo er in der Elektrochemie angewendet wird.
b) Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von Silberiodid.
c) Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von Blei(II)-iodid.

$$E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,799\text{V} \quad R = 8,314 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol}) \quad F = 96487 \text{ C/mol}$$

Aufgabe 2-4

Versetzt man Monobromaceton mit Ammoniak, erhält man eine Verbindung mit der Summenformel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2$.

Geben Sie die Struktur der gebildeten Verbindungen an und schlagen Sie einen möglichen Reaktionsmechanismus vor.

Aufgabe 2-5

1. Ozonolyse von Verbindung A:

Eine Carbonsäure **A** ($\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_6$) reagiert mit Essigsäureanhydrid in Pyridin zu einem Ester **B**. Die Ozonolyse von **B** führt nach oxidativer Aufarbeitung zu zwei Produkten: 4-Oxopentansäure (**C**) und die Verbindung **D** ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_7$). Verbindung **D** löst sich in wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung.

2. Synthese von Verbindung D:

Die Reaktion von 1,5-Dimethoxy-2,4-Dimethylbenzol (**E**) mit metallischem Lithium in Gegenwart von t-Butanol führt zu einem einzigen Produkt **F** ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$).

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **F** zeigt ein symmetrisches Molekül, das neben anderen Signalen zum einen ein Signal einer Methoxygruppe und zum anderen ein Signal einer Methylgruppe zeigt.

Verbindung **F** reagiert mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak zu drei isomeren, konjugierten Dienen, einem Hauptprodukt **G** und den Nebenprodukten **H**₁ und **H**₂.

Mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**I**) reagiert allein die Verbindung **G** in einer Diels-Alder -Reaktion zu einer Zwischenverbindung **J**, die in die Verbindungen **K** ($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_6$) und Propen zerfällt.

Verbindung **K** reagiert mit Bortrichlorid bei -78°C zu Verbindung **L** ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$), wobei u.a. die Estergruppen hydrolysiert werden.

Verbindung **L** löst sich in wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung und ergibt eine Blaufärbung mit Eisen-(III)-chloridlösung.

Wird die Verbindung **L** im Vakuum erhitzt, entsteht in hoher Ausbeute **M** ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$).

Das ^1H -NMR-Spektrum sowohl von **L** und **M** zeigt neben anderen Signalen eine Protonenresonanz bei $\delta = 11,2$ (bezogen auf TMS).

Die Reduktion von **M** mit Zink in Salzsäure führt zu einem Lakton **N** ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$).

Verbindung **N** reagiert mit 3-Chlorpropen (Allylchlorid) in Anwesenheit von Kaliumcarbonat zur Verbindung **O**, die jetzt keine Protonenresonanz mehr bei $\delta = 11,2$ zeigt.

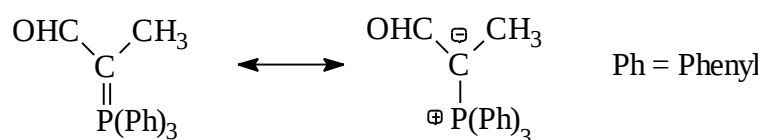
Bei 210 °C bildet sich dann aus der Verbindung **O** ein Isomer **P** ($C_{13}H_{14}O_4$), das erneut ein 1H -NMR-Signal bei $\delta = 11,2$ zeigt. Verbindung **P** gibt mit Eisen-(III)-chlorid wiederum eine tiefblaue Färbung.

Eine Ozonolyse von **P** mit anschließender Oxidation führt zu **Q** ($C_{12}H_{12}O_6$) und Kohlenstoffdioxid als alleinige Produkte. Lässt man **Q** mit Essigsäureanhydrid in Pyridin reagieren, erhält man die gesuchte Verbindung **D**.

- Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **D** bis **Q**.
- Geben Sie den „IUPAC-Namen“ der Verbindung **G** an.
- Zeichnen Sie die beiden möglichen stereoisomeren Strukturen der Verbindung **B**.

3. Totalsynthese von A:

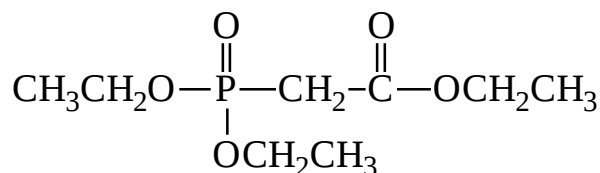
Verbindung **P** reagiert mit Ozon zu einem Ozonid, das mit Dimethylsulfid zu einem Aldehyd **R** ($C_{12}H_{12}O_5$) und Formaldehyd führt. Verbindung **R** reagiert mit



zu Verbindung **S** ($C_{15}H_{16}O_5$).

Ein IR-Spektrum der Verbindung **S** weist auf eine Aldehydgruppe hin. Ein 1H -NMR-Spektrum zeigt bei Verbindung **S** ein Proton, gebunden an eine Doppelbindung.

Verbindung **S** wird weiter umgesetzt mit einer Base und



und führt zu Verbindung **T** ($C_{19}H_{22}O_6$).

Ein UV-Spektrum von **T** weist auf einen Ester

in Konjugation mit zwei Doppelbindungen hin.

Beide Doppelbindungen haben E-Stereochemie.

Hydrolyse von **T** mit wässriger Natriumhydroxidlösung und nachfolgende Ansäuerung der Reaktionsmischung führt zu Verbindung **U**.

Der letzte Schritt ist eine selektive Reduktion von Verbindung **U** mit Diimid (**V**) zum Endprodukt **A**.

Dabei wird die am wenigsten substituierte Doppelbindung der Seitenkette reduziert.

- Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **R** bis **V**.
- Zeichnen Sie die stereochemisch korrekten Strukturen der Verbindungen **A** und **B**.

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)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Sonderformen für Metalle

$$C_{Red} = 1 \text{ mol/l}$$

für Nichtmetalle

$$C_{Ox} = 1 \text{ mol/l}$$

Geschwindigkeitsgesetze

$$0.\text{Ordnung} \quad c = c_0 - k \cdot t$$

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

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

Braggsche Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2a \cdot \sin \vartheta$$

Lambert-Beersches Gesetz:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{mit } \varepsilon \text{ molare Extinktion}$$

d Länge der Küvette

c Konzentration des farbigen Stoffes

Henrysches Gesetz für die Auflösung von Gasen in Wasser ($A(g) \rightleftharpoons A(aq)$)

$$K_H = \frac{c(A(aq))}{p(A(g))}$$

K_H : Henrykonstante

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

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

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

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

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

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

Aufgabe 3-1

Geben Sie bei den folgenden Fragen die Buchstaben der richtigen Antworten an!

Beispiel:

Welche der folgenden Stoffe ergeben eine basisch reagierende wäßrige Lösung?

- A) NaCl B) HCl C) Na₂CO₃ D) NH₃ E) Na₂SO₄

Lösung: C, D

a) Welches der folgenden Elemente hat den größten Atomradius?

- A) Na B) Al C) Si D) P

b) Kohlendioxid blubbert durch eine Lösung, in der pH = 8,7 aufrecht erhalten wird. Welche der angegebenen Möglichkeiten stellt das vorherrschenden Produkt in der Lösung dar?

- A) H₂CO₃ B) H₂CO₃ und HCO₃⁻ C) HCO₃⁻ D) HCO₃⁻ und CO₃²⁻

c) Welches der folgenden Anionen stellt die stärkste Säure dar?

- A) HCO₃⁻ B) HSO₃⁻ C) HSO₄⁻ D) HPO₄²⁻

d) Welche der folgenden Elemente (E) reagieren mit Lithium zur Verbindung Li₃E?

- A) Kohlenstoff B) Chlor C) Stickstoff D) Schwefel

e) Welche der folgenden Oxide haben eine ungerade Elektronenzahl?

- A) N₂O B) CO₂ C) NO D) SO₂ E) ClO₂

f) Welche der folgenden Oxide reagieren mit Wasser zu HNO₃?

- A) N₂O B) NO C) N₂O₃ D) N₂O₅

g) Welches der folgenden Anionen stellt die stärkste Base dar?

- A) MnO₄⁻ B) ClO₄⁻ C) SO₄²⁻ D) PO₄³⁻

Aufgabe 3-2

Für die Isomerisierung von Cyclopropan zu Propen ist $\Delta H = - 32,9$ kJ/mol.

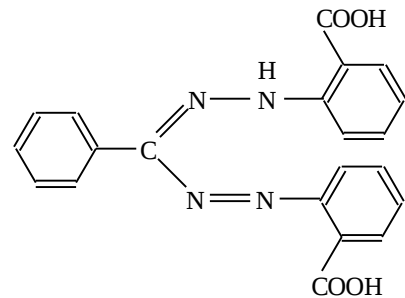
Ergänzen Sie die folgende Tabelle:

Substanz	ΔH für die vollständige Verbrennung in kJ/mol	Standardbildungsenthalpie ΔH_f in kJ/mol
C (Graphit)	- 394,1	
H ₂	- 286,3	
Cyclopropan	- 2094,4	
Propen		

(Alle Daten für 25°C und 1013 hPa)

Aufgabe 3-3

Ein Formazan (L) hat die nebenstehende Strukturformel. Es ist ein Farbindikator für Cu^{2+} -Ionen mit einem Absorptionsmaximum des Cu-L – Komplexes bei 560 nm. Für die unten aufgeführten Messungen gilt das Lambert-Beersche Gesetz.



Um die Zusammensetzung des Komplexes sowie seine Stabilität und den Einfluss des pH-Wertes darauf zu ermitteln, wurden 2 Messreihen aufgeführt:

Reihe 1: Gemessen wurde die Extinktion E bei 560 nm für wässrige Lösungen, die alle den gleichen pH-Wert hatten und deren Gesamtkonzentration $c(\text{Cu}^{2+}) + c(\text{L}) = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ beträgt:

$c(\text{Cu}^{2+})$ in 10^{-4} mol/l	0,30	0,50	0,65	0,80	1,00	1,20	1,30	1,60	1,75
E	0,07	0,15	0,21	0,28	0,32	0,28	0,25	0,15	0,10

Reihe 2: Gemessen wurde die Extinktion E bei 560 nm für wässrige Lösungen, die alle die gleiche Kupferionenkonzentration $c(\text{Cu}^{2+})$ und die gleiche L-Konzentration $c(\text{L})$ aber unterschiedliche pH-Werte haben:

pH	2,0	2,8	3,4	4,6	5,4	6,0	7,0	7,8	9,0	10
E	0,07	0,15	0,20	0,28	0,32	0,33	0,32	0,29	0,23	0,18

- Zeichnen Sie die Kurven in einem angemessenen Maßstab.
- Bestimmen Sie das molare Verhältnis von Cu^{2+} und L im Komplex. Begründen Sie Ihr Ergebnis.
- Deuten Sie den in Kurve 2 erkennbaren Einfluss des pH-Wertes.
- Berechnen Sie die Stabilitätskonstante K_K des Komplexes unter den in Messreihe 1 gegebenen Bedingungen.

Aufgabe 3-4

Wenn Iod mit Wasser und Heptan geschüttelt wird, stellt sich das Verteilungsgleichgewicht $\text{I}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{Heptan})$ mit der Gleichgewichtskonstanten $K_d = c(\text{I}_2(\text{Heptan}))/c(\text{I}_2(\text{aq}))$ ein.

Der Verteilungskoeffizient K_d soll bei 25°C bestimmt werden.

Nun löst sich nur sehr wenig Iod in Wasser und die Bestimmung der Konzentration ist sehr ungenau. Gibt man jedoch Iodid hinzu, stellt sich das folgende Gleichgewicht



K ist bekannt, $K = 724,0 \text{ (mol/l)}^{-1}$. Auf diese Weise lässt sich mehr Iod in Wasser lösen und dann auch genauer bestimmen.

In einem 250,0 ml Messkolben werden 4,033 g Kaliumiodid und ca. 1 g Iod gelöst, danach der Kolben auf genau 250,0 ml aufgefüllt. Dann werden 100,0 ml davon zusammen mit 100,0 ml Heptan in einen Scheidetrichter überführt und bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt. Der Scheidetrichter wird dann in einem Thermostaten so lange aufgehoben, bis sich die Phasen vollständig getrennt haben. Es werden dann Proben jeder Phase mit Natriumthiosulfatlösung ($c = 0,0100 \text{ mol/l}$) titriert. Dabei ergeben sich die folgenden Mittelwerte:
20,00 ml der Heptanphase verbrauchen 18,15 ml Natriumthiosulfatlösung,
10,00 ml der wässrigen Phase verbrauchen 16,88 ml Natriumthiosulfatlösung.

- Geben Sie die abgestimmte Gleichung für die Titrationsreaktion an.
- Berechnen Sie die Konzentration von Iod in Heptan.
- Bestimmen Sie die Gesamtkonzentration von Iod in der wässrigen Phase und daraus dann $c(\text{I}_2(\text{aq}))$.
- Bestimmen Sie den Verteilungskoeffizienten K_d .

Aufgabe 3-5

Gegeben sind die folgenden Standardpotentiale:



- Berechnen Sie auf Grund dieser Daten das Löslichkeitsprodukt von Silberbromid bei 25°C.

Die Löslichkeit von Silberchlorid in Wasser beträgt bei 25°C $1,274 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.

- Berechnen Sie daraus DG° für den Prozess $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$.

Aufgabe 3-6

Halogensilane werden häufig als Ausgangssubstanzen für die Synthese anderer, Silicium enthaltender Stoffe benutzt.

Die Hydrolyse von Dimethyldichlorsilan führt zu einem Reaktionsgemisch, aus dem die Verbindungen A und B isoliert werden können.

Diese beiden Verbindungen sind nicht chiral und enthalten keine Hydroxylgruppen. Ihre molaren Massen werden mit ≈ 220 g/mol für A und ≈ 300 g/mol für B abgeschätzt.

Erhitzt man jede der beiden Verbindungen mit einer Spur von konz. H_2SO_4 , entsteht beidesmal die gleiche hydrophobe, zähflüssige, chemisch inerte Flüssigkeit C.

- Geben Sie die Strukturformeln für A, B und C an.
- Welches Zwischenprodukt wird bei der Bildung von A und B gebildet?
- Geben Sie den Grund an, warum C sowohl aus A als auch aus B gebildet wird. Geben Sie ein abgestimmtes Reaktionsschema für die Bildung von C aus A bzw. B an.

Aufgabe 3-7

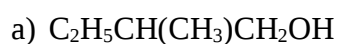
Eine Portion von 1,00 g einer aliphatischen Dicarbonsäure ergibt bei der Veresterung 1,00 g ihres Dimethylesters. Dabei beträgt die Ausbeute 80,8%.

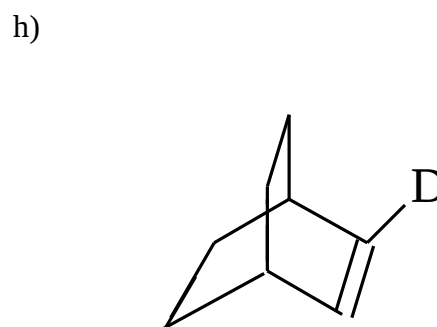
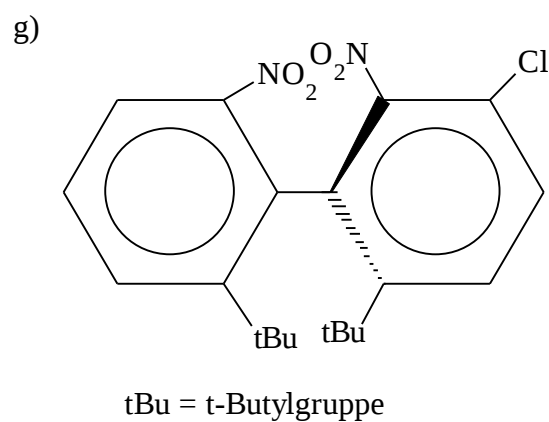
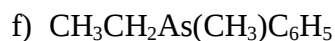
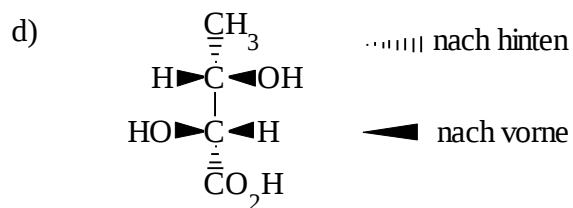
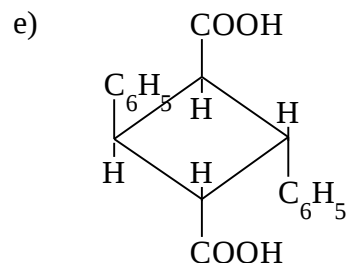
- Berechnen Sie die molare Masse der Dicarbonsäure.
- Der Monomethylester dieser Dicarbonsäure ist optisch aktiv. Geben Sie Strukturformel der Säure an.
- Geben Sie die Strukturformeln der beiden Enantiomere an und bestimmen Sie die Konfiguration (R bzw. S).

Aufgabe 3-8

Moleküle, die sich mit ihrem Spiegelbild nicht decken, nennt man chiral. Chirale Verbindungen kommen als Spiegelbildisomere (Enantiomere) vor. Achirale Verbindungen besitzen keine enantiomeren Formen.

Welche der folgenden Verbindungen sind chiral? Welche Verbindungen sind achiral? Zeichnen Sie zu den chiralen Verbindungen das jeweils fehlende Spiegelbildisomere!





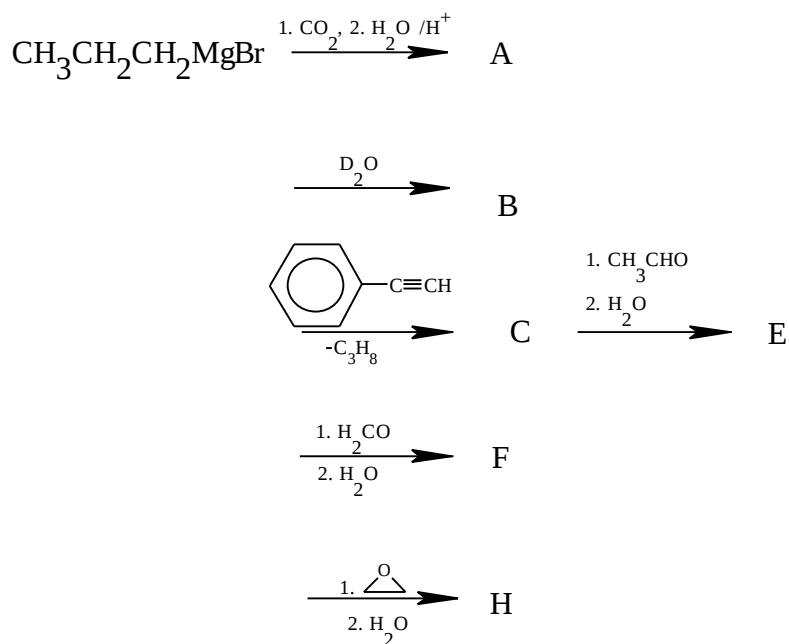
Aufgabe 3-9

Grignardverbindungen der allgemeinen Form RMgX sind polare Moleküle.

a) Geben Sie die positiven und negativen Pole des Dipols „C-Mg“ an !

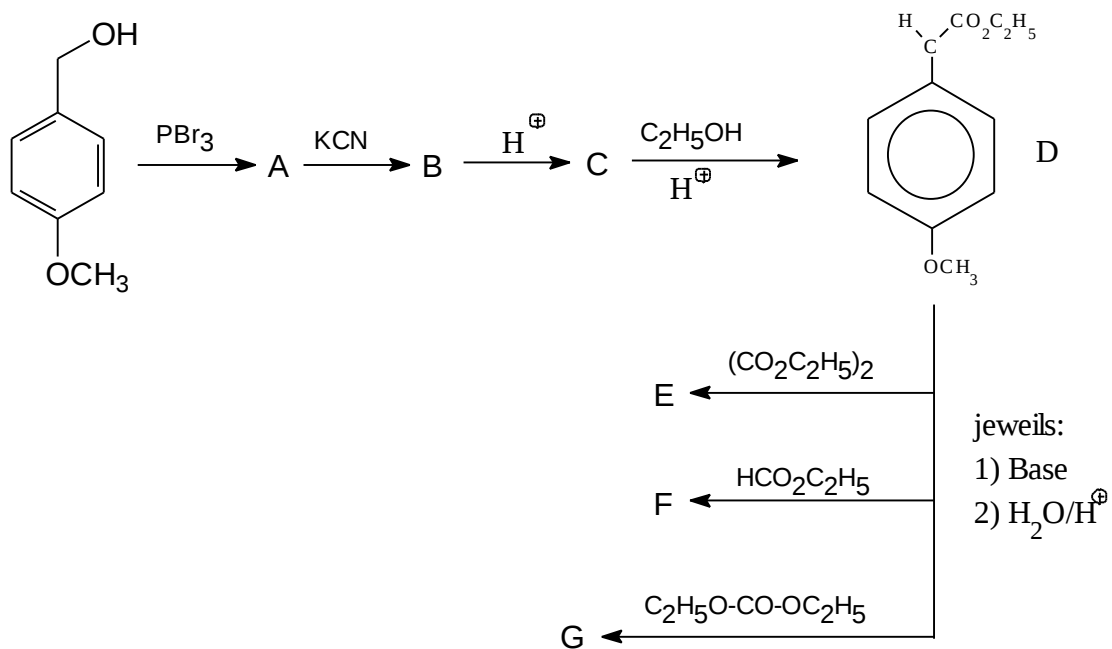
Die Grignardverbindung $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ kann zu ganz verschiedenen Verbindungen umgewandelt werden.

b) Geben Sie die Produkte folgender Umsetzungen wieder!



Aufgabe 3-10

Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen A bis G wieder!



Dritte Runde, Klausur 2

(Es stand dieselbe Formelsammlung wie bei Klausur 1 und ein Periodensystem zur Verfügung)

Aufgabe 3-11

Zu einer verdünnten Lösung, die 0,00210 mol KOH enthält, wird ein Überschuss von verdünnter Salzsäure gegeben. Bei der dabei stattfindenden Reaktion werden -117,3 J an Wärmeenergie frei.

a) Berechnen Sie die Reaktionswärme für die Autoprotolyse von Wasser.

Das Experiment wird mit Ammoniaklösung wiederholt: zu 200 cm³ Ammoniaklösung ($c = 0,0100 \text{ mol/l}$) wird ein Überschuss verdünnter Salzsäure gegeben.. Es werden -83,4 J frei.

b) Berechnen Sie die Reaktionswärme für den Prozess



unter der Annahme, dass im Experiment die gesamte Ammoniakportion als NH_3 vorliegt.

c) Berechnen Sie die Reaktionswärme für den Prozess



und berücksichtigen Sie dabei, dass im obigen Experiment schon ein Teil des Ammoniaks protolysiert ist. $K_b = 1,77 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.

Aufgabe 3-12

Gegeben sei eine Portion Ameisensäure ($c = 0,100 \text{ mol/l}$, $K_s = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$).

a) Berechnen Sie den pH-Wert.

Zu dieser Portion soll eine Portion Schwefelsäure von gleichem Volumen gegeben werden. Dabei soll sich der pH-Wert gegenüber dem in a) berechneten Wert um 0,334 ändern.

b) Berechnen Sie die Konzentration, die die Schwefelsäure haben muss.

Die Säurekonstante für den 2. Protolyseschritt der Schwefelsäure ist $K_{s2} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$. Es soll angenommen werden, dass sich die Volumina beim Mischen additiv verhalten.

Aufgabe 3-13

Um H_2O_2 - Moleküle mit nennenswerter Reaktionsgeschwindigkeit zu zersetzen, braucht man hohe Temperaturen oder einen Katalysator wie z.B. Iodidionen in neutraler Lösung.

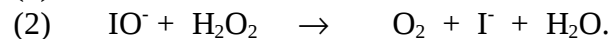
In der unten stehenden Tabelle sind die experimentell ermittelten Daten der Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung aus einer H_2O_2 -Lösung festgehalten. Dazu wurden 3 %ige H_2O_2 -Lösung (30g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{l}$ Lösung), KI-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) und Wasser gemischt.

Aufgaben 3.Runde, Klausur 2

Experiment Nr.	ml H ₂ O ₂ -Lösung	ml KI-Lösung	ml H ₂ O	V(O ₂)* in ml/min
1	50	100	150	8,8
2	100	100	100	17
3	200	100	0	35
4	100	50	150	8,5
5	100	200	0	33

* bei 298 K und $1,013 \cdot 10^5$ Pa

- a) Bestimmen Sie die Reaktionsordnung bezüglich H₂O₂ und bezüglich des Katalysators.
 b) Geben Sie eine stöchiometrische Gleichung für die Reaktion an.
 Geben Sie ein Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion an.
 c) Berechnen Sie die Konzentration von H₂O₂ (in mol/l) zu Beginn des Experiments Nr. 4 sowie nach 4 Minuten.
 d) Der Mechanismus wird als Abfolge zweier Reaktionen betrachtet:



Laufen die beiden Reaktionen gleich oder unterschiedlich schnell ab? Bestimmt eine der beiden Teilreaktionen die beobachtete Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung oder tun es beide?

- e) Nehmen Sie an, dass die Reaktion das Arrheniusgesetz über den Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie E_a und der Geschwindigkeitskonstanten k befolgt ($k = A e^{-E_a/(R T)}$). Dabei ist T die absolute Temperatur und A ein konstanter Faktor.
 Berechnen Sie die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Anwesenheit verschiedener Katalysatoren in Bezug auf den ersten Katalysator.

Nr.	Katalysator	E_a in kJ/mol	rel. Geschwindigkeit bei 22°C
1	Oberflä. des Reaktionsgefäßes	73,3	1
2	I ⁻	56,2	
3	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	42,4	
4	Enzymkatalysator	1,74	

- f) In der Mitte des letzten Jahrhunderts wurden sehr präzise kinetische Messungen der Reaktion von H₂O₂ mit HI im Temperaturbereich von 0 bis 50°C durchgeführt. Dabei ergaben sich die folgenden Beziehungen:
 Setzt man die relative Geschwindigkeit bei 0,0°C gleich 1,00, so ist sie 8,27 bei 25°C und 49,3 bei 50°C.
 Mit diesen Daten war es möglich den absoluten Nullpunkt als die Temperatur zu berechnen, bei der keine Reaktion mehr abläuft. So brauchen Sie es nicht zu machen.

Benutzen Sie die Arrheniusgleichung (siehe Aufgabenteil e)), die damals noch nicht bekannt war, um mit den gegebenen Daten den absoluten Nullpunkt zu berechnen.

Aufgabe 3-14

Gegeben sei die Zelle $\gg \text{Ni(s)} / \text{Ni}^{2+}(\text{aq}, 1,00 \text{ mol/l}) // \text{Pb}^{2+}(\text{aq}, 1,00 \text{ mol/l}) / \text{Pb(s)} \oplus$ (25°C).

a) Geben Sie die Zellreaktion an.

Die Konzentration der Nickelionen in der einen Halbzelle wird konstant gehalten, während die Konzentration der Bleiionen variiert wird. Dabei ergibt sich die folgende Abhängigkeit der Zellspannung E von der Pb^{2+} -Ionenkonzentration:

$c(\text{Pb}^{2+})$ in mol/l	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$
Zellspannung E in V	0,091	0,061	0,032	0,002	-0,028

b) Zeichnen Sie den Graphen $E = f(\lg c(\text{Pb}^{2+}))$.

c) Deuten Sie den Vorzeichenwechsel.

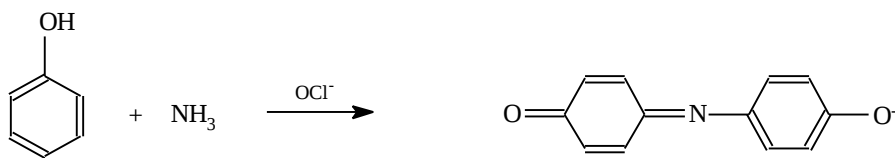
d) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_c für die Zellreaktion. Nutzen Sie dazu die Zeichnung.

Eine Blei(II)-nitratlösung ($c = 0,100 \text{ mol/l}$) wird mit einem Überschuss an Nickelpulver geschüttelt. Nehmen Sie dabei $K_c = 11,5 \cdot 10^3$ für $\text{Pb}^{2+} + \text{Ni(s)} \rightleftharpoons \text{Pb(s)} + \text{Ni}^{2+}$ an.

e) Berechnen Sie die Pb^{2+} -Ionenkonzentration im Gleichgewicht bei 25°C.

Aufgabe 3-15

Ammoniak kann photometrisch nach der Reaktion mit Phenol in Anwesenheit von Hypochlorit bestimmt werden:



blau, $\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$

In 7,56 mg einer Probe von Rinder-Myoglobin wurde der vorhandene Stickstoff in Ammoniak umgewandelt, die Probe dann auf 100,0 ml verdünnt. Danach wurden 10,0 ml dieser Lösung in einen 50,0 ml Messkolben gegeben, mit 5 ml Phenollösung und 2 ml Hypochloritlösung versetzt und dann auf 50,0 ml aufgefüllt. Die Lösung wurde 30 Minuten stehen gelassen. Dann wurde die Extinktion bei 625 nm in einer 1,00 cm Küvette gemessen.

Daneben wurde eine Standardlösung aus 0,0154 g NH_4Cl in 1 l Wasser hergestellt. 5,00 ml dieser Lösung wurden in einen 50,0 ml Messkolben gegeben und dann wie oben beschrieben analysiert.

Außerdem wurde eine Blindprobe, bei der sich destilliertes Wasser in der Küvette befand, gemessen.

Probe	Extinktion bei 625 nm
Blindprobe	0,132
Referenzprobe	0,278
unbekannte Probe	0,711

- a) Berechnen Sie den molaren Extinktionskoeffizienten des blauen Produkts.
 b) Berechnen Sie den Massenanteil (in Prozent) von Stickstoff im Myoglobin.

Aufgabe 3-16

Es gibt einige verschiedene Säure-Base-Theorien bzw. Definitionen. Eine von ihnen bezieht sich auf Lösungsmittel, die eine Eigendissoziation zeigen:



Nach dieser Theorie ist eine Substanz, die den kationischen Anteil des Lösungsmittels (H_2Sol^+) erhöht, eine Säure, und eine Substanz, die diesen Anteil erniedrigt (bzw. den anionischen Anteil erhöht), eine Base.

So ist die Eigendissoziation von Wasser $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
 und Säuren sind Stoffe, die $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ erhöhen, Basen sind Stoffe, die $c(\text{OH}^-)$ erhöhen.

In Ethanol ist $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$
 und Säuren sind Stoffe, die $c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+)$ erhöhen, Basen sind Stoffe, die $c(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-)$ erhöhen.
 Eine Neutralisation ist dann eine Reaktion, bei der eine Säure mit einer Base reagiert, wobei ein Salz und das Lösungsmittel entstehen.

Bezogen auf diese Theorie ist dann $\text{pH} = -\log c(\text{H}_2\text{Sol}^+)$.

(Diese Theorie ist auch auf „protonenfreie“ Lösungsmittel anwendbar.)

- a) Geben Sie ein Beispiel für eine Säure und eine Base in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel.
 b) Das Ionenprodukt von Ammoniak beträgt $1,0 \cdot 10^{-29} (\text{mol}/\ell)^2$. Welchen pH-Wert hat reines flüssiges Ammoniak?
 c) Ist Wasser eine Säure oder eine Base in flüssigem Ammoniak? Begründen Sie Ihre Antwort.
 d) Begründen Sie, warum CH_3COOH in flüssigem Ammoniak eine Säure ist. Ist sie dabei stärker oder schwächer als in wässriger Lösung?
 e) Kann eine Verbindung, die in Wasser eine starke Säure ist, in flüssigem Ammoniak eine schwache Base sein? Wenn es zutrifft, geben Sie ein Beispiel, wenn Sie es verneinen, dann begründen Sie Ihre Antwort.
 f) Zeigen Sie, dass NaOH in flüssigem Ammoniak ein Salz ist. Geben Sie ein Beispiel für eine Reaktion an, bei der es in flüssigem Ammoniak gebildet wird.
 g) Gibt es eine Verbindung, die in Wasser eine Base ist, in flüssigem Ammoniak eine Säure? Geben Sie ein Beispiel oder begründen Sie Ihre Verneinung.
 h) Weg vom Ammoniak! Gibt es ein Lösungsmittel, in dem Wasser eine Base ist? Geben Sie ein Beispiel oder begründen Sie Ihre Verneinung.

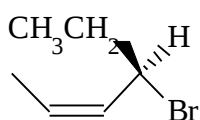
- i) Gibt es in Tetrachlormethan Säuren und Basen? Geben Sie ein Beispiel oder begründen Sie Ihre Verneinung.

(Beachten Sie: Alle Begriffe in den Aufgaben beziehen sich auf die oben erklärte Theorie der Solvosysteme)

Aufgabe 3-17

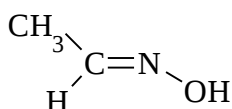
- I) Gibt es zu den Verbindungen a) bis d) Stereoisomere? Zeichnen Sie ggf. die Formeln der Stereoisomeren, geben Sie die Art der Isomere (Enantiomere, cis-trans (E-,Z-) – Isomere, Diastereomere, keine) an und bezeichnen Sie die jeweiligen Isomere mit der E/Z- bzw. R/S-Nomenklatur (nicht vollständiger IUPAC-Name!)

a)

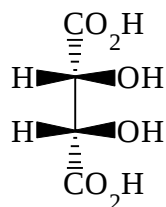


b) CH_2Cl_2

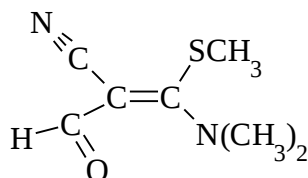
c)



d)



- II) Die nachfolgende Verbindung lässt sich bei 25°C nicht als z/e-Isomere isolieren. Begründen Sie!

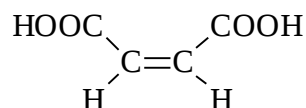


Aufgabe 3-18

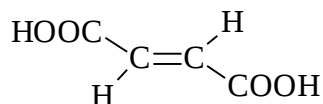
Brom reagiert mit Doppelbindungen zu Bromkohlenwasserstoffen in einer elektrophilen Addition.

- Geben Sie die Reaktion von Ethen mit Brom als Reaktionsgleichung wieder. Formulieren Sie dazu den Reaktionsmechanismus der Additionsreaktion!
- Welche Verbindungen erhält man, wenn man Ethen in eine wäßrige Lösung von Brom und Natriumchlorid leitet? Formulieren Sie auch diesen Reaktionsmechanismus!
- Geben Sie den Mechanismus der elektrophilen Addition von Brom an nachfolgenden Verbindungen an, und benennen Sie alle Produkte vollständig (d.h. auch mit R/S- bzw. E/Z-Nomenklatur) nach der IUPAC-Nomenklatur.

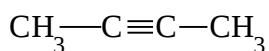
i) Maleinsäure



ii) Fumarsäure

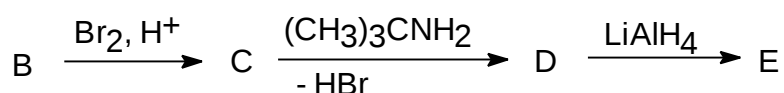
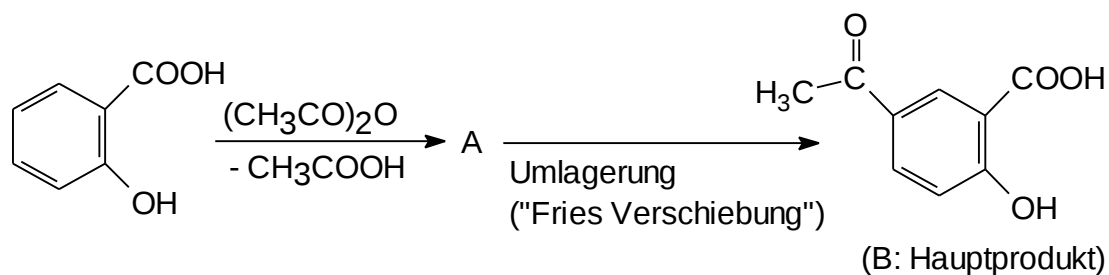


iii) Butin



Aufgabe 3-19

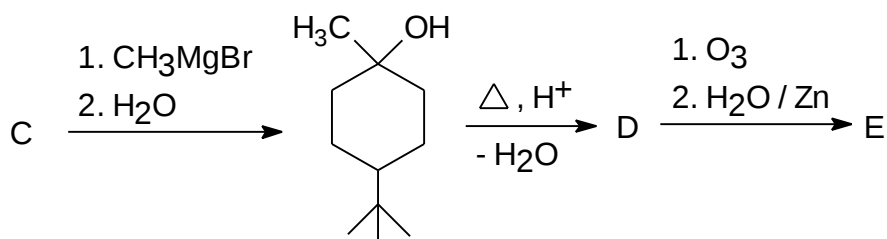
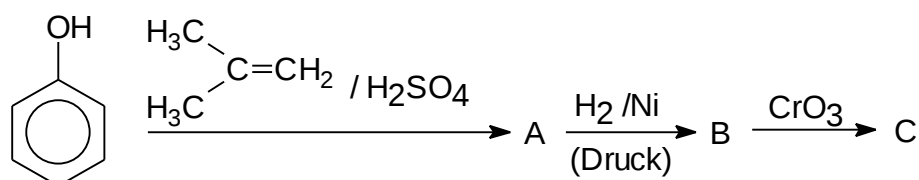
Ergänzen Sie die folgenden Strukturen in der nachfolgenden Reaktionssequenz.



(E zeigt im IR keine C=O-Banden mehr.)

Aufgabe 3-20

a) Geben Sie die fehlenden Verbindungen im nachfolgenden Schema an:



Δ = erhitzt!

b) Geben Sie den Reaktionsmechanismus für die Umsetzung von Phenol zur Verbindung **A** an.

c) Geben Sie die einzelnen Reaktionsschritte für die allgemeine Reaktion von **D** nach **E** an.

Vierte Runde (Theorie)

(Es stand dieselbe Formelsammlung wie in der 3.Runde und ein Periodensystem zur Verfügung)

Aufgabe 4-1

Eine Lösung von Cer(IV)-sulfat sollte standardisiert werden. Dazu waren die folgenden Lösungen bzw. Substanzen gegeben:

Festes Natriumoxalat, Kaliumpermanganatlösung sowie Eisen(II)-sulfatlösung, jeweils unbekannter Konzentration.

Es wurden drei Titrations in saurer Lösung (jeweils mit einem Überschuss an Schwefelsäure) durchgeführt mit den folgenden Ergebnissen:

- 1) 0,2228 g Natriumoxalat verbrauchten 28,74 cm³ Kaliumpermanganatlösung.
- 2) 25,00 cm³ Eisen(II)-sulfatlösung verbrauchten 24,03 cm³ Kaliumpermanganatlösung.
- 3) 25,00 cm³ Eisen(II)-sulfatlösung verbrauchten 22,17 cm³ Cer(IV)-sulfatlösung.

1.1 Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die drei Titrations an.

1.2 Berechnen Sie die Konzentration der Cer(IV)-sulfatlösung.

Es gelten die folgenden Standardpotentiale:

$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	$E^\circ = 0,77 \text{ V}$
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	$E^\circ = 1,61 \text{ V}$

1.3 Berechnen Sie K_c für die Reaktion $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$.

(Für den Rest der Aufgabe sollen Standardbedingungen angenommen werden.)

Eine Eisen(II)-sulfatlösung wird mit einer Cer(IV)-sulfatlösung titriert.

1.4 Berechnen Sie das Verhältnis $\frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$ am Äquivalenzpunkt.

1.5 Berechnen Sie das Potential der Lösung am Äquivalenzpunkt.

Benutzt man zur Endpunkterkennung einer solchen Titration einen Redoxindikator (In) mit $E^\circ = \text{Potential der Lösung am Äquivalenzpunkt}$, treten keine Probleme mit der Genauigkeit der Endpunkterkennung auf.

Nun ist aber für den benutzten Indikator $\text{In}_{\text{Ox}} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{In}_{\text{Red}}^{2-}$ $E^\circ = 0,80 \text{ V}$.

Der Farbumschlag ist zu erkennen, wenn $\frac{c(\text{In}_{\text{Ox}})}{c(\text{In}_{\text{Red}})} = \frac{10}{1}$ ist.

1.6 Bestimmen Sie $\frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$ am Umschlagspunkt dieses Indikators und geben Sie den prozentualen Fehler bei der so durchgeführten Titration an.

Aufgabe 4-2

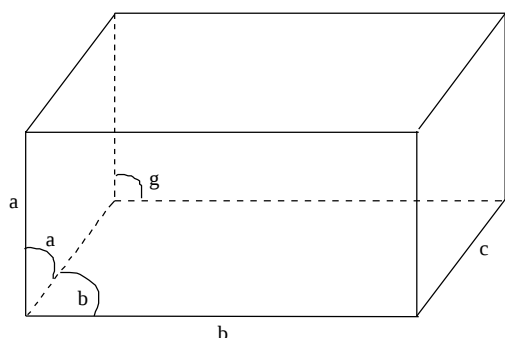
- 2.1 Das Nuklid ^{80}Ge ist radioaktiv und zerfällt sich unter Aussendung von β -Strahlen. *Welches Nuklid wird bei diesem Prozeß gebildet?*
- 2.2 ^{148}Gd ist radioaktiv und zeigt α -Zerfall. *Welches Nuklid wird gebildet?*
- 2.3 Blei hat 4 stabile Isotope: 204, 206, 207 und 208. Eins von ihnen ist das Endprodukt einer Zerfallsreihe, die bei ^{235}U beginnt. *Geben Sie an und begründen Sie, um welches Bleisotop es sich handelt.*
- 2.4 *Wieviel β -Zerfälle waren am Prozeß in 2.3 beteiligt?*
- 2.5 Natürlich vorkommendes Bi besteht nur aus dem Nuklid ^{209}Bi . Es wurde mit α -Teilchen beschossen. Bei dem dann ablaufenden Prozeß wurden zwei Neutronen abgegeben. *Welches Nuklid wurde gebildet?*

Im Jahr 1988 wurde das berühmte Turiner Leichentuch mit der Radio-Carbon-Methode untersucht. Während die Aktivität von 1g Kohlenstoff aus lebenden Organismen 735 Zerfälle pro Stunde ausmacht, zeigte 1g Kohlenstoff aus dem Leichentuch die Aktivität von 677 Zerfällen pro Stunde. Die Halbwertszeit von ^{14}C beträgt 5750 Jahre.

- 2.6 *Berechnen Sie, auf welches Jahr die Herstellung des Tuches ungefähr datiert werden kann.*

Aufgabe 4-3

Das Mineral Paragonit mit der Summenformel $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem. Das Bild einer monoklinen Elementarzelle sieht so aus:



$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\beta \neq 90^\circ$$

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

Für Paragonit ergab die Röntgenstrukturanalyse

$$a = 5,13 \text{ \AA} \quad b = 8,89 \text{ \AA} \quad c = 19,00 \text{ \AA} \quad \beta = 95^\circ. \quad [1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}]$$

Die Dichte von Paragonit beträgt $\rho = 2,9 \text{ g/cm}^3$.

Die oben angegebenen Größen a , b und c sind tatsächliche Längen zwischen verschiedenen symmetrieäquivalenten parallelen Ebenen von Anionen und/oder Kationen im Kristall.

Die Röntgenquelle emittiert Strahlen der Wellenlänge $1,54 \text{ \AA}$.

- 3.1 Unter welchem Winkel tritt für den Ebenenabstand a ($5,13 \text{ \AA}$) Beugung 1.Ordnung auf?
- 3.2 Leiten Sie eine Formel für das Volumen der monoklinen Zelle als Funktion der Größen a , b , c und β ab.
- 3.3 Berechnen Sie unter Verwendung der obigen Daten die Anzahl der Aluminiumatome (bzw. -ionen) in einer Elementarzelle von Paragonit.

Aufgabe 4-4

Milchsäure wird bei starker Aktivität in den Muskeln gebildet (anaerober Metabolismus). Im Blut wird Milchsäure durch Hydrogencarbonat neutralisiert. Dabei bleibt das gebildete Kohlendioxid in Lösung.

Milchsäure (HL) ist eine einbasige Säure mit der Säurekonstante $K_{\text{HL}} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$. Die Säurekonstanten für Kohlensäure betragen $K_{\text{a1}} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ und $K_{\text{a2}} = 4,7 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$.

- 4.1 Berechnen Sie den pH-Wert einer Lösung von HL ($c = 3,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$).
- 4.2 Berechnen Sie den Wert der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion zwischen Milchsäure und Hydrogencarbonat.

Zu $1,00 \text{ l}$ einer Lösung von NaHCO_3 ($c = 0,024 \text{ mol/l}$) werden $3,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ Milchsäure zugegeben, dabei findet keine Volumenänderung und vollständige Neutralisation von HL statt.

- 4.3 Berechnen Sie den pH-Wert der NaHCO_3 -Lösung, bevor Milchsäure zugegeben wurde, mit Hilfe einer Näherungsformel.
- 4.4 Berechnen Sie den pH-Wert, nach der Zugabe von Milchsäure.

Man kann die Berechnung von 4.3 auch genau durchführen mit einem Gleichungssystem, das zu einer Gleichung höheren Grades für $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ führt. Diese Gleichung hat die Lösung $4,61 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l} < c(\text{H}_3\text{O}^+) < 4,62 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$.

- 4.5 Stellen Sie das Gleichungssystem auf, das zur genauen Berechnung nötig ist. (Nur Aufstellen der verschiedenen Gleichungen, keine Berechnungen).

Durch körperliche Anstrengung änderte sich der pH-Wert im Blut eines Menschen durch Bildung von Milchsäure von 7,40 auf 7,00. Betrachten Sie das Blut für diese Aufgabe als eine wässrige Lösung mit $\text{pH} = 7,40$ und $c(\text{HCO}_3^-) = 0,022 \text{ mol/l}$ (Gleichgewichtskonzentration).

- 4.6 Welche Stoffmenge Milchsäure wurde zu einem Liter dieser Lösung hinzugefügt, wenn sich der pH-Wert auf 7,00 ändert?

Aufgabe 4-5

Die Komponenten einer Gasmischung können an porösen Feststoffen adsorbieren. Man erhält eine kondensierte Phase, die auch absorbierte Phase genannt wird.

Die Zusammensetzung einer Gasmischung kann durch die Partialdrucke p_i der beteiligten Komponenten charakterisiert werden.

Die Zusammensetzung der absorbierten Phase kann durch den "Bedeckungs"-Anteil Θ_i jeder Komponente i angegeben werden, wobei Θ_i definiert ist als das Verhältnis der Masse der absorbierten Komponente i und der insgesamt absorbierbaren Masse auf der Feststoffportion. Θ_i kann die Werte zwischen 0 und 1 annehmen.

Die Gesamtgeschwindigkeit r_i des Absorptionsprozesses für eine Komponente i kann als Kombination zweier Schritte ausgedrückt werden:

- 1) Hinweg (Absorption) mit einer Geschwindigkeit, die proportional zum Partialdruck der Komponente i und zum Anteil der freien Plätze auf dem Festkörper ist.
- 2) Rückweg (Desorption) mit einer Geschwindigkeit, die proportional zum Bedeckungsanteil der Komponente i ist.

Ein reines Gas A befinde sich über einem porösen Festkörper

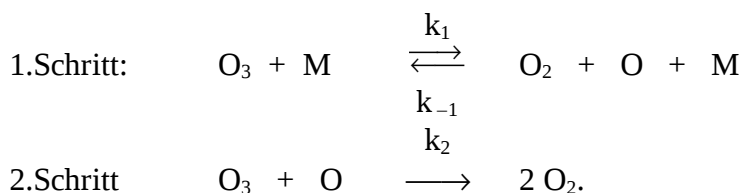
5.1. Geben Sie eine Gleichung der Gesamtabsorptionsgeschwindigkeit r_A an.

5.2. Geben Sie eine Beziehung zwischen Q_A und p_A , z.B. $Q_A = f(p_A)$, im Gleichgewicht an, wenn $r_A = 0$ ist.

Zeichnen Sie Q_A als Funktion von p_A , setzen Sie dabei alle anderen Parameter gleich 1.

5.3. Geben Sie an, ob $Q_A = 1$ sein kann und bestimmen Sie ggf. den zugehörigen Wert des Partialdruckes von A in der Gasphase.

Die Chemie des Ozons in der Atmosphäre ist recht komplex. Von besonderer Bedeutung sind die Wege, auf denen es sich zersetzt. Auf einem dieser Wege glaubt man gefunden zu haben, dass der Energietransfer von einem Ozonmolekül auf ein drittes Teilchen wie z.B. ein Stickstoff- oder Sauerstoffmolekül eine Rolle spielt. Die Schritte dieses Mechanismus sind unten angegeben, M steht dabei für das dritte Teilchen:



Im 1.Schritt stellt sich sehr schnell ein Gleichgewicht ein.

5.4. Leiten Sie ein Geschwindigkeitsgesetz für den Zerfall des Ozons nach diesem Mechanismus ab, das nicht mehr die Größe $c(\text{O})$ enthält.

Aufgabe 4-6

Für die Dehydrierung von Ethan seien die folgenden Daten gegeben:

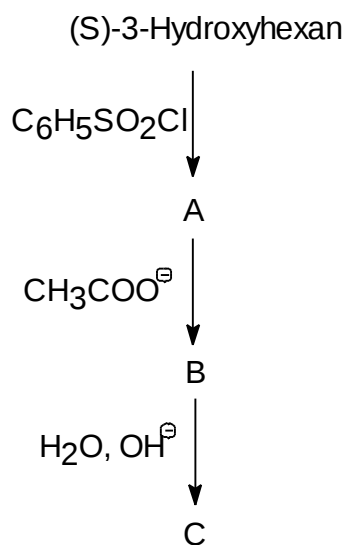
$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{900\text{K}} &= 22,39 \text{ kJmol}^{-1} \\ S^\circ_{900\text{K}}(\text{H}_2) &= 163,0 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \\ S^\circ_{900\text{K}}(\text{Ethan}) &= 319,7 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \\ S^\circ_{900\text{K}}(\text{Ethen}) &= 291,7 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

- 6.1 Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Dehydrierung an.
- 6.2 Berechnen Sie K_p für die Reaktion(Dehydrierung) bei 900 K in der Einheit hPa.
- 6.3 Ermitteln Sie die Hydrierwärme von Ethen bei 627°C
- 6.4 Im Gleichgewicht herrsche in einem Gefäß ein Gesamtdruck von 2 atm.
Berechnen Sie K_c (mit Einheiten!) und K_x .
(Dabei sind c die Konzentration und x der Molenbruch.)
- 6.5 Welche Zusammensetzung (in Volumenprozent) hat das Reaktionsgemisch, wenn man Ethan bei 627°C über einen Dehydrierungskatalysator leitet? Der Gesamtdruck im Gleichgewicht betrage hier 1013 hPa.
- 6.6 Berechnen Sie K_p bei 600 K unter der Voraussetzung, dass ΔH° und ΔS° für die Dehydrierung im Temperaturintervall von 600 K bis 900 K konstant sind.
- 6.7 Interpretieren Sie den Unterschied der in 6.2 und 6.6 errechneten K_p -Werte kurz.

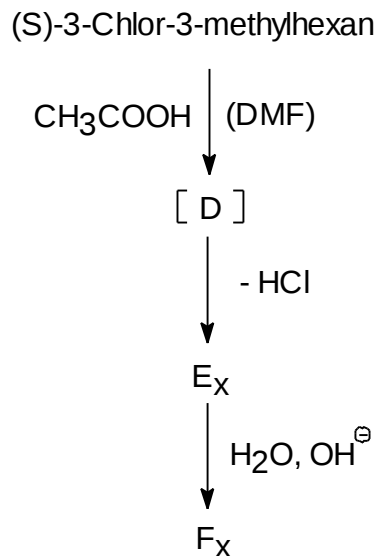
Aufgabe 4-7

Zwei Reaktionswege sollen miteinander verglichen werden:

Weg 1:



Weg 2:



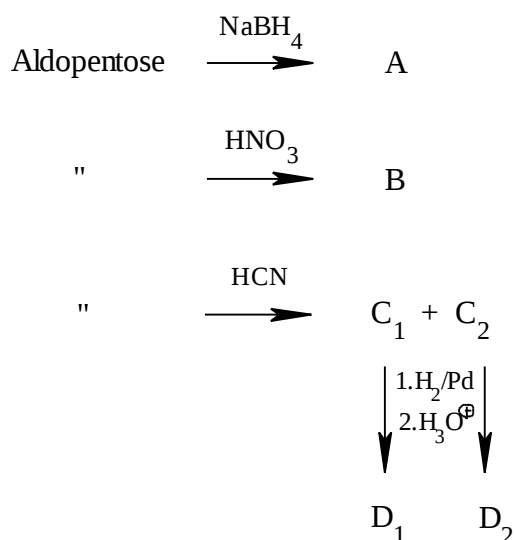
- a) Zeichnen Sie die Verbindungen **A** bis **F**. Geben Sie jeweils an, ob es sich um eine **R**- oder **S**-Konfiguration handelt (nach CIP-Regeln).
- b) Um welchen Reaktionstypen handelt es sich jeweils im 1. Schritt?
Mit welchen Bedingungen kann die Reaktionsgeschwindigkeit auf Weg 1 und Weg 2 erhöht werden?

Aufgabe 4-8

Die Verbindung (2 R, 3 S, 4 S)-2,3,4,5-Tetrahydroxypentanal ist ein Zucker, eine sogenannte Aldopentose.

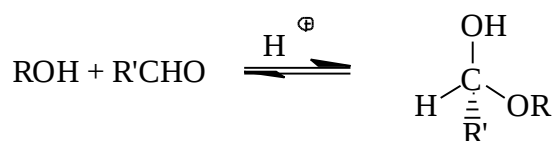
- a) Zeichnen Sie diesen Zucker in der Fischerprojektionsformel!
- b) Geben Sie an, ob ein D- oder ein L-Zucker vorliegt!

Nachfolgende Reaktionen werden mit der oben angegebenen Aldopentose durchgeführt:



- c) Geben Sie in der Fischerprojektionsformeln die Reaktionsprodukte A, B, C1, C2, D1 und D2 an!

Alkohole reagieren mit Aldehyden reversibel zu Halbacetalen nach folgender Reaktion:

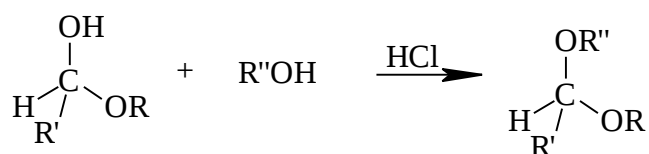


- d) Um was für eine Reaktion handelt es sich (aus Sicht des Aldehyds)?

Viele Zucker reagieren intramolekular unter Ringbildung zu einem derartigen Halbacetal. Diese Halbacetale können am anschaulichsten mit der Haworth- Projektionsformel beschrieben werden.

- e) Zeichnen Sie von D1 und D2 jeweils die entsprechenden Halbacetale in der Schreibweise nach Haworth! Beachten Sie dabei, dass bei der Ringbildung ein neues Stereozentrum entsteht. Zeichnen Sie alle möglichen Isomere. Markieren Sie dieses neu gebildete Zentrum mit einem Stern (*), und geben Sie jeweils an, ob es sich um einen α - oder β -Zucker handelt!

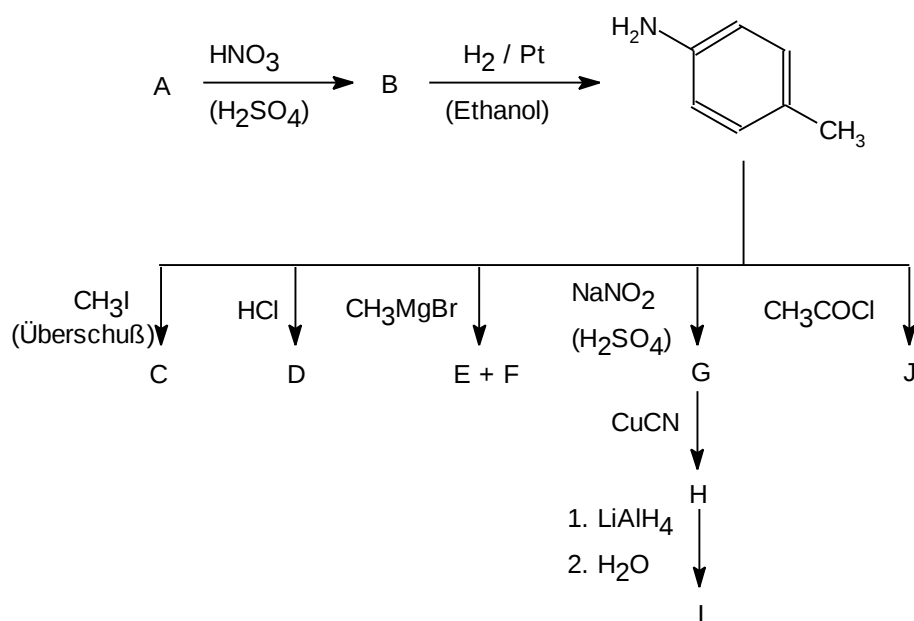
Halbacetale reagieren mit einem Alkohol und einer Säure als Katalysator zu einem Acetal:



- f) Wählen Sie einen beliebigen α -Zucker (D1 oder D2) der als Halbacetal vorliegt, und lassen Sie diesen α -Zucker mit Methanol reagieren. Formulieren Sie diese Reaktionsgleichung mit Hilfe der Haworth-Projektionsformeln!
- g) Gibt es ein Nebenprodukt in sehr geringen Mengen? Warum?

Aufgabe 4-9

Vervollständigen Sie die nachfolgende Reaktionen, und geben Sie jeweils die entsprechenden Verbindungen A bis J an.



Aufgabe 4-10

Elemente der 8. Nebengruppe bilden eine Fülle unterschiedlicher Komplexe. Folgende Kobaltkomplexe sollen nachfolgend genauer untersucht werden:

Komplex 1 enthält neben dem Zentralatom Kobalt die folgenden Gruppen $(\text{CO}_3)^{2-}$, NO_3^- und 5 NH_3 -Gruppen. Der rote Komplex hat sein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$.

Komplex 2 enthält neben dem Zentralatom Kobalt 3 Ionen Cl^- und 5 NH_3 -Gruppen. Der rot-violette Komplex hat sein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 534 \text{ nm}$.

Komplex 3 enthält neben dem Zentralatom Kobalt 3 Ionen Cl^- und 6 NH_3 -Gruppen. Der gelbrote Komplex hat sein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 475 \text{ nm}$.

Komplex 4 enthält neben dem Zentralatom Kobalt ein Molekül H_2O , 3 Gruppen NO_3^- und 5 NH_3 -Gruppen. Der rote Komplex hat sein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$.

Komplex 5 enthält neben dem Zentralatom Kobalt 3 Ionen Br^- und 5 NH_3 -Gruppen. Der violette Komplex hat sein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 552 \text{ nm}$.

Die räumliche Anordnung aller Komplexe ist ein Oktaeder.

- Geben Sie die Formeln und den Namen (IUPAC) der fünf Komplexe an!
- Begründen Sie allgemein mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie das Auftreten einer Absorption im angegebenen Wellenlängenbereich bei den Komplexen!
- Begründen Sie die Unterschiede in den Absorptionsmaxima λ_{max} der verschiedenen Komplexe und ordnen Sie die Liganden nach ihrer Ligandenstärke in einer Reihe!

Vierte Runde (Praxis)

1. Quantitative Cu^{2+} -Salz-Bestimmung

Cu^{2+} -Salze werden mit Iodidsalzen zu Cu^+ -Salzen reduziert. Dabei entsteht Iod löslich als I_3^- -Ion. Dieses kann mit einer eingestellten Thiosulfatlösung wieder zu I^- -Ionen reduziert werden, wobei Tetrathionat-Ionen entstehen (Iodometrische Titration).

Vorgegebene Lösungen und Chemikalien auf den Labortischen:

Indikatoren (Stärke, Eosin, Murexid)	Indikatorpapier
festes Ammoniumchlorid	verdünnte Ammoniaklösung
EDTA-Lösung, 0,1 M	Silbernitrat-Lösung, 0,1 M
Natriumthiosulfat-Lösung, 0,1 M	Essigsäure zum Ansäuern
1 M Schwefelsäure	festes Kaliumiodid

Lösungen, die mit dest. Wasser aufgefüllt werden müssen:

Kaliumiodid-Lsg. in einem 100ml-Kolben Kupfersalz-Lsg. in einem 250ml-Kolben

Aufgabe 1: Titrieren Sie die gegebene, ca. 0,05 M I^- -Lösung nach Fajans (Indikator: Eosin) mit eingestellter AgNO_3 -Lösung. (Kräftig rühren!). Die zu titrierende Lösung muß mit wenig Essigsäure angesäuert werden, der zu beobachtende Farbumschlag verläuft von orangegelb zu leuchtendem Rosa.

a) Formulieren Sie alle Reaktionsgleichungen.

b) Machen Sie folgende Angaben:

I^- -Lösung =	ml (Vorlage)
Titrationsergebnisse:	
AgNO_3 -Lösung = 1.	ml
2.	ml
3.	ml

c) Berechnen Sie den Gehalt der I^- -Lösung im mol/l.

Aufgabe 2: Titrieren Sie die vorgegebene Cu^{2+} -Salzlösung iodometrisch.

Zu der Vorlage der Kupfersalz-Lösung gibt man 10ml 1M Schwefelsäure und eine großzügige Spatelspitze festes Kaliumiodid (der Cu^{2+} -Gehalt liegt zwischen 0,02 und 0,07M). Als Indikator verwendet man Stärkelösung, titriert wird mit Natriumthiosulfat-Lösung. Man titriert, bis eine bleibende (ca. 30 sec.) weiße Farbe erscheint. Die Farbe schlägt nach einiger Zeit wieder ins Bläuliche um.

Aufgaben 4.Runde (Praxis)

- a) Formulieren Sie alle Reaktionsgleichungen. Warum färbt sich die Lösung wieder blau?
- b) Machen Sie folgende Angaben:
- | | |
|---|--------------------|
| Cu^{2+} -Salzlösung = | ml (Vorlage) |
| I^- -Lösung = | ml (als Überschuß) |
| Titrationsergebnisse: Thiosulfatlösung = 1. | ml |
| | 2. ml |
| | 3. ml |
- c) Berechnen Sie den Gehalt der Cu^{2+} -Lösung in mol/l.

Aufgabe 3: Kupfer(II)-salze lassen sich komplexometrisch mit EDTA titrieren.

Der Indikator ist Murexid. Die Titration ist genauer, wenn die Cu^{2+} - Konzentration nicht so groß ist, daher sind kleinere Titrationsgänge (10ml) günstiger. Die Cu^{2+} -Lösung wird mit so viel verdünnter Ammoniaklösung versetzt, bis sich das entstandene Hydroxid gerade wieder löst. Ein Überschuß muß vermieden werden, weil der pH-Wert 8 nicht überschritten werden darf. Durch die Zugabe von festem Ammoniumchlorid muß der pH-Wert unter 8 gesenkt werden (Indikatorpapier). Nach Zugabe von reichlich (mind. 20 Tropfen) Murexid - Indikator titriert man die schmutzig braune Lösung sofort mit der EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag nach kräftig violett. Sollte der Farbumschlag sehr undeutlich sein, kann es helfen, die zu titrierende Lösung etwas mit dest. Wasser zu verdünnen.

- a) Formulieren Sie die Reaktionen der Titration und des Farbumschlags.
Wie kommt der Farbumschlag zustande?
- b) Machen Sie folgende Angaben:
- | | |
|--------------------------------|--------------|
| Cu^{2+} -Salzlösung = | ml (Vorlage) |
| EDTA-Lösung = 1. | ml |
| | 2. ml |
| | 3. ml |
- c) Berechnen Sie den Gehalt der Cu^{2+} -Salzlösung.

2. Organische Synthese: Darstellung von Hydrazonen

Vorgegeben Lösungen und Chemikalien auf den Labortischen:

200mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin, gelöst in 5ml Methanol im Becherglas konz. Schwefelsäure Reagenzglas mit einem unbekannten Aldehyd oder Keton

Ethanol, festes Silbernitrat (0,5g), Natriumhydroxidlösung,
konz. Ammoniak, Schiffssches Reagens

1. In dem vor Ihnen stehenden Becherglas 1 befinden sich 200mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 5ml Methanol. (Vorsicht **GIFT!** Die Arbeit erfordert das **Tragen von Handschuhen!**) Zu dieser Suspension wird langsam (!) soviel konzentrierte Schwefelsäure (ca. 5ml) zuge- tropft, bis sich das 2,4-Dinitrophenylhydrazin vollständig löst (gut vermischen). Dann wird von dem Keton bzw.Aldehyd, das sich im Reagenzglas befindet, 5ml abpipettiert und zu der gelben Lösung gegeben.
Nun sollte das kristallisierte 2,4-Dinitrophenylhydrazon nach wenigen Minuten ausfallen. Ist das nicht der Fall, gibt man solange 1M Schwefelsäure hinzu, bis das farbige Hydrazon ausfällt.
Nach Abnutschen der Kristalle wird in Ethanol umkristallisiert, erneut abgenutscht, gewa- schen und durch Durchsaugen von Luft getrocknet.
Geben Sie die Reaktionsgleichung für 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit Aceton als Beispiel an.

- Während die Kristalle an der Luft trocknen, wird über weitere Nachweisreaktionen ermit- telt, ob es sich bei der vorliegende Verbindung um ein Aldehyd oder ein Keton handelt.
2. Die Nachweise sollen mit **Tollens-Reagens** und mit **Schiffschen-Reagens** durchgeführt werden.

Mit Tollens-Reagens: In einem sauberen (neuen) Reagenzglas werden zwei Tropfen der Substanz mit 2 bis 3ml frisch zubereiteten Tollens-Reagens versetzt. Wenn sich in der Kälte kein Silberspiegel bildet, wird kurze Zeit auf 60-70°C im Wasserbad erwärmt.

Herstellung des Tollens-Reagens: Man löst 0,5g Silbernitrat im 5ml Wasser und mischt einen Teil dieser Lösung mit dem gleichen Volumen einer NaOH-Lösung (soll insgesamt etwa 2ml ergeben). Das ausgefallene Silberoxid wird durch vorsichtige Zugabe von kon- zentriertem Ammoniak wieder aufgelöst.

(**VORSICHT:** Beim Stehen bildet sich hochexplosives Knallsilber, deshalb Reste des Rea- gens **sofort** durch Ansäuern vernichten!!)

Mit Schiffschen Reagens: Zu 2 Tropfen der organischen Verbindung werden 2ml Schiff- sches Reagens gegeben und gut geschüttelt. Mit Aldehyden färbt sich die Lösung rosa, während in der Regel mit Ketonen keine Färbung auftritt.

Beobachtung bei Reaktion mit Tollens-Reagens:

Beobachtung bei Reaktion mit Schiffschen Reagens:

Folgerung:

Nachdem bestimmt wurde, ob ein Keton oder ein Aldehyd vorliegt, ermittelt man mit Hilfe der Kofler Bank den Schmelzpunkt des hergestellten Hydrazons.

Schmelzpunkt des Hydrazons:

Teil 2

Die Lösungen der Aufgaben der ersten vier Runden

Die Lösungen sind ausführlicher dargestellt, als es von den Schülern erwartet wird. Es soll denen, die ein Fachgebiet nicht so gut beherrschen, helfen, die Lösungswege nachzuvollziehen.

Die Lösungen der ersten Runde

Lösung Aufgabe 1-1

Diese Aufgabe soll Schüler anregen, Lehrbücher der anorganischen Chemie zu benutzen. Es kommt nicht auf Vollständigkeit an. Jede richtige Reaktion zu einer neuen Verbindung wird mit 0,5 Punkten bewertet, insgesamt gibt es aber nicht mehr als 5 Punkte. Dieser Lösungsvorschlag erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

- Aus Luft kann z.B. nach dem Lindeverfahren reiner Sauerstoff und reiner Stickstoff gewonnen werden.
- Wasser kann durch Elektrolyse in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt werden

⌘ Stickstoff und Sauerstoff reagieren zu **Stickstoffdioxid**:
$$\text{N}_2 + 2 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{NO}_2$$

⌚ Stickstoffdioxid steht im Gleichgewicht mit **Distickstofftetroxid**:
$$2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$$

⌘ Ammoniaksynthese
$$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3$$

⌘ Ammoniakoxidation zu **Stickstoffmonoxid**:
$$4 \text{NH}_3 + 5 \text{O}_2 \longrightarrow 4 \text{NO} + 6 \text{H}_2\text{O}$$

⊗ **Distickstofftrioxid** durch Sättigen von flüssigem NO_2 (= N_2O_4) mit NO
$$\text{NO} + \text{NO}_{2(\text{fl})} \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_{3(\text{fl})}$$

⊕ **Salpetersäure**:
$$2 \text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4 \text{HNO}_3$$

⊘ **Ammoniumnitrat**:
$$\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$$

⊖ **Distickstoffmonoxid** durch Erhitzen von Ammoniumnitrat:
$$\text{NH}_4\text{NO}_3 \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$$

⊃ Kathodische Reduktion von Salpetersäure zu **Hydroxylamin**:
$$\text{HNO}_3 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \longrightarrow \text{NH}_2\text{OH} + 2 \text{H}_2\text{O}$$

▷ **Ammoniumnitrit** durch Einleiten eines äquimolaren Gemisches von NO und NO₂ in Ammoniaklösung: $\text{NO} + \text{NO}_2 + 2 \text{NH}_4^+ + 2 \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{NH}_4\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Lösung Aufgabe 1-2

Eisencarbonat zerfällt nach $\text{FeCO}_3 \longrightarrow \text{FeO} + \text{CO}_2$
 Ammoniumcarbonathydrat zerfällt nach $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Kochsalz zerfällt nicht.

Mit Hilfe des Gasgesetzes kann man die Gesamtstoffmenge der entstandenen Gase NH₃ und CO₂ berechnen. Die Titration ergibt die Stoffmenge an Fe²⁺ und damit auch die Stoffmenge des aus dem Eisencarbonat entstandenen Kohlendioxids. Zieht man diese Stoffmenge von der Gesamtstoffmenge der entstandenen Gase ab, erhält man die Stoffmenge der aus Ammoniumcarbonathydrat entstandenen Gase (die zu 2/3 aus NH₃ und zu 1/3 aus CO₂ bestehen).

1/3 dieser Reststoffmenge stellt die Stoffmenge Ammoniumcarbonathydrat dar.

Durch Multiplikation mit den entsprechenden Molmassen erhält man die Massen der gesuchten Stoffarten.

Gesamtstoffmenge der entstandenen Gase nach $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$:

$$n = \frac{0,124 \cdot 102100}{8,314 \cdot 295} \text{ mol} = 5,16 \text{ mol}$$

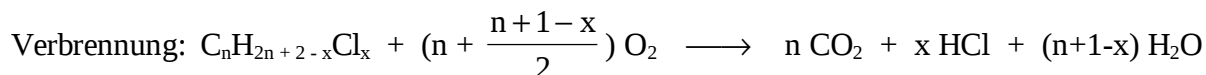
Titration: $6 \text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+_{(\text{aq})} \longrightarrow 6 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
 Stoffmenge Dichromat in einer Probe: $27,2 \cdot 10^{-3} \text{L} \cdot 0,1 \text{ mol/L} = 2,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 Stoffmenge Eisen in einer Probe: $6 \cdot 2,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 1,632 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
 Gesamtstoffmenge Eisen: $100 \cdot 1,632 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = 1,632 \text{ mol}$
Gesamtmasse Eisencarbonat $1,632 \text{ mol} \cdot 115,86 \text{ g/mol} = \mathbf{189,1 \text{ g}}$

Stoffmenge des Gases aus Ammoniumcarbonathydrat: $5,16 \text{ mol} - 1,63 \text{ mol} = 3,53 \text{ mol}$
 Stoffmenge Ammoniumcarbonathydrat: $3,53 \text{ mol} : 3 = 1,18 \text{ mol}$
Gesamtmasse Ammoniumcarbonathydrat: $1,18 \text{ mol} \cdot 114,11 \text{ g/mol} = \mathbf{134,2 \text{ g}}$

Gesamtmasse Kochsalz: $420,0 \text{ g} - 189,1 \text{ g} - 134,2 \text{ g} = \mathbf{96,7 \text{ g}}$

Lösung Aufgabe 1-3

a) Der Chlorkohlenwasserstoff hat die Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2-x}\text{Cl}_x$.



b) Methylorange schlägt bei pH 3,1 bis 4,4 um. Es wird aufgeköcht, um das bei der Titration entstehende CO_2 aus der Lösung zu entfernen.

c) Die Differenz der Stoffmengen von NaOH in der Ausgangslösung und in der Lösung nach dem Einleiten der Verbrennungsgase stellt die Stoffmenge Cl in 3,24 g des Chlorkohlenwasserstoffs dar. (CO_3^{2-} braucht bei der Titration mit Methylorange als Indikator nicht beachtet zu werden, da es sowohl bei der Absorption als auch bei der Rücktitration jeweils der doppelten Menge OH^- entspricht.)

Für $x = 1, 2$ bzw. 3 kann man dann die Molmasse des Chlorkohlenwasserstoffs berechnen und nachsehen, welche Formel jeweils in Frage kommt. Danach muß man überprüfen, ob die durch die Verbrennungsgase entstandene Massenvermehrung der Lösung mit dem gegebenen Wert übereinstimmt.

Stoffmenge NaOH in der Ausgangslösung: $n = 0,2 \cdot V \cdot \rho / M(NaOH)$
 $n = 0,2 \cdot 60 cm^3 \cdot 1,22 g/cm^3 / 40,00 = 0,366 \text{ mol NaOH}$

Titration: $c(NaOH) \cdot V(NaOH) = c(HCl) \cdot V(HCl)$ (HCl, mit der titriert wurde)
 $c(NaOH) = 1,015 \cdot 24,83 / 20 \text{ M} = 1,26 \text{ M}$

In 250 cm^3 der Lösung befinden sich dann $1,26/4 \text{ mol} = 0,315 \text{ mol NaOH}$.

$\Delta n(NaOH) = 0,366 \text{ mol} - 0,315 \text{ mol} = 0,051 \text{ mol}$

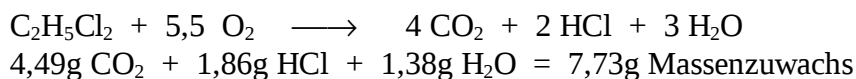
$\Rightarrow 0,051 \text{ mol HCl}$ befanden sich in dem Gas, das durch die Verbrennung von $3,24 \text{ g}$ des Chlorkohlenwasserstoffes entstanden war.

Ist $x = 1$, dann ist $M(Cl\text{-Alkan}) = 3,24 g / 0,051 \text{ mol} = 63,72 \text{ g/mol}$,
 ist $x = 2$, dann ist $M(Cl\text{-Alkan}) = 3,24 g / (0,051:2) \text{ mol} = 127,45 \text{ g/mol}$
 ist $x = 3$, dann ist $M(Cl\text{-Alkan}) = 3,24 g / (0,051:3) \text{ mol} = 191,18 \text{ g/mol}$.

$x = 1$: $M(Cl) = 35,45 \text{ g/mol}$, $M(\text{Rest}) = 28,27 \text{ g/mol}$, sinnvoll nur C_2H_5 ,
 $3,24 \text{ g } C_2H_5Cl$ ($0,050 \text{ mol}$) liefern nach
 $C_2H_5Cl + 3 O_2 \longrightarrow 2 CO_2 + HCl + 2 H_2O$
 $4,42 \text{ g } CO_2 + 1,83 \text{ g } HCl + 1,81 \text{ g } H_2O = 8,06 \text{ g} \neq 7,73 \text{ g Massenzuwachs}$.

$x = 2$: $M(2 Cl) = 70,90 \text{ g/mol}$, $M(\text{Rest}) = 56,55 \text{ g/mol}$, sinnvoll nur C_4H_8 ,
 $3,24 \text{ g } C_4H_8Cl_2$ ($0,0255 \text{ mol}$) liefern nach

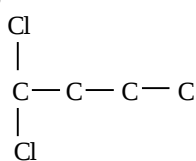
Lösungen 1.Runde



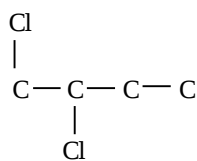
$x = 3$: $M(3 \text{ Cl}) = 106,35 \text{ g/mol}$, $M(\text{Rest}) = 84,82 \text{ g/mol}$, sinnvoll nur C_6H_{11} ,
 $3,24 \text{ g C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}_3$ (0,017 mol) liefern nach
 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}_3 + 8 \text{ O}_2 \longrightarrow 6 \text{ CO}_2 + 3 \text{ HCl} + 4 \text{ H}_2\text{O}$
 $4,51\text{g CO}_2 + 1,87\text{g HCl} + 1,23\text{g H}_2\text{O} = 7,61 \text{ g} \neq 7,73\text{g Massenzuwachs}.$

Die Summenformel lautet **$\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$**

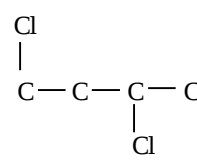
d) Es gibt 6 Konstitutionsisomere (= Strukturisomere):



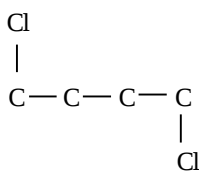
1,1 -



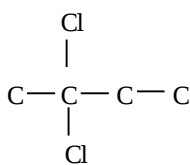
1,2 -



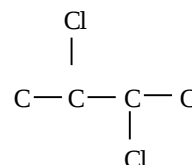
1,3 -



1,4 -



2,2 -

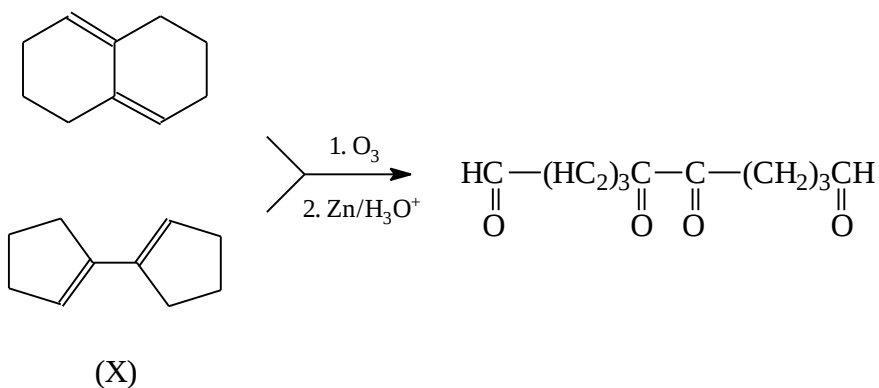


2,3 -

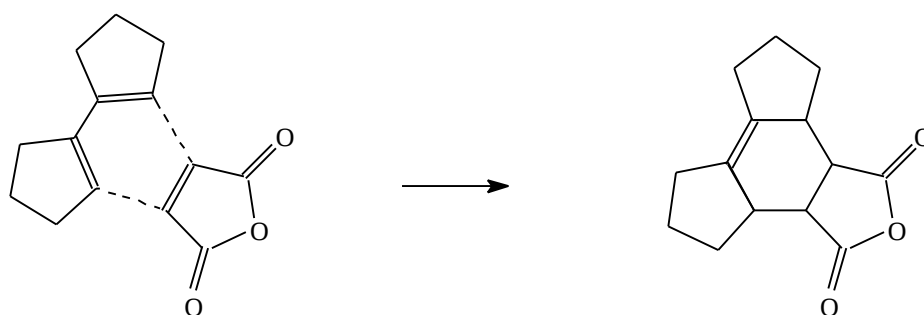
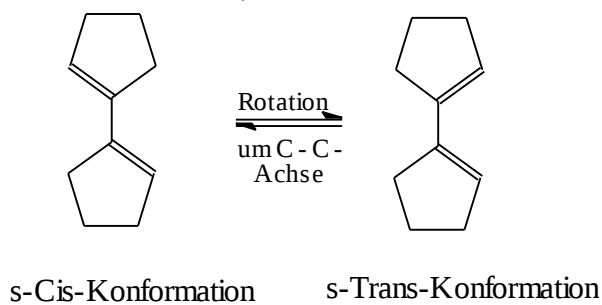
Dichlorbutan

Lösung Aufgabe 1-4

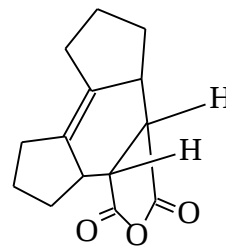
a) Es lassen sich zwei mögliche Ringsysteme aufstellen:
 Beide Verbindungen ergeben das angegebene Ozonolyseprodukt.



- b) Nur die Verbindung (X) kann durch Rotation um die C-C-Einfachbindung die notwendige Cis-Konformation (s-Cis-Konformation) für die Diels-Alder-Reaktion eingehen:



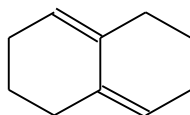
bzw.



Endo-Addukt

(Die Stereochemie des Diels-Alder-Adduktes war nicht gefragt)

In der Verbindung



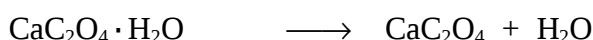
sind die Doppelbindungen in der s-Trans-Konformation fixiert. Sie kann keine Diels-Alder-Reaktion eingehen.

Die Lösungen der zweiten Runde

(Die Lösungen sind ausführlicher als von den Schülern erwartet wird. Es soll so denen, die nicht alles richtig gelöst haben, das Verstehen erleichtern)

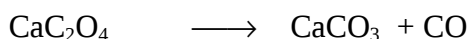
Lösung Aufgabe 2-1

a) Sprung A von ca. 30 mg auf ca. 26 mg:



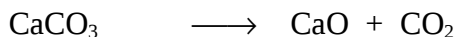
Die Masse müsste sich auf $[\text{M}(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{M}(\text{CaC}_2\text{O}_4)] \cdot 100\% = 87,7\%$ verringern, das sind $30 \text{ mg} \cdot 0,877 = 26 \text{ mg}$, was mit der Zeichnung übereinstimmt.

Sprung B von ca. 26 mg auf ca. 21 mg:



Die Masse müsste sich auf $[\text{M}(\text{CaCO}_3) / \text{M}(\text{CaC}_2\text{O}_4)] \cdot 100\% = 78,1\%$ verringern, das sind $26 \text{ mg} \cdot 0,781 = 20 \text{ mg}$, was mit der Zeichnung übereinstimmt.

Sprung C von ca. 21 mg auf ca. 12 mg:



Die Masse müsste sich auf $[\text{M}(\text{CaO}) / \text{M}(\text{CaCO}_3)] \cdot 100\% = 56,0\%$ verringern, das sind $21 \text{ mg} \cdot 0,56 = 12 \text{ mg}$, was mit der Zeichnung übereinstimmt.

Die Wasserabsplaltung bei Sprung A wird weder von N_2 noch von O_2 beeinflusst, deshalb sind die beiden Verläufe gleich.

Bei der CO-Absplaltung bei Sprung B wird CO in der Sauerstoffatmosphäre oxidiert. Dadurch wird zusätzliche Wärme frei, die zu einer Erhöhung der Temperatur der Probe und damit zu einer beschleunigten Zersetzung bei einer tieferen Ofentemperatur führt.

b) Wenn die Temperatur steigt, sinkt die Dichte des Gases im Ofen und damit auch der durch das Gas verursachte Auftrieb. Das führt zu einer Erhöhung des Gewichtes.

c) Für eine Reaktion 1.Ordnung gilt: $\ln(c_0/c) = k \cdot t$

Für k gilt die Arrheniusgleichung: $k = A \cdot e^{-E/(RT)}$

(A ist ein Faktor – Häufigkeitsfaktor, Frequenzfaktor, präexponentieller Faktor -, E die Aktivierungsenergie)

$$\Rightarrow \ln(c_0/c) = A \cdot e^{-E/(RT)} \cdot t$$

$$\ln(\ln(c_0/c)) = \ln A - E/(RT) + \ln t$$

$$\ln t = [\ln (\ln (c_0/c)) - \ln A] + E/(RT) \quad \text{oder} \quad \ln t = B + E/(RT)$$

Setzt man nun die gegebenen Werte ein, so erhält man drei Gleichungen:

$$(1) \quad 9,903 = B + E/R \cdot 2,545 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$(2) \quad 8,517 = B + E/R \cdot 2,433 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$(3) \quad 5,727 = B + E/R \cdot 2,208 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

Durch Kombination von Gleichung (1), (2) erhält man $E/R = 1,244 \cdot 10^4 \text{ K}$ ($1,238 \cdot 10^4$),
bei (1), (3) $E/R = 1,239 \cdot 10^4 \text{ K}$ und bei (2), (3) $E/R = 1,237 \cdot 10^4 \text{ K}$ ($1,240 \cdot 10^4$).
Als Mittelwert ergibt sich $E/R = 1,240 \cdot 10^4 \text{ K}$ ($1,239 \cdot 10^4$) und damit
 $E = 103,1 \text{ kJmol}^{-1}$ ($103,0 \text{ kJmol}^{-1}$).

Für B ergeben sich dreimal die Werte -21,65

Bei $T = 348,0 \text{ K}$ ergibt sich dann $\ln t = 13,98$ und damit **$t = 1,18 \cdot 10^6 \text{ Stunden}$** .

(Genau gerechnet ergeben sich die angegebenen Werte, benutzt man die Zwischenergebnisse der Gleichungen (1) bis (3), ergeben sich ggf. abweichende Werte in den Klammern)

Lösung Aufgabe 2-2



b) Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante lässt sich nach der Gleichung $K_{th} =$

$e^{-\Delta G/(R \cdot T)}$ berechnen. Dabei ist $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$.

$$\Delta G = (2 \cdot 90250 + 0 - 2 \cdot 51710) \text{ J/mol} - 298 \cdot (2 \cdot 211 + 223 - 2 \cdot 264) \text{ J/mol}$$

$$\Delta G = 77080 \text{ J/mol} - 298 \cdot 117 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G = 42214 \text{ J/mol}$$

$$K_{th} = 3,98 \cdot 10^{-8}$$

$$\mathbf{Kp = 3,98 \cdot 10^{-8} \text{ atm}}$$

$$\mathbf{Kp = 4,04 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}}$$

c) Die van't Hoffsche Gleichung für die Näherung lautet: $\ln \frac{Kp(T_2)}{Kp(T_1)} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

$$\text{Eingesetzt ergibt sich:} \quad \ln Kp(475\text{K}) = \frac{77080}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{475} \right) + \ln Kp(298)$$

$$\ln Kp(475 \text{ K}) = -5,445$$

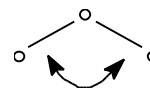
$$\mathbf{Kp = 4,32 \cdot 10^{-3} \text{ atm}}$$

$$\mathbf{Kp = 437 \text{ Pa}}$$

Diese näherungsweise Berechnung ist sinnvoll, wenn ΔH **und** ΔS bei den betrachteten Temperaturen nahezu gleich sind. (Gleichwertig damit ist die Aussage, daß ΔC_p der Reaktanteilnehmer bei den betrachteten Temperaturen nahezu gleich Null ist.)

d) C_p ist die molare Wärmekapazität. Anschaulich gibt der Wert $C_p \cdot 1\text{K}$ an, welche Wärmemenge einer Stoffportion von 1 mol zugefügt werden muss, damit sie sich um 1 K erwärmt.

Die höhere Temperatur wird durch die höhere Bewegungsenergie der Moleküle bewirkt. Die zugeführte Wärmemenge wird aber bei mehratomigen Molekülen nicht nur in Bewegungsenergie der Moleküle sondern auch in Rotations- und Schwingungsenergie umgewandelt, die nichts zur Temperaturerhöhung beitragen. Bei gewinkelten dreiatomigen Gasen gibt es gegenüber zweiatomigen u.a. die unten angedeutete Schwingung, die zusätzlich Energie bindet, die dann nicht



zur Erhöhung der Bewegungsenergie beitragen kann.

Deshalb ist die Wärmekapazität von Nitrosylchlorid höher als die von Stickstoffmonoxid. (An eine Erklärung über Schwingungsfreiheitsgrade ist nicht gedacht)

e) Überprüfung der Randbedingungen von Aufgabenteil c):

$$\Delta H(475) = \Delta H(298) + \Delta C_p (475K - 298K)$$

$$\Delta C_p = (2 \cdot 29,8 + 33,9 - 2 \cdot 44,4) \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 4,1 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H(475) - \Delta H(298) = 726 \text{ J/mol, das ist weniger als 1\% von } \Delta H(298) = 77080 \text{ J/mol.}$$

$$\Delta S(475) = \Delta S(298) + \Delta C_p \cdot \ln(475/298)$$

$$\Delta S(475) - \Delta S(298) = 1,91 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \text{ das ist weniger als 1,7\% von}$$

$$\Delta S(298) = 117 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Genaue Berechnung von $K_p(475K)$:

$$\Delta H(475) = \Delta H(298) + \Delta C_p (475K - 298K) = 77806 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S(475) = \Delta S(298) + \Delta C_p \cdot \ln(475/298) = 118,9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G = 21329 \text{ J/mol} \quad \ln K_p = -5,401 \quad \mathbf{K_p = 4,51 \cdot 10^{-3} \text{ atm}}, \quad \text{also nur eine geringe Abweichung von dem in c) errechneten Wert.}$$

f) (I) Der Druck lässt sich mit Hilfe der Gasgleichung $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ berechnen:

Die Molmasse von Nitrosylchlorid beträgt 65,46 g/mol, die Stoffmenge der Nitrosylportion damit 2,00/65,46 mol,

$$p = \frac{2,00 \cdot 8,314 \cdot 298}{65,46 \cdot 0,00200} \text{ Pa} \quad \mathbf{p = 37,8 \cdot 10^3 \text{ Pa}} \quad \mathbf{p = 0,374 \text{ atm.}}$$

$$\text{(II) analog zu (I)} \quad \mathbf{p = 76,2 \cdot 10^3 \text{ Pa}} \quad \mathbf{p = 0,752 \text{ atm.}}$$

(III) Hier muss der Zerfall nach $2 \text{ NOCl} \rightarrow 2 \text{ NO} + \text{Cl}_2$ berücksichtigt werden. Es

liegen vor zu Beginn $2/65,46 \text{ mol}$ 0 mol 0 mol

im Gleichgewicht $(2/65,46 - 2x) \text{ mol}$ $2x \text{ mol}$ $x \text{ mol}$

Der Gesamtdruck im Gleichgewicht ist gleich der Summe der Partialdrücke:

$$p_{\text{gesamt}} = p(\text{NOCl}) + p(\text{NO}) + p(\text{Cl}_2) \\ = \frac{(n(\text{NOCl}) + n(\text{NO}) + n(\text{Cl}_2)) \cdot R \cdot 600\text{K}}{0,00200\text{m}^3}$$

Nach der Bilanz im Gleichgewicht sind $p(\text{NO}) = \frac{2x \cdot R \cdot 600\text{K}}{0,00200\text{m}^3}$,

$$p(\text{Cl}_2) = \frac{x \cdot R \cdot 600\text{K}}{0,00200\text{m}^3} \quad \text{und} \quad p(\text{NOCl}) = (2 / 65,46 - 2x) \cdot \frac{R \cdot 600\text{K}}{0,00200\text{m}^3}.$$

Setzt man nun alle bekannten Werte in die Gleichung für $K_p = \frac{p(\text{NO})^2 \cdot p(\text{Cl}_2)}{p(\text{NOCl})^2}$ ein, so er-

gibt sich: $0,281 \cdot 10^5 = \frac{x^3 \cdot R \cdot 600}{(1 / 65,46 - x)^2 \cdot 0,00200}$ bzw.

$$\frac{0,281 \cdot 10^5 \cdot 0,00200}{8,314 \cdot 600} \cdot (1/65,46 - x)^2 - x^3 = 0.$$

Diese Gleichung hat als Näherungslösung $x = 0,00824$.

Damit ergibt sich $n(\text{NO}) = 0,01648 \text{ mol}$ $n(\text{Cl}_2) = 0,00824 \text{ mol}$

$n(\text{NOCl}) = 0,01407 \text{ mol}$

$n_{\text{gesamt}} = 0,03879 \text{ mol}$ $p_{\text{gesamt}} = 96,8 \times 10^3 \text{ Pa}$ $p_{\text{gesamt}} = 0,955 \text{ atm.}$

Lösung Aufgabe 2-3

a) Lösungen mit Konzentrationen $c \geq 0,01 \text{ mol/L}$ verhalten sich häufig wegen der Wechselwirkungen einzelner Ionen untereinander nicht mehr wie ideale Lösungen. Man rechnet dann mit der „effektiven Konzentration“ und bezeichnet diese als Aktivität. Bei kleineren Konzentrationen ist die Aktivität gleich der Konzentration.

Aus dem Potential von Zelle ① kann man das Potential der Kalomelektrode ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl (gesättigt)) berechnen.

Damit lässt sich dann in Zelle ② die Silberionenkonzentration bestimmen. Da hier die Iodidionenkonzentration gleich der Silberionenkonzentration ist, ergibt sich das Löslichkeitsprodukt von Silberiodid als $K_L = c^2(\text{Ag}^+)$.

Auch aus dem Potential der Zelle ③ lässt sich die Silberionenkonzentration errechnen und daraus dann mit dem vorher bestimmten Löslichkeitsprodukt die Iodidionenkonzentration in dieser Zelle. Diese Iodidionenkonzentration ist viel größer als die Silberionenkonzentration. Der Überschuss an Iodidionen muss durch die Auflösung von Bleiiodid entstanden sein. Die Hälfte

dieses Überschusses gibt die Bleikonzentration an. Damit ist auch das Löslichkeitsprodukt von PbI_2 berechenbar.

b) Berechnung des Potentials der Kalomelelektrode:

$$E(\text{Zelle } ①) = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E(\text{Kalomel})$$

$$E(\text{Kalomel}) = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E(\text{Zelle } ①) \quad E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a(\text{Ag}^+)$$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,799\text{V} + \frac{8,314 \cdot 298}{96487} \text{V} \cdot \ln 0,01$$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,681 \text{ V}$$

$$E(\text{Kalomel}) = 0,681 \text{ V} - 0,439\text{V} = 0,242 \text{ V}$$

Berechnung der Silberionenkonzentration:

$$E(\text{Zelle } ②) = E(\text{AgI (gesättigt)}/\text{Ag} // \text{Ag}) - E(\text{Kalomel})$$

$$E(\text{AgI (gesättigt)}/\text{Ag} // \text{Ag}) = E(\text{Zelle } ②) + E(\text{Kalomel}) = 0,089\text{V} + 0,242\text{V} = 0,331 \text{ V}.$$

$$\text{Andererseits ist } E(\text{AgI (gesättigt)}/\text{Ag} // \text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln a(\text{Ag}^+)$$

$$0,331 \text{ V} = 0,799\text{V} + \frac{8,314 \cdot 298}{96487} \text{V} \cdot \ln a(\text{Ag}^+) \quad \Rightarrow$$

$$a(\text{Ag}^+) = 1,22 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L. Bei dieser Größe von } a \text{ ist } c(\text{Ag}^+) = a(\text{Ag}^+).$$

$$K_L(\text{AgI}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{I}^-) = c(\text{Ag}^+)^2 \quad \mathbf{K_L(\text{AgI}) = 1,48 \times 10^{-16} \text{ (mol/L)}^2}.$$

c) $E(\text{Zelle } ③) = E(\text{Kalomel}) - E(\text{AgI (gesättigt), PbI}_2 \text{ (gesättigt)}/\text{Ag})$

$$E(\text{AgI (gesättigt), PbI}_2 \text{ (gesättigt)}/\text{Ag}) = 0,242 \text{ V} - 0,230 \text{ V} = 0,012 \text{ V}.$$

Analog zu b) ergibt sich daraus $c(\text{Ag}^+) = 4,89 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L}$. Ebenso groß ist der aus dem AgI stammende Anteil der Iodidkonzentration.

Mit Hilfe des in b) berechneten Löslichkeitsprodukts für AgI ergibt sich

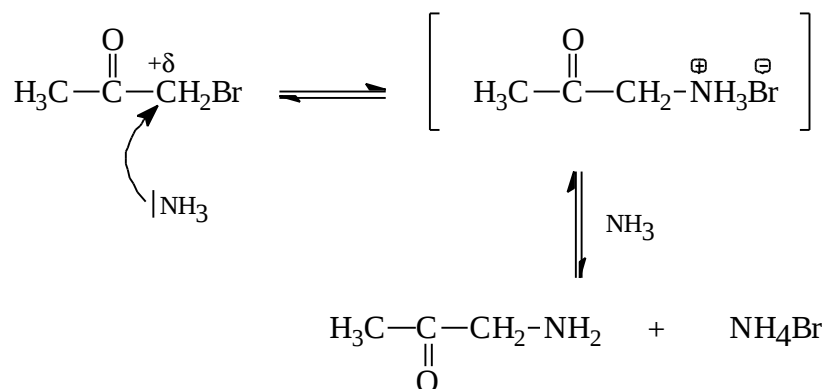
$$c(\text{I}^-) = K_L / c(\text{Ag}^+) \quad c(\text{I}^-) = 3,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}.$$

Der aus dem AgI stammende Anteil der Iodidkonzentration fällt gegenüber diesem Wert nicht ins Gewicht, die Bleiionenkonzentration ist damit $0,5 \cdot c(\text{I}^-)$ und

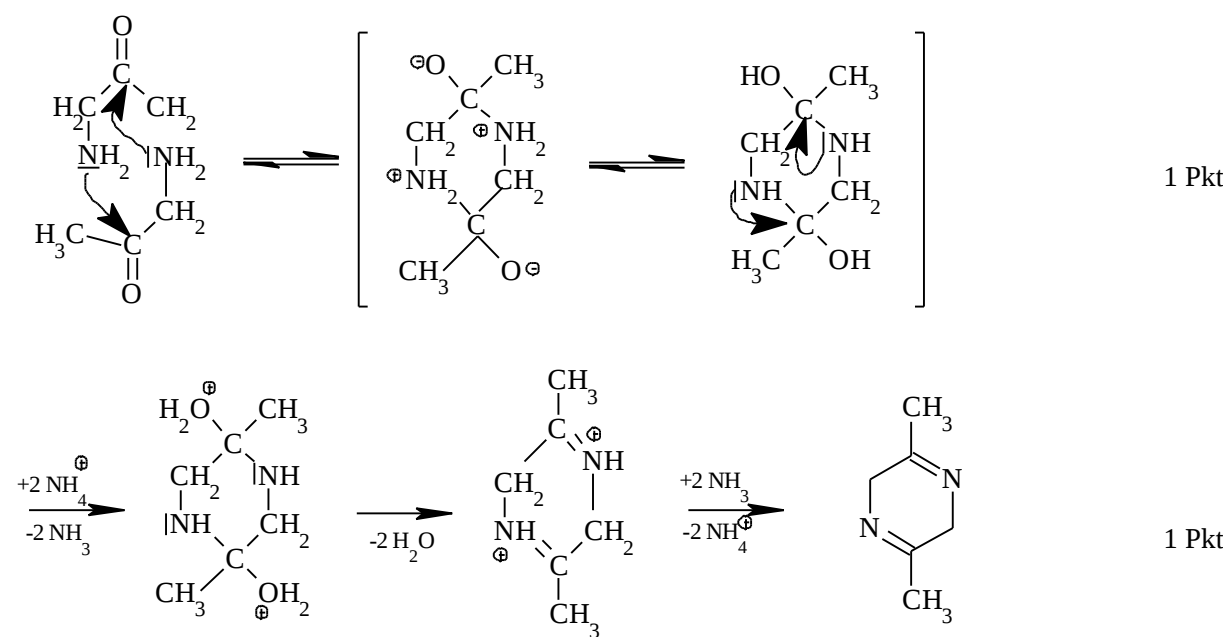
$$K_L(\text{PbI}_2) = 0,5 \cdot c(\text{I}^-)^3, \quad \mathbf{K_L(\text{PbI}_2) = 1,38 \times 10^{-8} \text{ (mol/L)}^3}.$$

(Es gibt auch andere Lösungen, insbesondere eine, bei der das Potential der Kalomelelektrode nicht berücksichtigt werden muss.)

Lösung Aufgabe 2-4

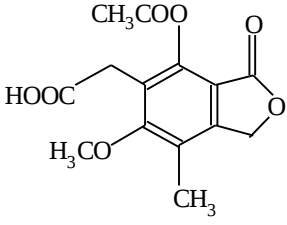
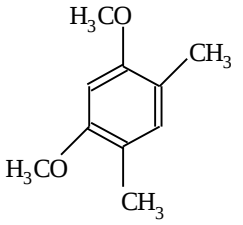
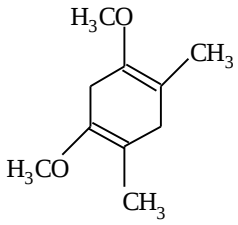
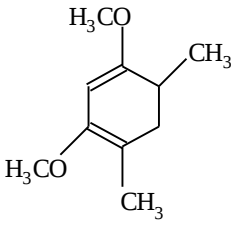
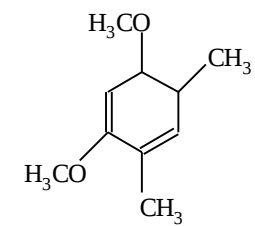
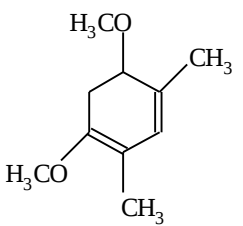
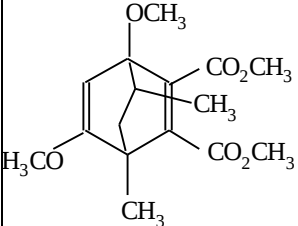
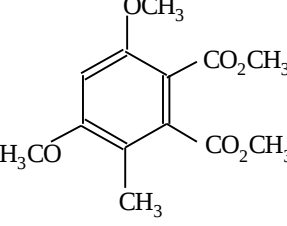
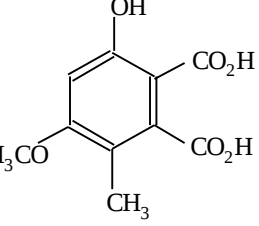
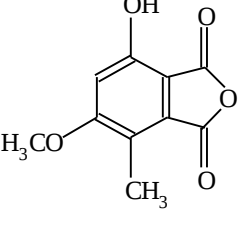
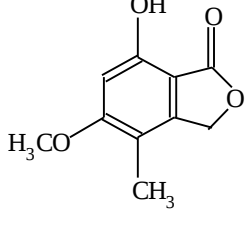


Das entstehende 1-Amino-2-propanon reagiert mit sich selbst weiter unter Ringschluß:

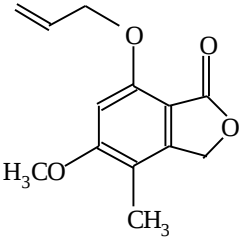
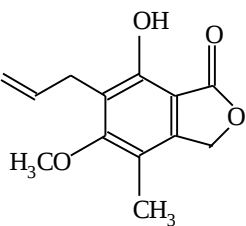
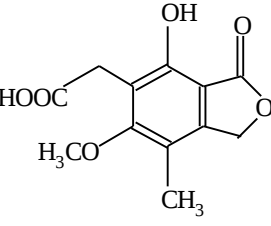


Lösung Aufgabe 2-5

a)

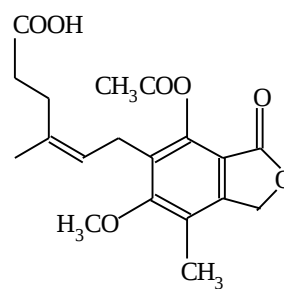
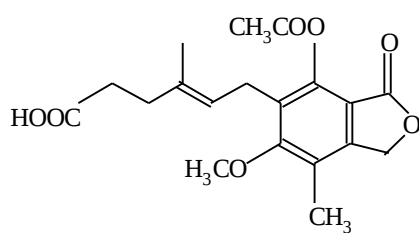
 D	 E	 F	 G
 H₁	 H₂	 I	 J
 K	 L	 M	 N

Lösungen 2.Runde

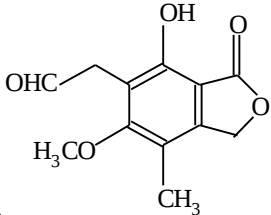
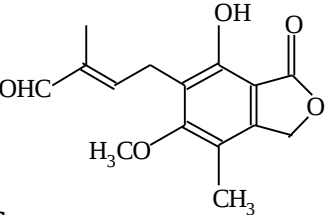
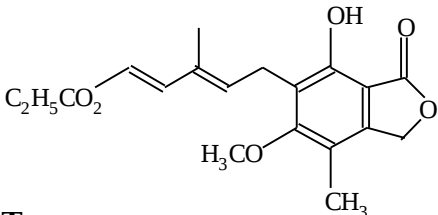
 O	 P	 Q	
---	---	--	--

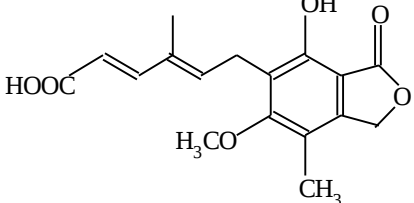
b) 1,3-Dimethoxy-4,6-dimethylcyclohexa-1,3-dien.

c) Verbindung B:

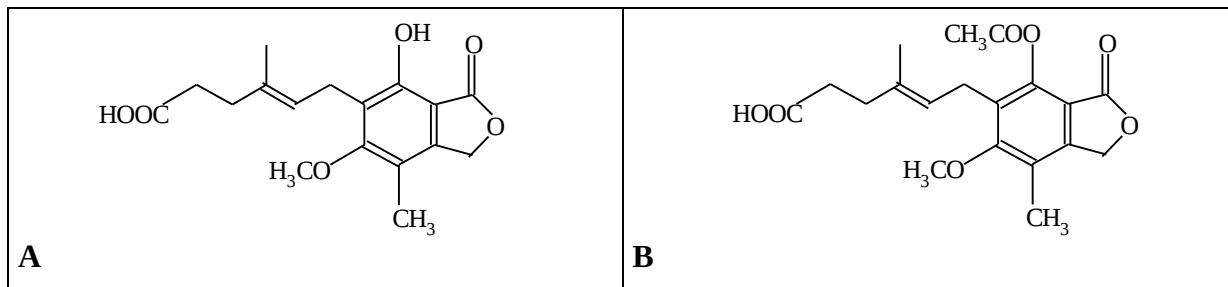


d)

 R	 S	 T
---	---	--

 U	V $\text{HN} = \text{NH}$	
---	---	--

e)



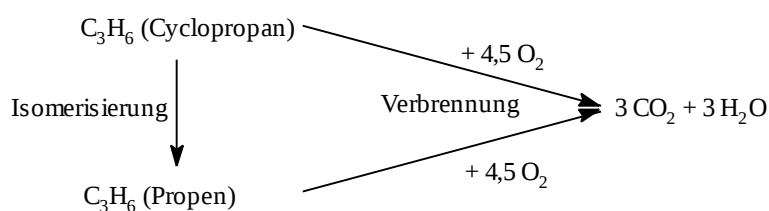
Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 1

Lösung Aufgabe 3-1

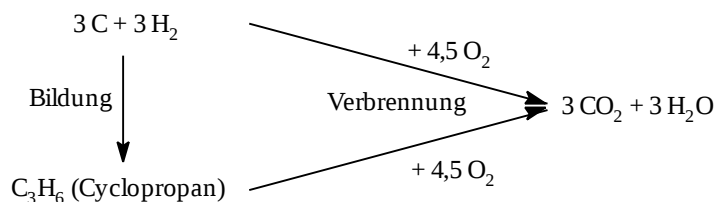
a) A b) C c) C d) C e) C und E f) D g) D

Lösung Aufgabe 3-2

ΔH_f von Graphit und H_2 sind 0 kJ/mol.



$$\begin{aligned}
 \Delta H(\text{Verbr. von Cyclopropan}) &= \Delta H(\text{Isomerisierung}) + \Delta H(\text{Verbr. von Propen}) \\
 \Delta H(\text{Verbr. von Propen}) &= -2094,4 \text{ kJ/mol} - (-32,9 \text{ kJ/mol}) = -2061,5 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$



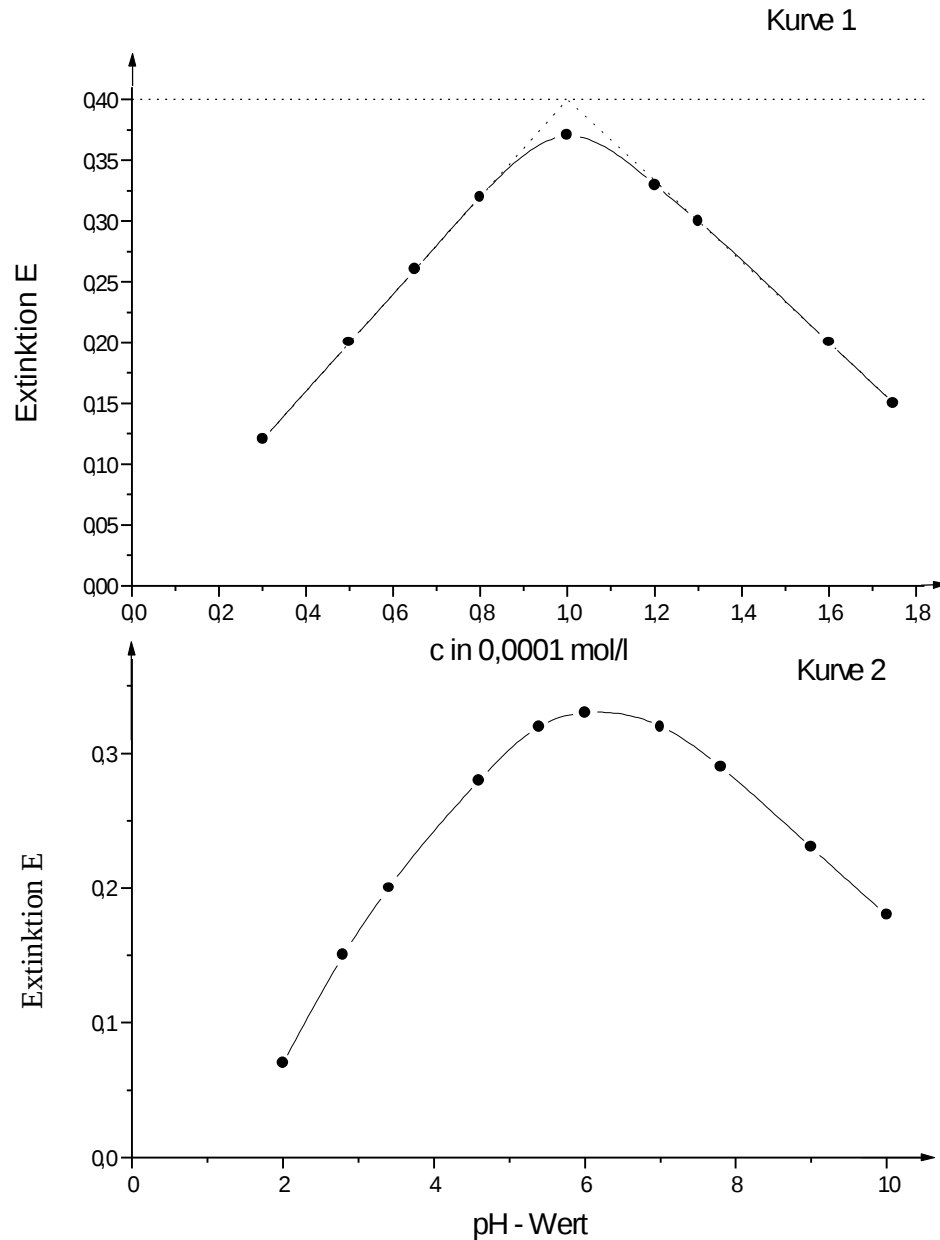
$$\begin{aligned}
 \Delta H_f(\text{Cyclopropan}) &= 3 \cdot \Delta H(\text{Verbr. C}) + 3 \cdot \Delta H(\text{Verbr. H}_2) - \Delta H(\text{Verbr. von Cyclopropan}) \\
 &= 53,2 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

Die analoge Rechnung für Propen ergibt: $\Delta H_f(\text{Propen}) = 20,3 \text{ kJ/mol}$
 (oder auch $\Delta H_f(\text{Propen}) = \Delta H_f(\text{Cyclopropan}) + \Delta H(\text{Isomerisierung})$)

Substanz	ΔH für die vollständige Verbrennung in kJ/mol	Standardbildungsenthalpie ΔH_f in kJ/mol
C (Graphit)	- 394,1	0
H_2	- 286,3	0
Cyclopropan	- 2094,4	53,2
Propen	- 2061,5	20,3

Lösung Aufgabe 3-3

a)



(Der Name des Formazans lautet: N,N'-(2-carboxyphenyl)-formazylbenzol)

b) Bei der maximalen Extinktion liegt die maximale Konzentration des Komplexes vor. Dies ist bei $c(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{L}) = 1,0 \cdot 10^{-4}$ der Fall. $c(\text{Cu}^{2+}) : c(\text{L}) = 1 : 1$

c) Bei pH = 6 liegt die größte Konzentration des Komplexes vor.
Wenn pH < 6 ist, nimmt die Konzentration des freien Liganden (L) ab, weil sich H^+ an die

freien Elektronenpaare von N anlagert) und der Komplex dissoziiert stärker.

Wenn $\text{pH} > 6$ ist, nimmt die Konzentration von freien Cu^{2+} -Ionen, die als $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ vorliegen, durch Protolyse zu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+$ usw. ab und damit nimmt die Dissoziation des Komplexes ebenfalls zu.



Aus Kurve 1 kann man sehen, dass bei vollständiger Umsetzung zum Komplex eine Extinktion von 0,40 aufträte. Gemessen wurde aber nur 0,37. Die Konzentration des Komplexes im Gleichgewicht beträgt demnach

$$c(\text{CuL}^{2+}) = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot (0,37/0,40)$$

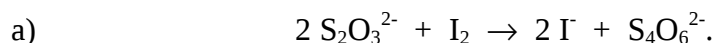
und damit $c(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{L}) = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot (0,03/0,40)$.

Eingesetzt in $K_K = \frac{c(\text{CuL}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{L})}$ ergibt sich gekürzt $K_K = \frac{37/40}{1,0 \cdot 10^{-4} \cdot (3/40)^2} (\text{mol/l})^{-1}$

$$K_K = 1,6 \cdot 10^6 (\text{mol/l})^{-1}.$$

(Geht man davon aus, dass K groß ist, kann man annehmen, dass für kleine Konzentrationen von Cu^{2+} fast nur der Komplex vorliegt. Nach $E = \epsilon \cdot d \cdot c$ kann man aus den ersten drei Werten $\epsilon \cdot d$ ausrechnen (4000). Mit diesem Wert kann man für $E = 0,37$ die Konzentration des Komplexes bestimmen ($9,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$) und daraus $c(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{L})$ ($0,75 \cdot 10^{-5}$). Aus diesen Werten ergibt sich der gleiche Wert $K = 1,6 \cdot 10^6 (\text{mol/l})^{-1}$.)

Lösung Aufgabe 3-4



b) in Heptan
$$\begin{aligned} n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= 18,15 \cdot 10^{-3} \ell \cdot 0,0100 \text{ mol/l} \\ &= 18,15 \cdot 10^{-5} \text{ mol.} \end{aligned}$$

Dieser Stoffmenge entsprechen $18,15 \cdot 10^{-5} / 2 \text{ mol I}_2$ in 20,00 ml Heptan.

$$\begin{aligned} c(\text{I}_2(\text{Heptan})) &= (18,15 \cdot 10^{-5} / 2 \text{ mol}) / 0,0200 \ell \\ &= 4,5375 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.} \end{aligned}$$

c) in Wasser
$$\begin{aligned} n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= 16,88 \cdot 10^{-3} \ell \cdot 0,0100 \text{ mol/l} \\ &= 16,88 \cdot 10^{-5} \text{ mol.} \end{aligned}$$

$$n(\text{I}_2 \text{ gesamt}) = 8,44 \cdot 10^{-5} \text{ mol in 10,00 ml}$$

$$c(\text{I}_2 \text{ gesamt}) = 8,44 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / 0,0100 \ell = 8,44 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Es sei $c(\text{I}_2(\text{aq})) = x$, $c(\text{I}_3^-(\text{aq})) = y$ und $c(\text{I}^-(\text{aq})) = z$.

Dann ist wegen
$$\text{I}_2(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_3^-(\text{aq})$$

 $x + y = c(\text{I}_2 \text{ gesamt}) \quad (1) \quad \text{und} \quad y + z = c(\text{I}^- \text{ gesamt}) \quad (2)$

Es ist $c(\text{I}^- \text{ gesamt}) = n(\text{I}^- \text{ gesamt}) / 0,2500 \ell$

$$= \frac{m(\text{KI})}{M(\text{KI}) \cdot 0,2500 \ell} = \frac{4,033}{166,0 \cdot 0,2500} \text{ mol}/\ell = 0,09718 \text{ mol}/\ell$$

Damit ist $x + y = 8,44 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\ell$ (1)

$$y + z = 97,18 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\ell \quad (2)$$

und $724,0 = \frac{y}{x \cdot z}$

Aus diesen drei Gleichungen ergibt sich $x = c(\text{I}_2(\text{aq})) = 1,292 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\ell$
(zur Kontrolle: $y = 8,311 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\ell$, $z = 88,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\ell$)

d) $K_d = c(\text{I}_2(\text{Heptan}))/c(\text{I}_2(\text{aq})) = 4,5375 \cdot 10^{-3} / 1,292 \cdot 10^{-4}$,
 $K_d = 35,1$

Lösung Aufgabe 3-5

a) E_1° bezieht sich auf eine Halbzelle, in der über einem Silberbromidniederschlag die Bromid-ionenkonzentration $1,00 \text{ mol}/\ell$ ist. Mit Hilfe von E_2° lässt sich über die Nernstsche Gleichung die Silberionenkonzentration c_1 in dieser Zelle und daraus mit Hilfe von $c(\text{Br}^-) = 1,00 \text{ mol}/\ell$ das Löslichkeitsprodukt berechnen.

$$E_1^\circ = E_2^\circ + R T/F \ln c_1$$

$$0,0713 \text{ V} = 0,7996 \text{ V} + 8,314 \cdot 298/96487 \text{ V} \ln c_1, \quad \ln c_1 = -28,4$$

$$c_1 = 4,81 \cdot 10^{-13} \text{ mol}/\ell$$

$$K_L(\text{AgBr}) = c_1 c(\text{Br}^-) \quad K_L(\text{AgBr}) = 4,81 \cdot 10^{-13} (\text{mol}/\ell)^2.$$

b) Aus der Löslichkeit ergibt sich $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = 1,274 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/\ell$ und damit das Löslichkeitsprodukt $K_L = (1,274 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/\ell)^2$. K_L ist die Gleichgewichtskonstante K_c für die Reaktion $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$.

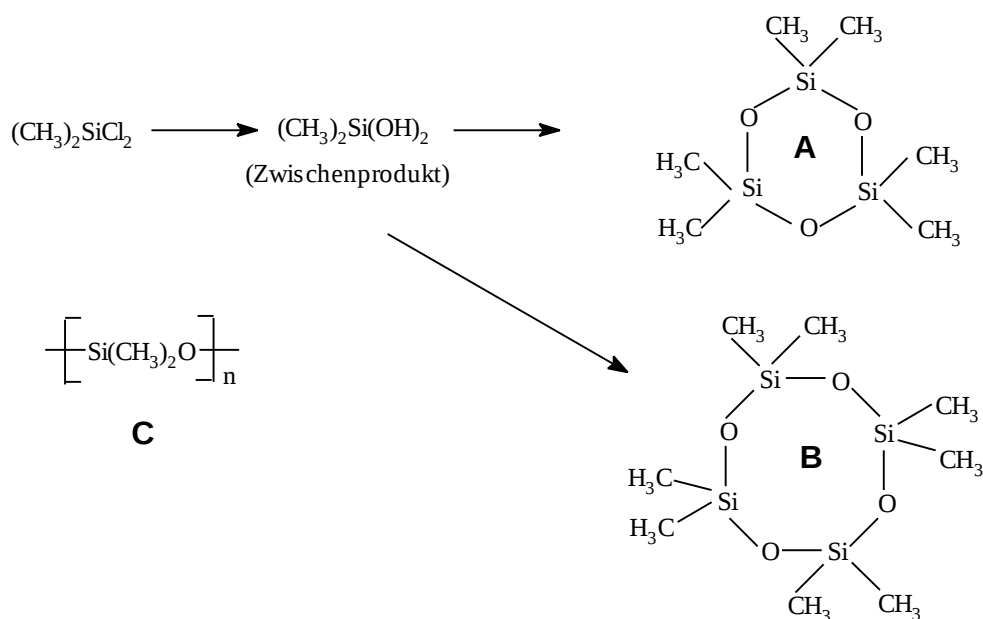
$K_c/(\text{mol}/\ell)^2$ ist gleich K_{th} , der aus ΔG° berechneten thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten mit $\ln K_{th} = -\Delta G^\circ/(R T)$.

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_L \quad \Delta G^\circ = -8,314 \cdot 298 \text{ J/mol} \ln (1,274 \cdot 10^{-5})^2,$$

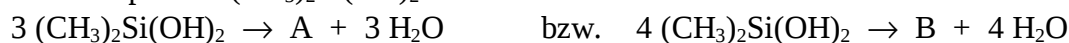
$$\Delta G^\circ = 55,8 \text{ kJ/mol}$$

Lösung Aufgabe 3-6

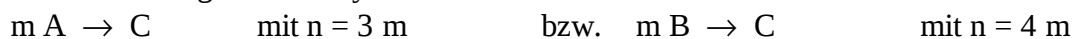
a)



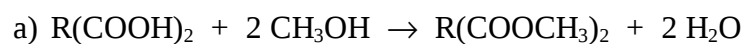
b) Zwischenprodukt $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$



c) A und B sind ringförmige Oligomere mit derselben Basiseinheit $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, deshalb reagieren beide zum gleichen Polymeren.



Lösung Aufgabe 3-7



$$\begin{array}{cc} \text{X} & \text{X} + 28 \text{g/mol} \end{array}$$

(X = Molmasse der Säure)

$$1,00 \text{g}$$

$$1,00 \text{g} \cdot \frac{100\%}{80,8\%}$$

(vollständiger Umsatz)

$$\Rightarrow \frac{\text{X}}{1,00} = \frac{\text{X} + 28 \text{g/mol}}{\frac{100}{80,8}}$$

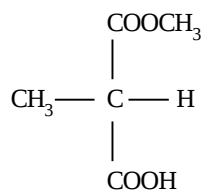
$$\text{X} = 118 \text{g/mol}$$

b) $\text{M}(\text{COOH}) = 45 \text{ g/mol}$, also bleibt für die aliphatische Gruppe R $(118 - 2 \cdot 45) \text{ g/mol}$

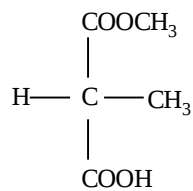
$\text{M}(\text{R}) = 28 \text{ g/mol}$, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4$.

Es kommen Bernsteinsäure ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$) und Methylmalonsäure ($\text{HOOC}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$) in Frage. Wegen der optischen Aktivität des Monomethylesters ist Methylmalonsäure die gefragte Substanz.

c)



S

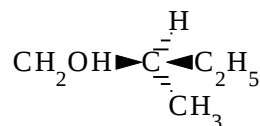
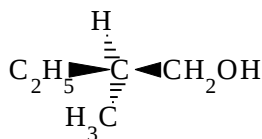


R

Lösung Aufgabe 3-8

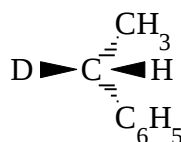
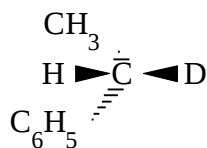
a) chiral

Spiegelebene

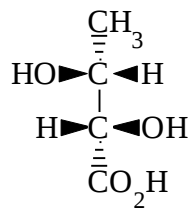
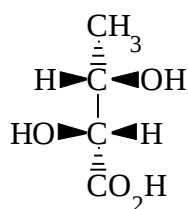


b) achiral

c) chiral

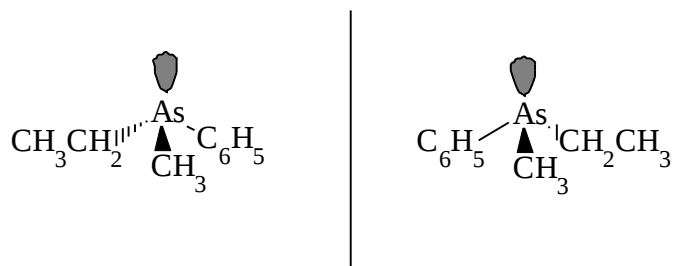


d) chiral

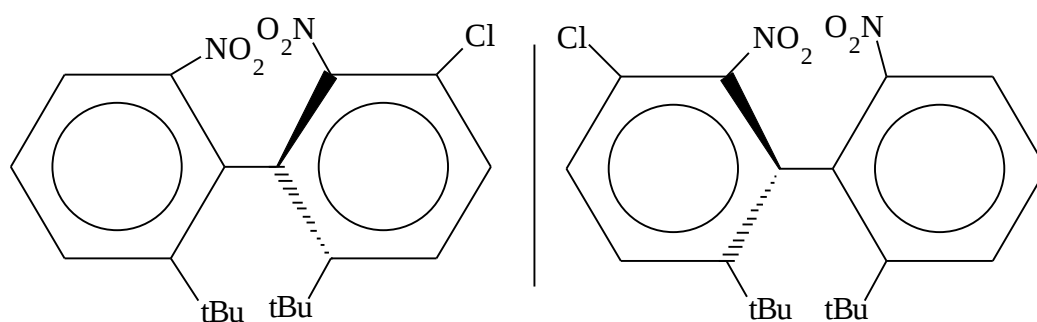


e) achiral (Inversionszentrum)

f) chiral



g) chiral



Benzolringe senkrecht zueinander
freie Rotation der Ringe durch Gruppen behindert

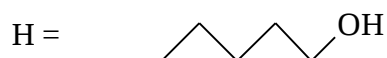
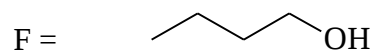
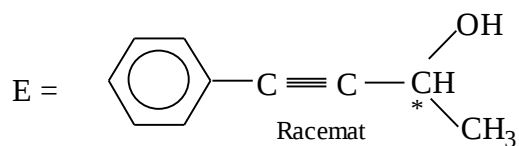
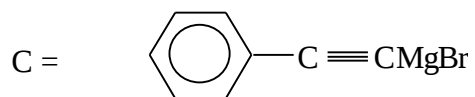
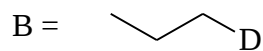
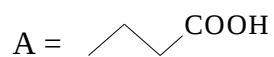
h) achiral (Es gibt eine Spiegelebene.)

Lösung Aufgabe 3-9

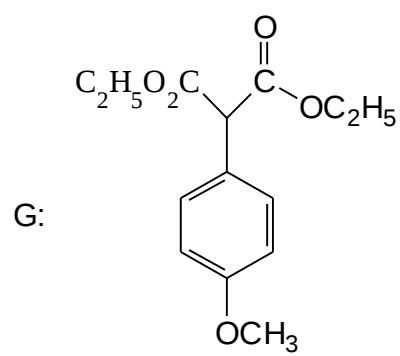
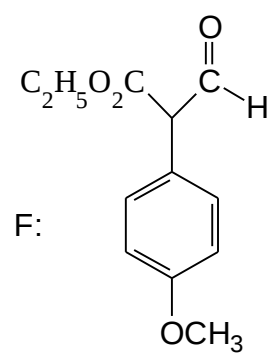
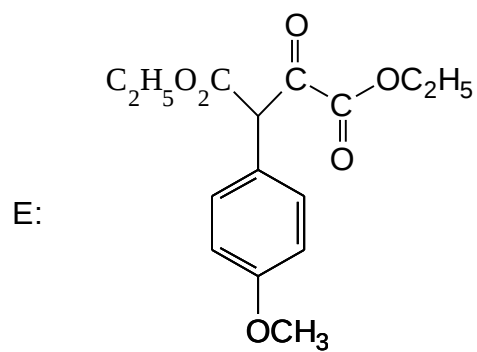
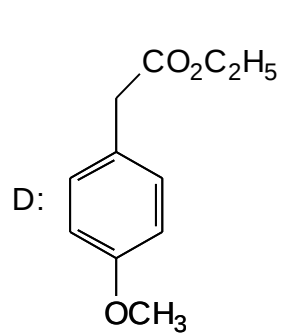
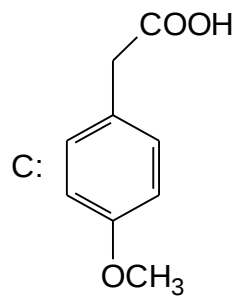
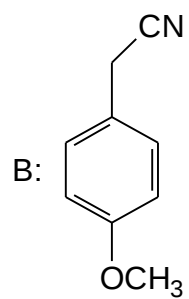
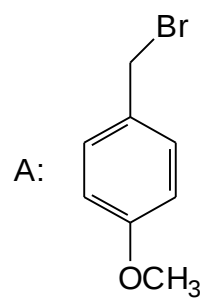
a) C-Mg

δ^- δ^+

b)



Lösung Aufgabe 3-10



Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 2

Lösung Aufgabe 3-11

- a) Für die Reaktion $\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ ist $\Delta H = \frac{-117,3\text{J}}{0,00210\text{mol}} = -55,9 \text{ kJ/mol}$,
für die Autoprotolyse des Wassers also **+ 55,9 kJ/mol**.

- b) Die im Experiment gemessene Wärme hängt von 2 Vorgängen ab:



Bei einer Reaktion von $0,200 \ell \cdot 0,0100 \text{ mol/l} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ NH_3 werden $-83,4 \text{ J}$,

bei einer Reaktion von 1 mol NH_3 dann $-83,4 \text{ J} / (2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}) = -41,7 \text{ kJ/mol}$ frei.

Dann ist $x_1 + (-55,9 \text{ kJ/mol}) = -41,7 \text{ kJ/mol}$ **$x_1 = 14,2 \text{ kJ/mol}$**

- c) Hier muss davon ausgegangen werden, dass bereits ein Teil des NH_3 protolysiert ist und nur noch der Rest gemäß Gleichung (1) reagiert, während die Menge OH^- , die gemäß (2) reagiert, die gleiche ist.

Berechnung des protolysierten Anteils: Nach (1) ist $K_b = \frac{c^2(\text{NH}_4^+)}{c_0(\text{NH}_3) - c(\text{NH}_4^+)}$

$$1,77 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} = \frac{c^2(\text{NH}_4^+)}{0,0100 \text{ mol/l} - c(\text{NH}_4^+)}$$

Die entstehende quadratische Gleichung ergibt $c(\text{NH}_4^+) = 4,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$,
das ist ein Anteil von $4,12 \cdot 10^{-4} / 0,0100 = 0,0412$, der schon als NH_4^+ vorliegt, während ein Anteil von $0,9588$ als NH_3 verbleibt.

Wendet man die gleichen Überlegungen wie in b) an, so ergibt sich

$$x_2 \cdot 0,9588 + (-55,9 \text{ kJ/mol}) = -41,7 \text{ kJ/mol} \quad \mathbf{x_2 = 14,8 \text{ kJ/mol}}$$

Lösung Aufgabe 3-12

(Zur Vereinfachung der Schreibweise wird in dieser Aufgabe H^+ statt H_3O^+ geschrieben)

- a) Nach dem Protolysegleichgewicht ergibt sich $K_s = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c_0 - c(\text{H}^+)}$

$$1,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{0,100 \text{ mol/l} - c(\text{H}^+)}$$

$$c(\text{H}^+) = 4,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \quad \mathbf{pH = 2,385}$$

- b) Es ist einfacher, von einem bestimmten Volumen der Ameisensäureportion, etwa 1ℓ, auszugehen. Man mischt also 1ℓ Ameisensäure ($c = 0,100 \text{ mol/l}$) und 1ℓ Schwefelsäure ($c = x$) miteinander und es entstehen 2ℓ einer Lösung mit dem pH-Wert $= 2,385 - 0,334 = 2,051$ (Da zur Ameisensäure eine stärkere Säure gegeben wird, muss der pH-Wert sinken)

Durch die Volumenvergrößerung wird $c_o(\text{Ameisensäure}) = 0,05 \text{ mol/ℓ}$
 $c_o(\text{Schwefelsäure}) = x/2$.

Die H^+ -Ionenkonzentration beträgt nach dem neuen pH- Wert $c(\text{H}^+) = 8,89 \cdot 10^{-3} \text{ mol/ℓ}$.

Es ist $c(\text{H}^+) = c(\text{HCOO}^-) + c(\text{HSO}_4^-) + 2 c(\text{SO}_4^{2-})$ (1)
 und $x/2 = c(\text{HSO}_4^-) + c(\text{SO}_4^{2-})$.

Da in Gleichung (1) drei unbekannte Konzentrationen vorkommen, benötigt man noch zwei weitere Gleichungen, die Gleichungen für die Protolysegleichgewichte:

$$1,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol/ℓ} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCOO}^-)}{0,0500 \text{ mol/ℓ} - c(\text{HCOO}^-)}$$

daraus folgt mit dem obigen Wert von $c(\text{H}^+)$:

$$c(\text{HCOO}^-) = 9,76 \cdot 10^{-4} \text{ mol/ℓ} \quad (2)$$

$$1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{HSO}_4^-)} \quad \text{und damit}$$

$$c(\text{HSO}_4^-) = \frac{c(\text{H}^+)}{1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/ℓ}} \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) \quad (3)$$

Durch Einsetzen von $c(\text{H}^+)$ und Auflösen des Gleichungssystems (1), (2) und (3) erhält man

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 2,89 \cdot 10^{-3} \text{ mol/ℓ}$$

$$c(\text{HSO}_4^-) = 2,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol/ℓ}$$

$$x/2 = 5,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol/ℓ} \quad \text{und } x = c(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ vor der Verdünnung}) = 1,01 \cdot 10^{-2} \text{ mol/ℓ}$$

Lösung Aufgabe 3-13

- a) Nach den Versuchen 1., 2., und 3. führt eine Verdoppelung der Konzentration von H_2O_2 bei gleicher Konzentration von Γ zu einer Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist direkt proportional zur Konzentration von H_2O_2 , d.h. die Reaktionsordnung bzgl. H_2O_2 ist 1.

Aus den Versuchen 2., 4. und 5. ergibt sich eine direkte Proportionalität bzgl. Γ , die Reaktion ist also auch bzgl. Γ von 1.Ordnung.

- b) $2 \text{ H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{O}_2$.
 $v = k \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c(\Gamma)$.

c) Konzentration zu Beginn:

Durch die Verdünnung auf das Dreifache ist $c_0 = 1\%$, d.h. $10\text{g H}_2\text{O}_2/\ell$, $c_0 = \frac{10\text{g} / \ell}{34\text{gmol}^{-1}}$

$c_0 = 0,294\text{ mol}/\ell$.

Die Umwandlung läuft so langsam ab, dass die Konzentrationsabnahme in der kurzen Zeit vernachlässigt werden kann.*

Es entstehen in 4 Minuten dann $4 \cdot 8,5\text{ml} = 34\text{ ml}$ Sauerstoff.

Das sind $n_\Delta = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 34 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{8,413 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}$, $n_\Delta = 1,390 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Zu Beginn lagen $n_0 = (10/34)\text{mol}/\ell \cdot 0,3\ell = 3/34 \text{ mol H}_2\text{O}_2$ vor, nach 4 Minuten sind es nur noch $n_4 = n_0 - 2 \cdot n_\Delta$, $n_4 = 3/34 - 2 \cdot 1,390 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, $n_4 = 0,0854 \text{ mol}$.

Mit $c_4 = n_4/0,3\ell$ ergibt sich $c_4 = 0,285\text{ mol}/\ell$.

* Rechnet man die Konzentration nach 1 Minute aus und betrachtet diese Konzentration als c_0 für die 2.Minute usw., so kommt man nach 4 Minuten auf dasselbe Ergebnis c_4 .

- d) Für den Fall, dass der erste Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist, ist die Geschwindigkeitskonstante des ersten Schrittes, k_1 , kleiner als die des 2.Schrittes, k_2 . Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit ist gleich der des ersten Schrittes und damit $v = k_1 \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{I}^-)$.

Reaktion (1) ist langsam und geschwindigkeitsbestimmend

Reaktion (2) ist demgegenüber schnell.

(Ist der 2.Schritt geschwindigkeitsbestimmend, muss $k_2 < k_1$ sein. Damit wird zwangsläufig der 1.Schritt reversibel, es gilt also auch $k_2 < k_{-1}$. Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit wird wieder von der des langsamsten Schrittes bestimmt: $v = k_2 \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{IO}^-)$. Nun ist aber $c(\text{IO}^-)$ nicht bekannt, kann aber wegen des vorgelagerten Gleichgewichts durch die Konzentrationen von H_2O_2 und I^- ausgedrückt werden: $c(\text{IO}^-) = k_1/k_{-1} \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{I}^-)$. Damit ergibt sich dann abweichend von dem beobachteten Gesetz für die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit $v = k_1 k_2 / k_{-1} \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2)^2 \cdot c(\text{I}^-)$.

Besitzen die Übergangszustände der beiden Schritte vergleichbare Energien, ergeben sich komplizierte Ausdrücke für das Geschwindigkeitsgesetz. Zur Lösung kann man das Bodenstein-Theorem benutzen.
Diese Erklärungen werden in der Klausur nicht erwartet.)

- e) Da bei allen Versuchen die Konzentrationen der beteiligten Stoffe gleich sind, verhalten sich die Reaktionsgeschwindigkeiten wie die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten. Es ist dann $v_2/v_1 = k_2/k_1$. Wird nun v_1 gleich der relativen Geschwindigkeit 1 gesetzt, so ergibt sich für die relative Geschwindigkeit $v_2 = k_2/k_1$.

$$k_1 = A \cdot e^{-73300/(8,314 \cdot 295)}$$

$$k_2 = A \cdot e^{-56200/(8,314 \cdot 295)}$$

$$k_3 = A \cdot e^{-42400/(8,314 \cdot 295)}$$

$$k_4 = A \cdot e^{-1750/(8,314 \cdot 295)}$$

$$\text{rel. } v_2 = k_2/k_1$$

$$\text{rel. } v_3 = k_3/k_1$$

$$\text{rel. } v_4 = k_4/k_1$$

$$\text{rel. } v_2 = 1,07 \times 10^3,$$

$$\text{rel. } v_3 = 2,96 \times 10^5,$$

$$\text{rel. } v_4 = 4,69 \times 10^{12}.$$

- f) x sei die Temperatur von 0°C angegeben in Kelvin. Dann ist $-x$ die Temperatur des absoluten Nullpunktes angegeben in $^\circ\text{C}$.

0°C entspricht x Kelvin, 25°C entspricht $x + 25$ Kelvin, 50° entspricht $x + 50$ Kelvin.

$v_0 = k_0 \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{I}^-)$,

$$v_{25} = k_{25} \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{I}^-),$$

$$v_{50} = k_{50} \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{I}^-), \quad \Rightarrow \quad k_{25} = 8,27 \cdot k_0 \quad \text{und} \quad k_{50} = 49,3 \cdot k_0. \quad (1)$$

Nach Arrhenius ist $k_0 = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$ oder vereinfacht $k_0 = A \cdot e^{-B/T}$

und damit ist nach (1) $A \cdot e^{-B/(x+25)} = 8,27 \cdot A \cdot e^{-B/x},$
 $A \cdot e^{-B/(x+50)} = 49,3 \cdot A \cdot e^{-B/x}.$

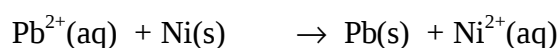
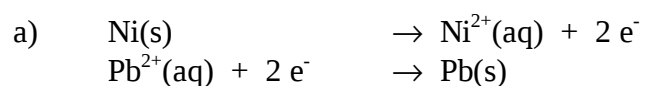
A kürzt sich heraus und durch Logarithmieren erhält man

$$-B/(x+25) = \ln 8,27 - B/x,$$

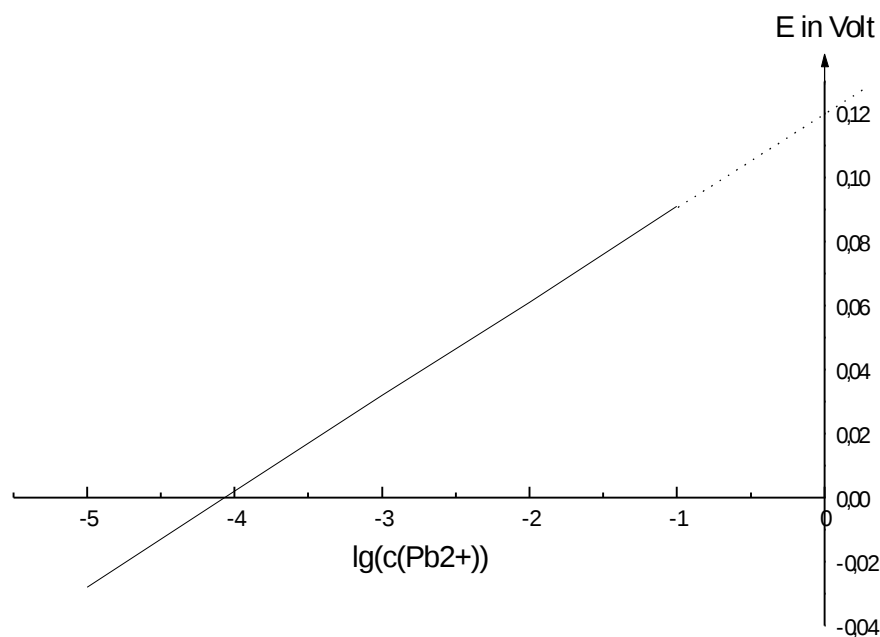
$$-B/(x+50) = \ln 49,3 - B/x.$$

Die Auflösung des Gleichungssystems führt zu $x = 272,7$ und damit einem Wert von $-272,7^\circ\text{C}$ für den absoluten Nullpunkt.

Lösung Aufgabe 3-14



b)



c) (Anmerkung: Bei positiv gemessener Zellspannung stellt der (äußere) Anschluß an die Nickelelektrode den $\blacktriangleright$ - Pol der Zelle dar, in der Zelle ist die Nickelelektrode Anode, da hier positive Ladungen in die Lösung übergehen, eine Oxidation stattfindet. Entsprechend ist die Bleielektrode nach außen $\oplus$ - Pol, in der Zelle Kathode.)

Die Polung der Zelle dreht sich um: Die Nickelelektrode wird nach außen zum $\oplus$ - Pol, in der Zelle zur Kathode, die Bleielektrode wird nach außen zum $\blacktriangleright$ - Pol, in der Zelle zur

Anode. Durch die Konzentrationsänderung von Pb^{2+} ist das Potential der Bleihalbzelle so stark verringert, dass sich die in a) angegebenen Abläufe der Elektrodenreaktionen umkehren.

- d) Es ist $\ln K_{\text{th}} = -\Delta G^\circ / (R T)$ und $\Delta G^\circ = -z F E^\circ$
 E° ist aus der Zeichnung ablesbar: $E^\circ = 0,12 \text{ V}$
 (kleine Abweichungen möglich).

Damit ist $\Delta G^\circ = -0,12 \cdot 2 \cdot 96487 \text{ J/mol}$

$$\Delta G^\circ = -23156 \text{ J/mol}$$

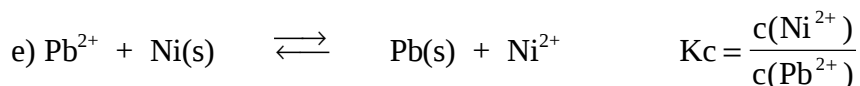
und $\ln K_{\text{th}} = -(-23156 / (8,314 \cdot 298))$ $\ln K_{\text{th}} = 9,347$

da hier $K_c = K_{\text{th}}$ $K_c = 1,15 \cdot 10^4$

(Ist $E = 0$ – abgelesen bei $\lg c(\text{Pb}^{2+}) \approx -4,10 \text{ V}$ – liegt in der Zelle Gleichgewicht vor. Es ist also

$c(\text{Pb}^{2+}) = 7,94 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ und damit mit $c(\text{Ni}^{2+}) = 1 \text{ mol/l}$ $K_c = 1,26 \cdot 10^4$.

Die Abweichung beruht auf der Ableseungenauigkeit.)



dabei ist $c_0(\text{Pb}^{2+}) = 0,100 \text{ mol/l}$, $c(\text{Pb}^{2+}) = x$, $c(\text{Ni}^{2+}) = 0,100 \text{ mol/l} - x$

$$K_c = \frac{0,100 \text{ mol/l} - x}{x} \quad \text{mit } K_c = 11,5 \cdot 10^3$$

$$x = \frac{0,1}{K_c + 1} \quad c(\text{Pb}^{2+}) = x = 8,73 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

(oder einfacher wegen $K_c \gg 1$: $K_c = \frac{c(\text{Ni}^{2+})}{c(\text{Pb}^{2+})} \approx \frac{c_0(\text{Pb}^{2+})}{c(\text{Pb}^{2+})}$

$$c(\text{Pb}^{2+}) \approx \frac{c_0(\text{Pb}^{2+})}{K_c} = 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}.)$$

Lösung Aufgabe 3-15

- a) In der Referenzprobe sind von der Gesamttextinktion 0,132 dem destillierten Wasser zuzuschreiben, der Rest, $0,278 - 0,132 = 0,146$ wird durch die Stickstoffverbindung verursacht. Es ist $E = \epsilon \cdot c \cdot d$ mit $d = 1,00 \text{ cm}$.

Berechnung von c in der Referenzprobe:

$0,0154 \text{ g/l}$ in der Ausgangslösung entsprechen $0,0154 / M(\text{NH}_4\text{Cl}) \text{ mol/l}$

mit $M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,50 \text{ g/mol}$.

Davon werden $5,0 \text{ ml}$ in den $50,0 \text{ ml}$ -Kolben gefüllt, das sind

$n = (0,0154 / 53,50) \cdot 0,005 \text{ mol}$, $n = 1,439 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$.

Aufgefüllt auf $50,0 \text{ ml}$ ergibt sich eine Konzentration von $c = n / 0,050 \text{ l}$,

$c = 2,88 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.

Berechnung von ϵ :

Setzt man das um den Wert der Blindprobe korrigierte E (Referenzprobe), c (Referenzprobe) und $d = 1,00 \text{ cm}$ ein, ergibt sich

$$0,146 = \epsilon \cdot 2,88 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot 1,00 \text{ cm} \quad e = 5072 \text{ l/(mol cm)}$$

- b) Mit diesem ϵ lässt sich die Konzentration in der unbekannten Lösung ermitteln. Auch hier muss die Blindprobe berücksichtigt werden..

$$0,711 - 0,132 = 5072 \text{ l/(mol cm)} \cdot c \cdot 1,00 \text{ cm}, \quad c = 1,14 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

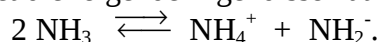
d.h. im 50 ml Messkolben befanden sich $0,05 \cdot 1,14 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 5,71 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ Ammoniak, die mit den 10,0 ml der Ausgangslösung (100 ml) dort hinein gekommen waren.

In der Ausgangslösung befanden sich demnach $5,71 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ Ammoniak, das sind $m = 5,71 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot M(\text{N}) = 8,00 \cdot 10^{-4} \text{ g}$ Stickstoff.

Bezogen auf die Einwaage sind das $(0,800 \text{ mg} / 7,56 \text{ mg}) \cdot 100\% = 10,6\%$

Lösung Aufgabe 3-16

- a) In flüssigem Ammoniak findet die folgende Eigendissoziation statt:



Säuren sind demnach Stoffe, die die NH_4^+ -Konzentration erhöhen, Basen sind Stoffe, die die NH_2^- -Konzentration erhöhen,

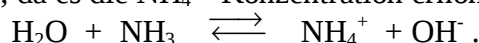
Beispiel für eine **Säure**: NH_4Cl ,

Beispiel für eine **Base**: KNH_2 .

- b) Nach der in der Aufgabe gegebenen Definition ist $\text{pH} = -\lg c(\text{NH}_4^+)$.

Es ist $K = c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{NH}_2^-)$ mit $K = 1,0 \cdot 10^{-29} (\text{mol/l})^2$. Da bei der Eigendissoziation, $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{NH}_2^-)$ ist, ist $c(\text{NH}_4^+) = 1,0 \cdot 10^{-14,5} \text{ mol/l}$. **pH = 14,5.**

- c) Wasser reagiert als Säure, da es die NH_4^+ -Konzentration erhöht:

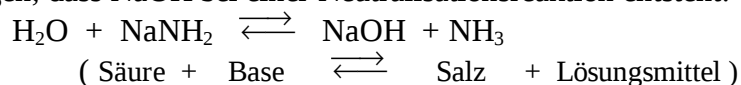


- d) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$, Essigsäure erhöht die NH_4^+ -Konzentration, ist also eine Säure.

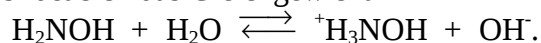
Da NH_3 ein besserer Elektronenpaardonator als Wasser ist, ist die Solvolyse von Essigsäure in Ammoniak größer als in Wasser und damit ist die Säure stärker.

- e) Die Fähigkeit als Elektronenpaardonator zu wirken ist bei Ammoniak stärker ausgeprägt als bei Wasser (es bildet sich leichter NH_4^+ als H_3O^+). Damit wird die Solvolyse jeder Säure in Ammoniak stärker als in Wasser sein. Eine Säure im wässrigen System kann deshalb keine Base im ammoniakalischen System sein.

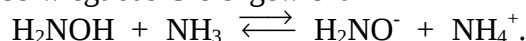
- f) Es genügt zu zeigen, dass NaOH bei einer Neutralisationsreaktion entsteht:



- g) Eine solche Verbindung müsste in Wasser OH^- und in Ammoniak NH_4^+ bilden. Es kann eine bifunktionelle Verbindung sein mit einer basischen Funktion, die schwächer als die von Ammoniak in Wasser ist und einer Säuregruppe, die schwächer ist als die Säuregruppe, die in wässriger Lösung zur basischen Funktion konjugiert ist. Ein Beispiel dafür ist Hydroxylamin, NH_2OH . In Wasser bildet sich das Gleichgewicht



In flüssigem Ammoniak überwiegt das Gleichgewicht



[Zusätzliche Erklärung, die aber in der Aufgabe nicht gefordert wird: Der unbekannte Stoff muss mindestens ein H enthalten, das als Proton abgegeben werden kann, also als Abkürzung H_nX .

H_nX soll in Wasser als Base wirken: $\text{H}_n\text{X} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_{n+1}\text{X}^+ + \text{OH}^-$ (a) und
soll in Ammoniak als Säure wirken: $\text{H}_n\text{X} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{H}_{n-1}\text{X}^- + \text{NH}_4^+$ (b).

Damit (b) funktioniert, muss die in Wasser als Base wirkende Gruppe ein schlechterer Protonenakzeptor als NH_3 sein, d.h. es muss sich um eine schwächere Base als NH_3 handeln. Tatsächlich ist $\text{pK}_\text{B}(\text{NH}_3) = 4,75$ und $\text{pK}_\text{B}(\text{NH}_2\text{OH}) = 8,2$.

Damit (a) funktioniert, muss die in NH_3 als Säure wirkende Gruppe eine schwächere Protonendonatorwirkung haben als die Säure H_{n+1}X^+ , die die konjugierte Säure zur in Wasser als Base wirkende Gruppe in H_nX ist. Tatsächlich ist $\text{pK}_\text{S}(\text{NH}_2\text{OH}) = 13,2$ und $\text{pK}_\text{S}(\text{NH}_3^+\text{OH}) = 5,4$.]

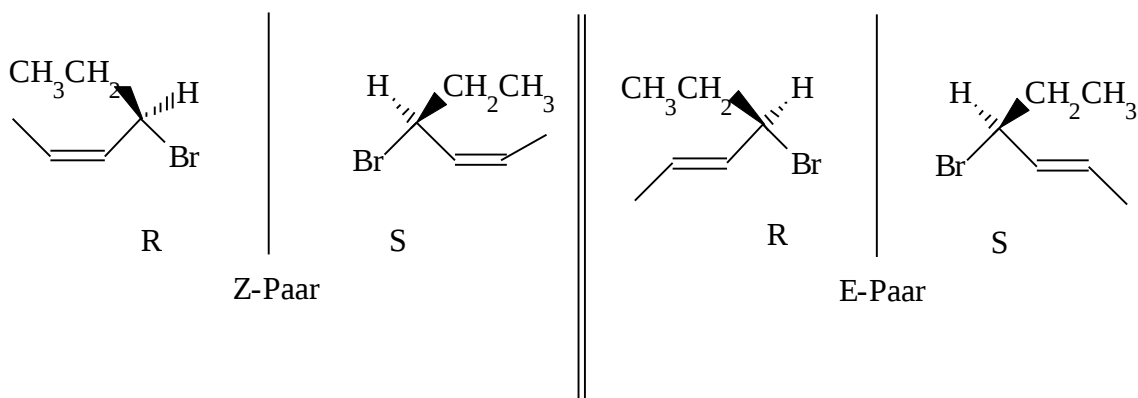
- h) Ja, es ist z.B. Schwefelsäure: $2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{HSO}_4^-$.
Reaktion von Wasser: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$, Wasser erhöht die Konzentration des lösungsmittleigenen Anions, ist also eine Base.

- i) Nein, da es keine Eigendissoziation von CCl_4 gibt.

Lösung Aufgabe 3-17

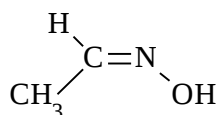
I)

- a) Verbindung a) kommt in Form zweier diastereoisomerer Enantiomerenpaare vor:
cis/trans-Isomere aufgrund der Doppelbindung und Enantiomere aufgrund des asymmetrisch substituierten C-Atoms.

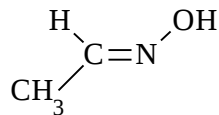


b) keine Stereoisomere

c) Diastereoisomere (cis-trans-Isomere)

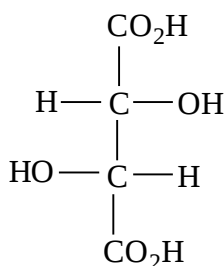


Z

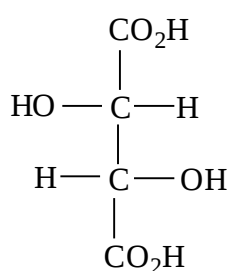


E

d) achiral, es gibt dazu zwei Stereoisomere, die zu d) Diastereomere, untereinander Enantiomere sind:



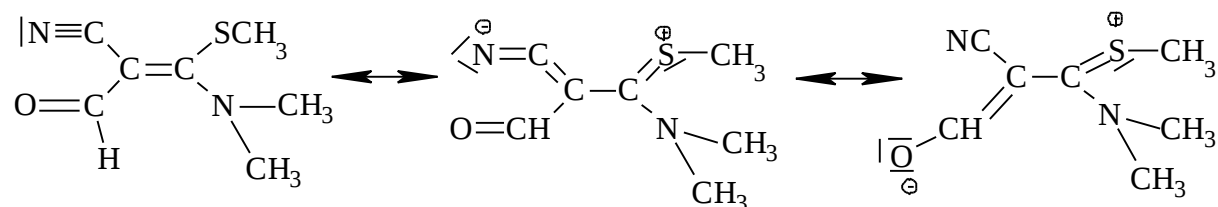
R, R



S, S

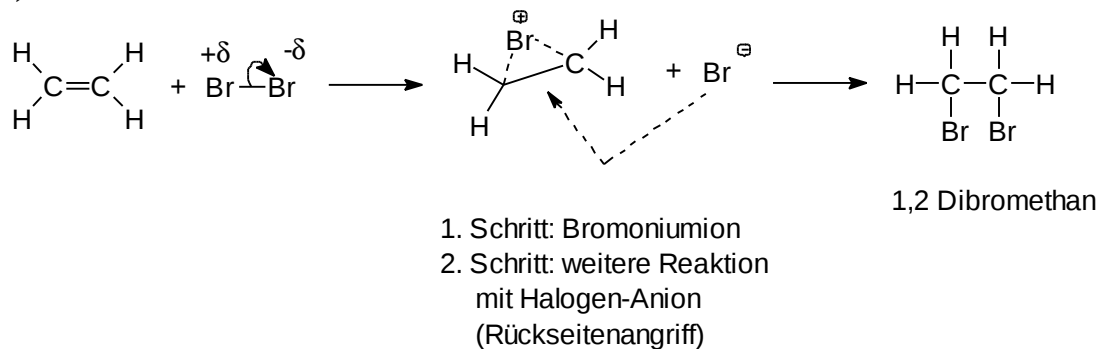
II)

Wie anhand der mesomeren Grenzformeln deutlich wird, ist die zentrale C-C-Bindung praktisch eine Einfachbindung. Rotation ist möglich, sodaß sich die formal möglichen cis/trans-Isomere nicht isolieren lassen.

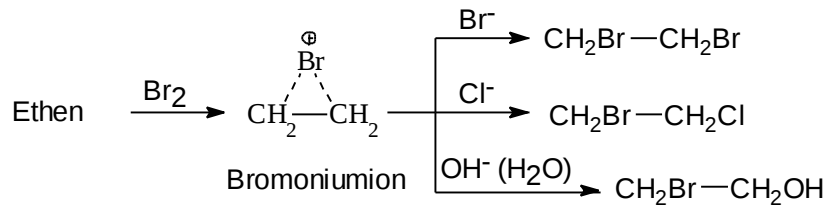


Lösung Aufgabe 3-18

a)

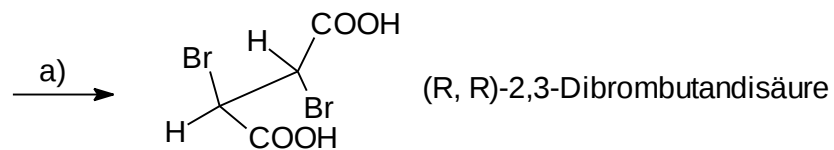
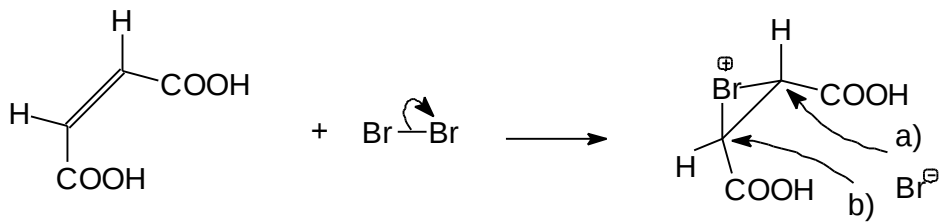


b)

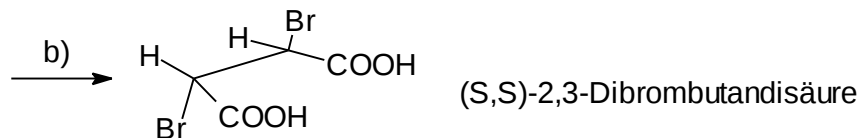


Aus dem Bromoniumion entstehen die verschiedenen Verbindungen.

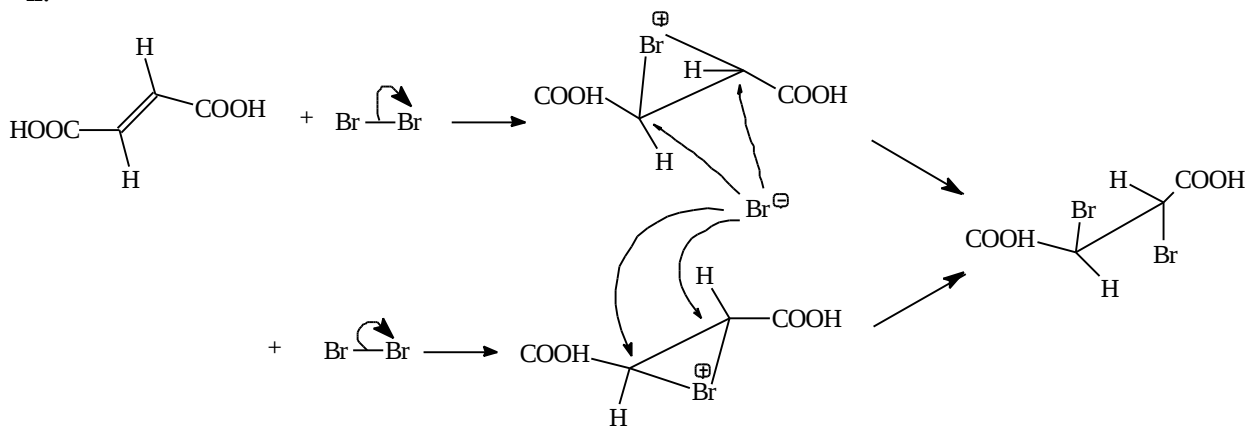
i.



Es entsteht ein Racemat aus:

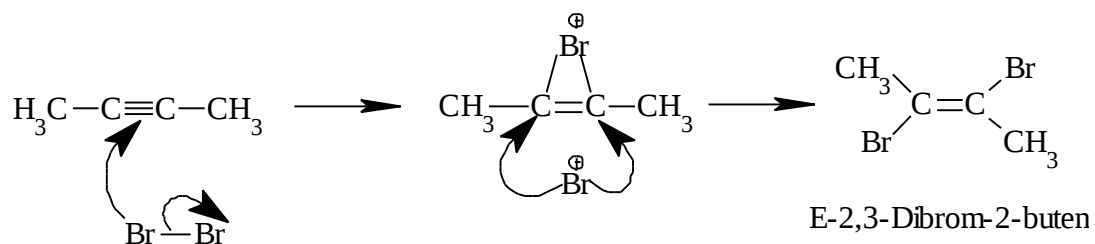


ii.

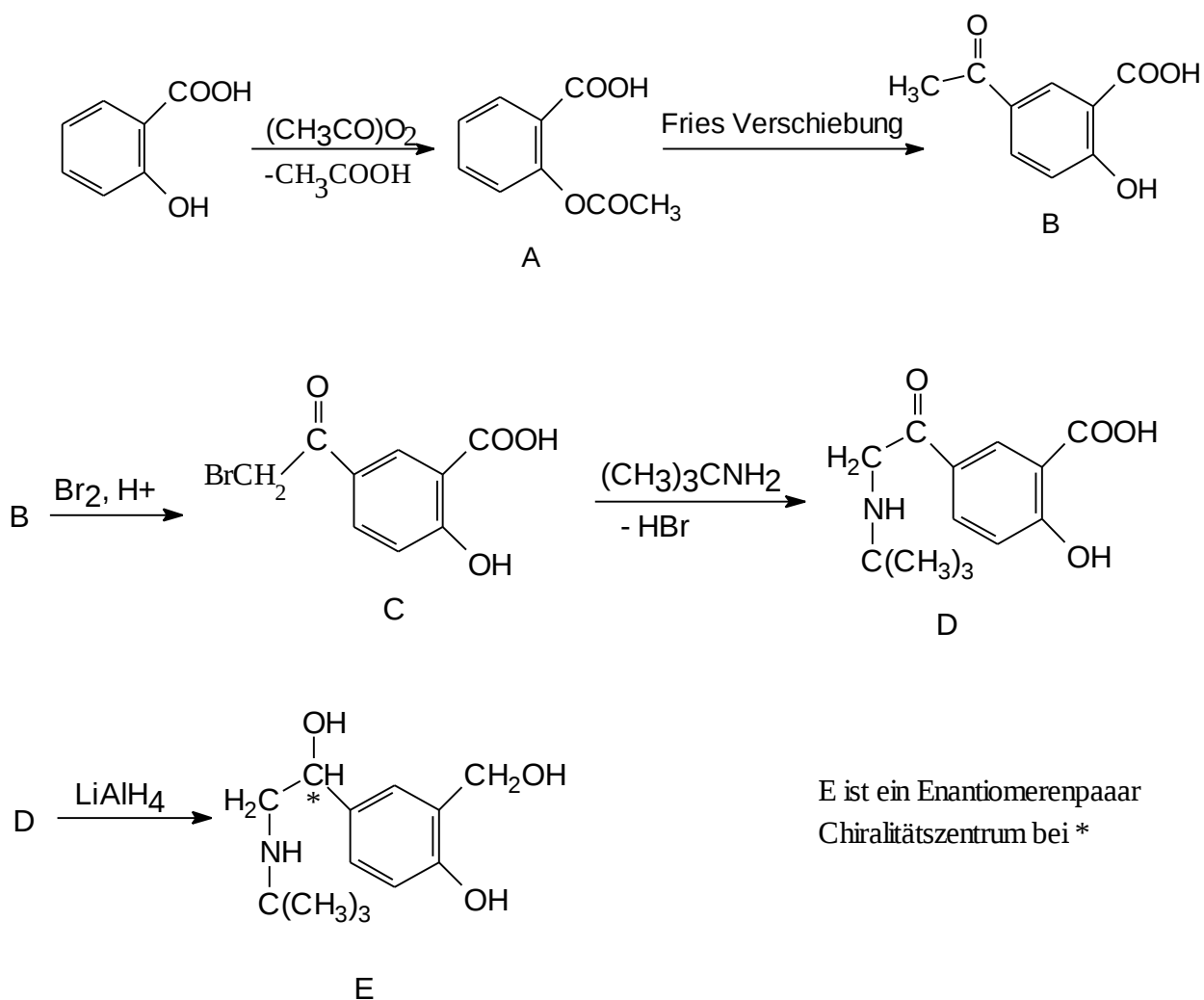


Alle vier Angriffe von Br^- führen zum selben Produkt: meso-2-Dibrombutansäure

iii.

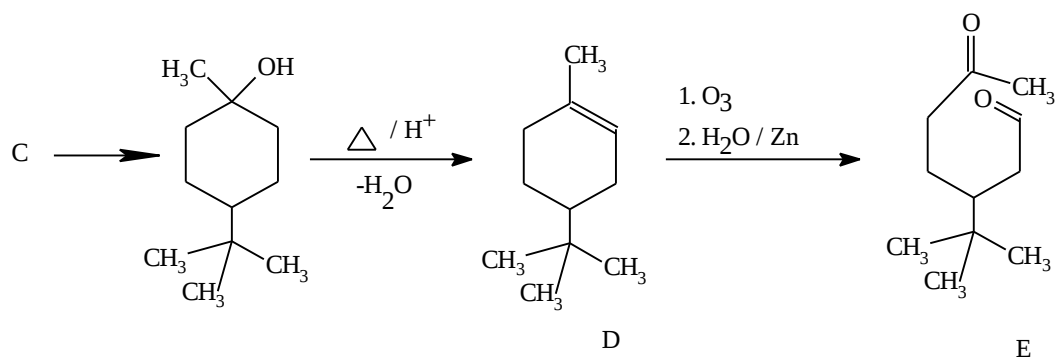
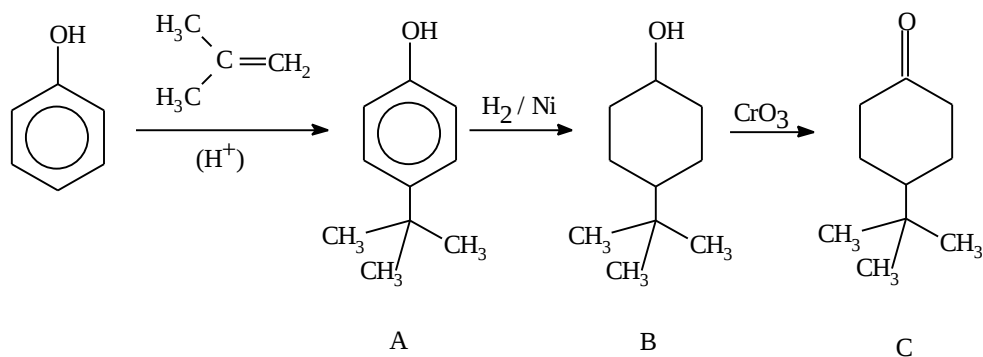


Lösung Aufgabe 3-19

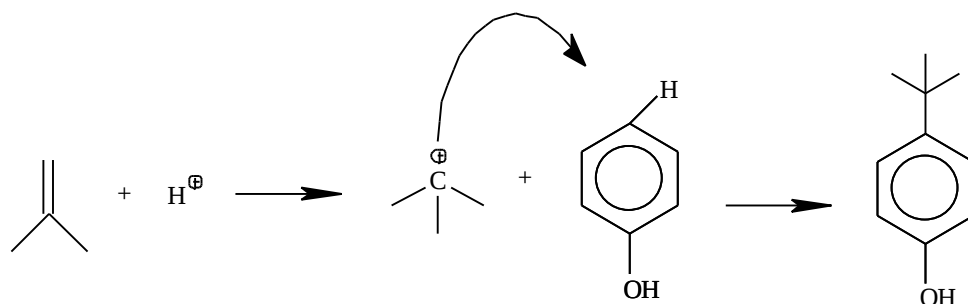


Lösung Aufgabe 3-20

a)

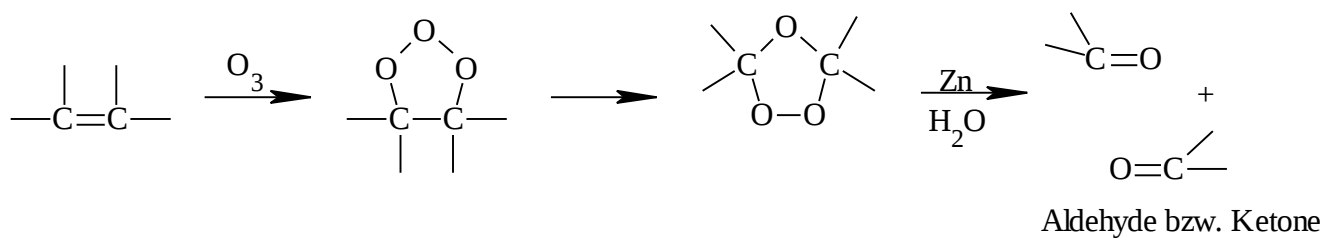


b)



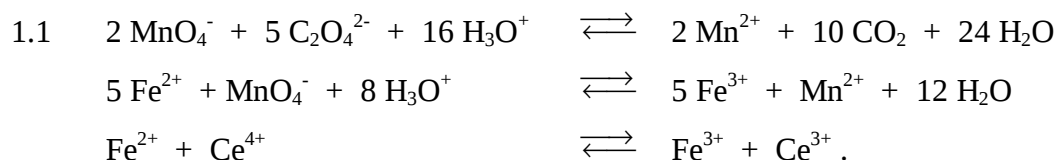
Bildung eines Carbenium-Ions
elektrophiler Angriff

c)



Die Lösungen der vierten Runde

Lösung Aufgabe 4-1



1.2 Titration 1: $0,2228 \text{g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ entsprechen $1,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol C}_2\text{O}_4^{2-}$.

$$(2/5) \cdot 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = c(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{MnO}_4^-), \quad c(\text{MnO}_4^-) = 0,023 \text{ mol/l}.$$

Titration 2: $c(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{MnO}_4^-) = (1/5) \cdot c(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+})$,

$$c(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot 0,023 \cdot 24,03 / 25,00 \text{ mol/l}, \quad c(\text{Fe}^{2+}) = 0,111 \text{ mol/l}.$$

Titration 3: $c(\text{Ce}^{4+}) = c(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+}) / V(\text{Ce}^{4+})$

$$c(\text{Ce}^{4+}) = 0,111 \cdot 25,00 / 22,17 \text{ mol/l} \quad \quad \quad \mathbf{c(\text{Ce}^{4+}) = 0,125 \text{ mol/l}.$$

1.3 Im Gleichgewicht gilt $E(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$. Also mit Hilfe der Nernstschen

$$\text{Gleichung: } 1,61 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{c(\text{Ce}^{4+})}{c(\text{Ce}^{3+})} = 0,77 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}.$$

$$\text{Nach } K_c \text{ umgestellt} \quad \ln \frac{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{Ce}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{Ce}^{4+})} = (1,61 - 0,77) \text{ V} \cdot F / (R \cdot T)$$

$$\mathbf{K_c = 1,61 \times 10^{14}.$$

1.4 Am Äquivalenzpunkt ist die zugegebene Stoffmenge $n(\text{Ce}^{4+}) = n_0(\text{Fe}^{2+})$. Mit jedem Ce^{3+} -Ion, das entstanden ist, ist auch ein Fe^{3+} -Ion entstanden, also ist $c(\text{Ce}^{3+}) = c(\text{Fe}^{3+})$ und dann ist auch $c(\text{Ce}^{4+}) = c(\text{Fe}^{2+})$.

$$K_c = \frac{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{Ce}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{Ce}^{4+})} \quad K_c = \frac{c(\text{Fe}^{3+})^2}{c(\text{Fe}^{2+})^2} \quad \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = \sqrt{1,61 \cdot 10^{14}}$$

$$\frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = \mathbf{1,27 \times 10^7}.$$

- 1.5 Man setzt den gefundenen Wert $\frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = 1,27 \cdot 10^7$ in die Nernstsche Gleichung für

$$\text{das Eisenpotential ein und erhält: } E = 0,77 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln 1,27 \cdot 10^7, \quad E = \mathbf{1,19 \text{ V.}}$$

(Man könnte ebenso den Wert $c(\text{Ce}^{4+})/c(\text{Ce}^{3+}) = (1,27 \cdot 10^7)^{-1}$ in die Nernstsche Gleichung für das Cerpotential einsetzen.)

- 1.6 Das Potential der Lösung beim Farbumschlag ist

$$E = 0,80 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln 10 \qquad E = 0,83 \text{ V.}$$

Setzt man diesen Wert in die Nernstsche Gleichung für Eisen ein, erhält man

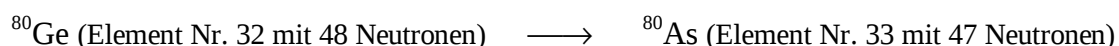
$$0,83 \text{ V} = 0,77 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \qquad \text{und damit}$$

$$\ln \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = 2,32 \qquad \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} = \frac{10,2}{1}.$$

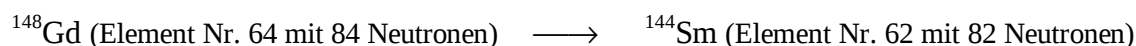
Damit beträgt der **Fehler** $(11,2)^{-1} \cdot 100\% = \mathbf{8,95\%}$.

Lösung Aufgabe 4-2

- 2.1 β -Zerfall wandelt ein Neutron zum Proton um



- 2.2 α -Zerfall entfernt $^4\text{He}^{2+}$



- 2.3 ^{207}Pb , da $(235 - 207) = 28 = 7 \cdot \alpha$ -Zerfall

- 2.4 Nur α -Zerfall führt von Element Nr. 92 (U) zu Element Nr. 78 (Pt), wegen $92 - 7 \cdot 2 = 78$.
Um Element Nr. 82 (Pb) zu erhalten, ist die Umwandlung von 4 Neutronen in Protonen nötig, d.h. es waren 4 β -Zerfälle am Prozeß beteiligt.

- 2.5 Die Aufnahme eines α -Teilchens und die Abgabe zweier Neutronen bewirkt, dass die Zahl der Protonen um 2 zunimmt, die Zahl der Neutronen stabil bleibt. Es bildet sich das Element ^{211}At .

2.6 Der Zerfall entspricht einer Reaktion 1.Ordnung

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c \quad \ln(c/c_0) = k \cdot t \quad \ln 2 / t_{1/2} = k \quad k = 1,205 \cdot 10^{-4} \text{ (Jahre)}^{-1}$$

$$\ln(c/c_0) = \ln(N/N_0) = k \cdot t \quad t = \frac{\ln(735 / 677)}{k} \quad t = 682 \text{ Jahre}$$

Der Herstellung des Tuches kann ungefähr auf das Jahr **1306** datiert werden.

Lösung Aufgabe 4-3

3.1 Nach Bragg gilt $n \cdot \lambda = 2a \cdot \sin\vartheta$; hier mit $n = 1$

$$\sin\vartheta = 1 \cdot \lambda / (2a) \quad J = 8,63^\circ$$

3.2 Für die Grundfläche des Parallelogramms ergibt sich $A = b \cdot c \cdot \sin\beta$ und damit für das Gesamtvolumen **$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin\beta$** .

$$3.3 \text{ Dichte} = \frac{m(\text{Elementarzelle})}{V(\text{Elementarzelle})} \quad m = \rho \cdot a \cdot b \cdot c \cdot \sin\beta \quad m = 2,50 \cdot 10^{-21} \text{ g}.$$

Die Masse der Elementarzelle kann aber auch anders bestimmt werden:

$$m(\text{Elementarzelle}) = \frac{M(\text{Paragonit})}{N_L} \cdot z$$

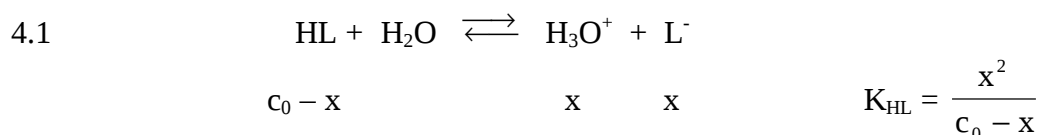
mit $M(\text{Paragonit}) = \text{Molmasse}(\text{Paragonit}) = 382,23 \text{ g/mol}$,

$N_L = 6,022 \cdot 10^{23}$, $z = \text{Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle}$.

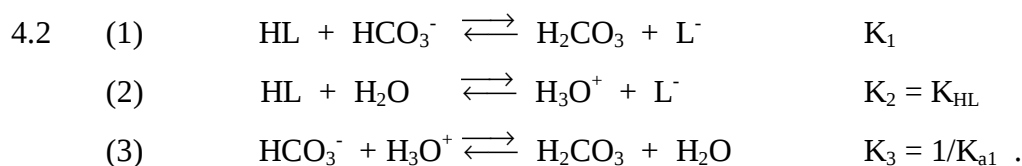
Mit den berechneten Werten für M und m ergibt sich $z = 3,94 \approx 4$.

Die Anzahl n der Al-Atome in der Elementarzelle $= 3 \cdot z$ **$n = 12$** .

Lösung Aufgabe 4-4



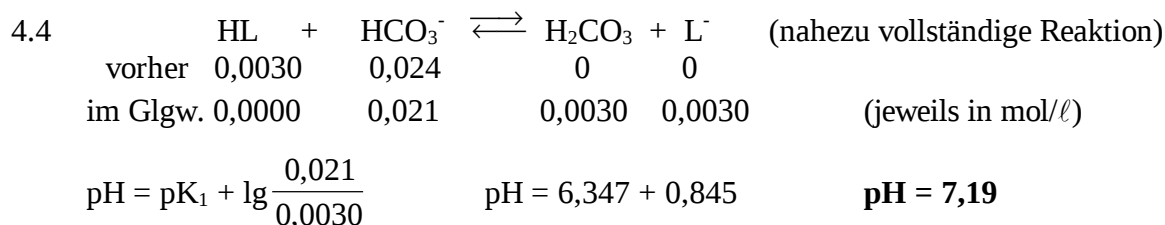
Die Lösung der quadratischen Gleichung ist $x = 5,82 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, **pH = 3,24**



Reaktion (1) = Reaktion (2) + Reaktion (3) $K_1 = K_2 \cdot K_3$, **$K_1 = 311$**

$$\begin{aligned}
 \text{oder } K_1 &= \frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c(\text{L}^-)}{c(\text{HL}) \cdot c(\text{HCO}_3^-)} \cdot \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{L}^-)}{c(\text{HL})} \cdot \frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)} \\
 &= K_2 \cdot K_3
 \end{aligned}$$

4.3 Näherungsformel $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$ **$\text{pH} = 8,34$**



$$4.5 \quad K_{a1} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} \quad (1)$$

$$K_{a2} = \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HCO}_3^-)} \quad (2)$$

$$0,024 \text{ mol/}\ell = c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) \quad (3)$$

$$0,024 \text{ mol/}\ell + c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HCO}_3^-) + 2 \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) \quad (4)$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/}\ell)^2 \quad (5)$$

4.6 Bei $\text{pH} = 7,4$ wird die Konzentration von H_2CO_3 und die Summe $c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-)$ berechnet. Diese Summe bleibt unverändert.

Dann wird bei $\text{pH} = 7$ die Konzentration von H_2CO_3 berechnet. Die Zunahme von H_2CO_3 ist gleich der Menge der zugegebenen Milchsäure (unter der Annahme von 4.5 nämlich nahezu vollständiger Reaktion, was gerechtfertigt ist, da $K_{\text{HL}} \gg K_{a1}$).

$$\text{pH} = 7,4 : \quad K_{a1} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} \quad c(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{0,022 \cdot 10^{-7,4}}{4,5 \cdot 10^{-7}} \text{ mol/}\ell$$

$$c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0,0019 \text{ mol/l}$$

$$c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) = (0,0019 + 0,022) \text{ mol/l} = 0,0239 \text{ mol/l} \quad (1)$$

$$\text{pH} = 7,0 \quad \frac{K_{a1}}{10^{-\text{pH}}} = \frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} \quad 4,5 \cdot c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{HCO}_3^-) \quad (2)$$

(1) und (2) ergeben

$$c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0,0043 \text{ mol/l}$$

$$\text{Dann ist } n(\text{HL}) = \Delta n(\text{H}_2\text{CO}_3) = \Delta c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot 1,00 \text{ l} \quad \mathbf{n(\text{HL}) = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

Lösung Aufgabe 4-5

$$5.1 \quad r = k \cdot p_A \cdot (1 - \Theta_A)$$

$$r = k \cdot \Theta_A$$

$$r_A = r - r$$

$$\mathbf{r_A = k \times p_A \times (1 - Q_A) - k \times Q_A .}$$

$$5.2 \quad r_A = 0 \quad \Rightarrow \quad r = r$$

$$k \cdot p_A \cdot (1 - \Theta_A) = k \cdot \Theta_A, \quad \frac{k}{k} = k$$

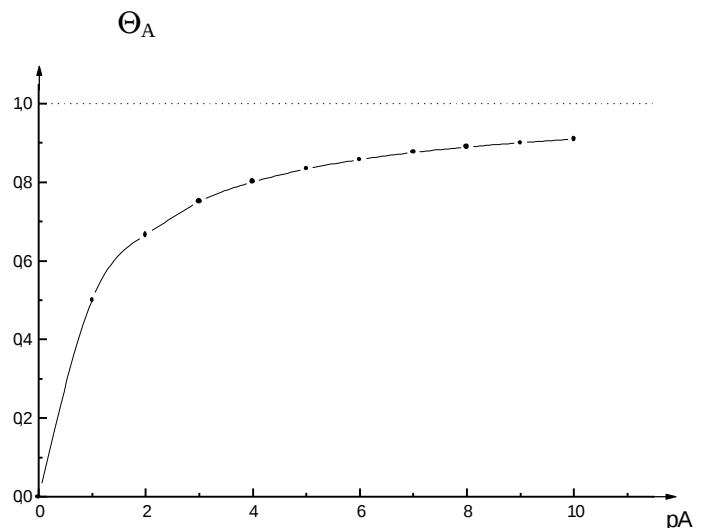
$$Q_A = \frac{k \cdot p_A}{1 + k \cdot p_A}$$

Alle Größen = 1:

$$\Theta_A = \frac{p_A}{1 + p_A}$$

$$5.3 \quad \frac{p_A}{1 + p_A} \neq 1$$

für alle endlichen p_A .



5.4. Im 1.Schritt stellt sich sehr schnell ein Gleichgewicht ein:

$$k_1 \cdot c(\text{O}_3) \cdot c(\text{M}) = k_{-1} \cdot c(\text{O}_2) \cdot c(\text{O}) \cdot c(\text{M}) \quad \Rightarrow \quad c(\text{O}) = \frac{k_1 \cdot c(\text{O}_3)}{k_{-1} \cdot c(\text{O}_2)}$$

$c(\text{O}_3)$ ist praktisch konstant, man kann v nur nach dem 2. Schritt ansetzen* :

$$v = k_2 \cdot c(\text{O}_3) \cdot c(\text{O}),$$

für $c(\text{O})$ eingesetzt ergibt sich

$$v = \frac{k_1 \cdot k_2 c^2(\text{O}_3)}{k_{-1} \cdot c(\text{O}_2)}$$

(* Eigentlich müsste man ansetzen $v = k_1 \cdot c(\text{O}_3) + k_2 \cdot c(\text{O}_3) \cdot c(\text{O}) - k_{-1} \cdot c(\text{O}_2) \cdot c(\text{O})$, $c(\text{O})$

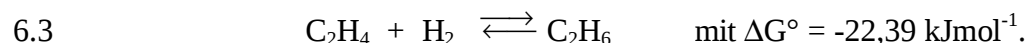
eingesetzt $v = k_1 \cdot c(\text{O}_3) + \frac{k_1 \cdot c(\text{O}_3)}{k_{-1} \cdot c(\text{O}_2)} \cdot k_2 \cdot c(\text{O}_3) - \frac{k_1 \cdot c(\text{O}_3)}{k_{-1} \cdot c(\text{O}_2)} \cdot k_{-1} \cdot c(\text{O}_2)$ und nach

dem Kürzen im letzten Term ergibt sich das gleiche wie oben)

Lösung Aufgabe 4-6



6.2 $K = e^{\frac{\Delta G}{RT}}, \quad K_p = K \cdot p_0^{\Delta n}, \quad \Delta n = 1, \quad p_0 = 1013 \text{ hPa}$
 $K = 5,02 \cdot 10^{-2} \quad K_p = 50,8 \text{ hPa}.$



Für diese Reaktion ist $\Delta S^\circ = -S^\circ(\text{H}_2) - S^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) + S^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)$

$$\Delta S^\circ = -135 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Dann ist $\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T \cdot \Delta S^\circ$

$$\Delta H^\circ = -143,9 \text{ kJmol}^{-1}.$$

6.1 Berechnung von K_c :

Es ist $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ und damit $p = R \cdot T \cdot (n/V)$ und $n/V = c$.

(Setzt man die Werte für p , T in Pascal bzw. Kelvin ein, so muss V in m^3 genommen werden und die Konzentration ergibt sich in mol/m^3 .)

Danach ist $p(\text{H}_2) = c(\text{H}_2) \cdot R \cdot T$ usw. und es ergibt sich

$$K_p = \frac{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot RT}{c(\text{C}_2\text{H}_6)}, \quad K_c = K_p/(RT), \quad K_c = 6,79 \cdot 10^{-1} \text{ mol}/\text{m}^3$$

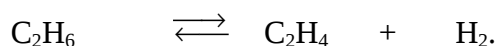
$$K_c = 6,79 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\ell$$

Berechnung von K_x :

Es ist der Partialdruck $p_i = x_i \cdot p_{\text{gesamt}}$. Danach ist $p(\text{H}_2) = x(\text{H}_2) \cdot p_{\text{gesamt}}$ usw. und es

$$\text{wird } K_p = \frac{x(\text{H}_2) \cdot x(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot p_{\text{gesamt}}}{x(\text{C}_2\text{H}_6)}, \quad K_x = K_p/p_{\text{gesamt}} \quad K_x = 2,5 \cdot 10^{-2}.$$

6.5 Man geht zur Vereinfachung von 1 mol Ausgangsstoffmenge C_2H_6 aus.



Lösungen 4.Runde

Stoffmengen n_i vorher in mol	1	0	0	
n_i im Gleichgewicht	$1 - x$	x	x	$\dots \Sigma = 1 + x$
Partialdruck im Gleichgew.	$\frac{1-x}{1+x} \cdot p_{\text{gesamt}}$	$\frac{x}{1+x} \cdot p_{\text{gesamt}}$	$\frac{x}{1+x} \cdot p_{\text{gesamt}}$	

$$K_p = \frac{x^2}{1-x^2} \cdot p_{\text{gesamt}} \quad \text{mit den gegebenen Größen ergibt sich } x = 0,22$$

$$\text{Anteil Wasserstoff} = x/(1+x) \cdot 100\% = \mathbf{18\%}$$

$$\text{Anteil Ethen} = \mathbf{18\%}$$

$$\text{Anteil Ethan} = \mathbf{64\%}$$

$$6.6 \quad \ln K_{p600K} = \ln K_{p900K} - (\Delta H^\circ/R) \cdot (600^{-1} - 900^{-1}) \quad \text{mit } \Delta H^\circ = + 143,9 \text{ kJ/mol} \quad (\text{siehe 6.3})$$

$$\mathbf{K_p = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ hPa}}$$

- 6.7 Die Dehydrierung ist endotherm, deshalb verringert sich K_p bei Temperaturniedrigung. Oder umgekehrt: Bei Temperaturerhöhung verlagert sich das Gleichgewicht in die Richtung, in der Wärme verbraucht wird.

Lösung Aufgabe 4-7

b) Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit:

Weg 1 (S_N2 -Reaktion)
mit

- prim. Alkylhalogeniden
(sterische Effekte)

- mit Verbindungen großer
Nucleophilie
(z.B. von CH_3COO^-)

- mit polaren Lösemitteln
ohne OH- oder NH-Gruppe

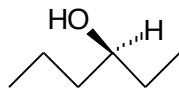
Weg 2 (S_N1 -Reaktion)
mit

- tert. Alkylhalogeniden
(Stabilität des Carbo-Kations)

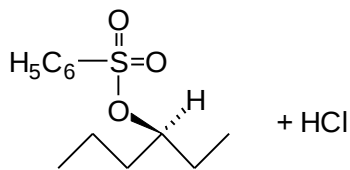
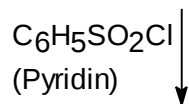
- mit polaren Lösemitteln
(z.B. Methanol oder Wasser)

a) siehe nächste Seite

Weg 1:

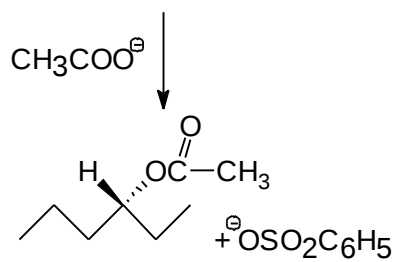


(S)-3-Hydroxyhexan



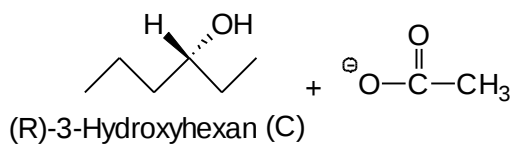
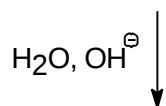
+ HCl

(S)-Verbindung (A)

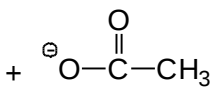


$^\ominus\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$

(R)-Verbindung (B)



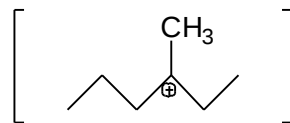
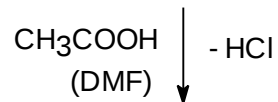
(R)-3-Hydroxyhexan (C)



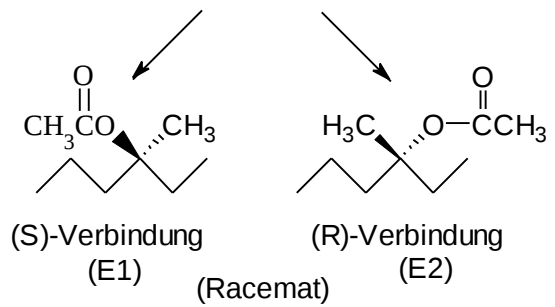
Weg 2:



(S)-3-Chlor-3-methylhexan

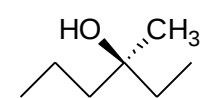
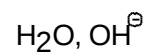
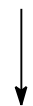


Carbokation (planar) (D)

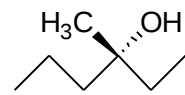


(S)-Verbindung (E1)

(R)-Verbindung (E2)
(Racemat)



(S)-Verbindung (F1)

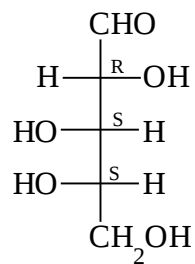


(R)-Verbindung (F2)

(Racemat)

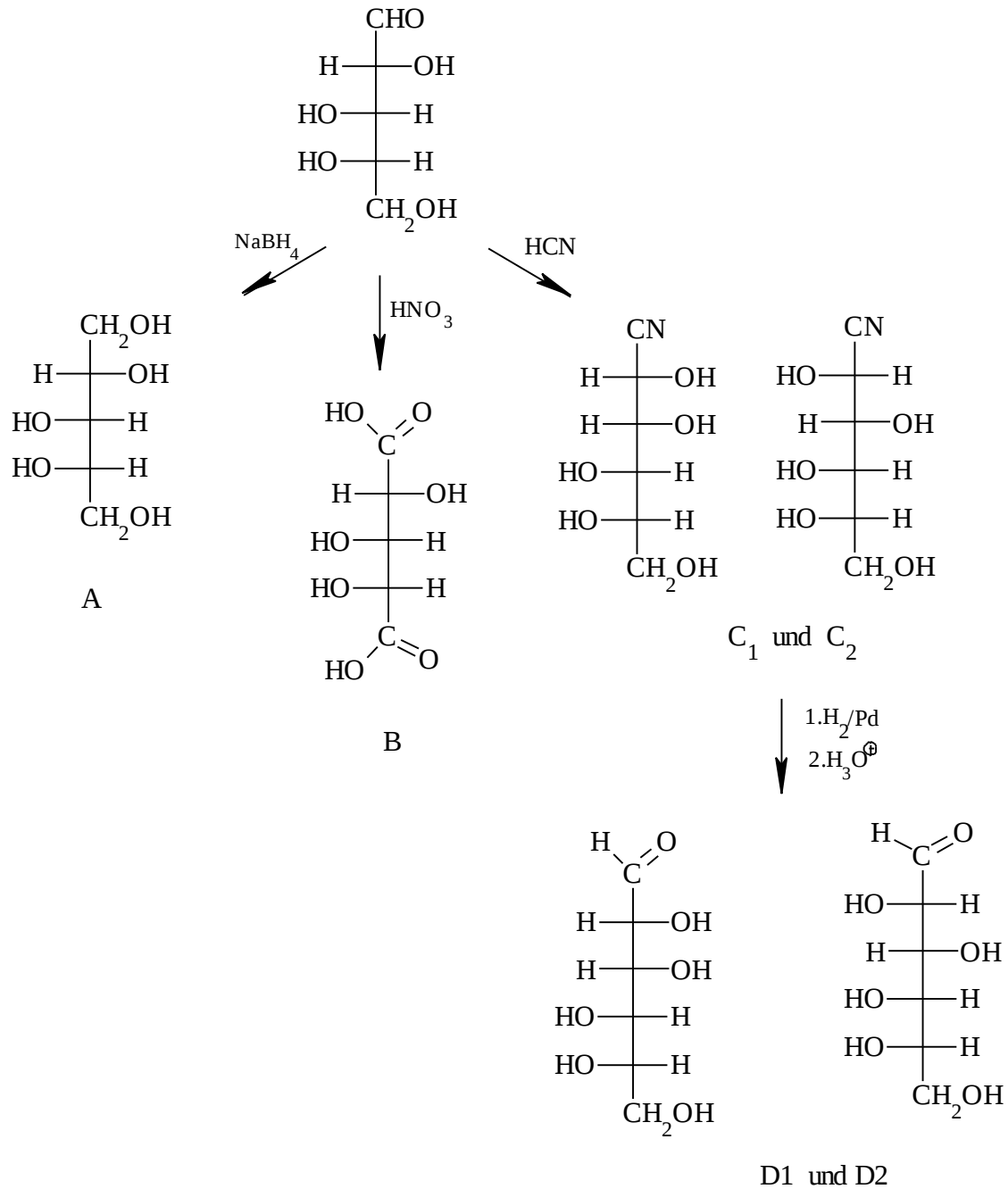
Lösung Aufgabe 4-8

a)



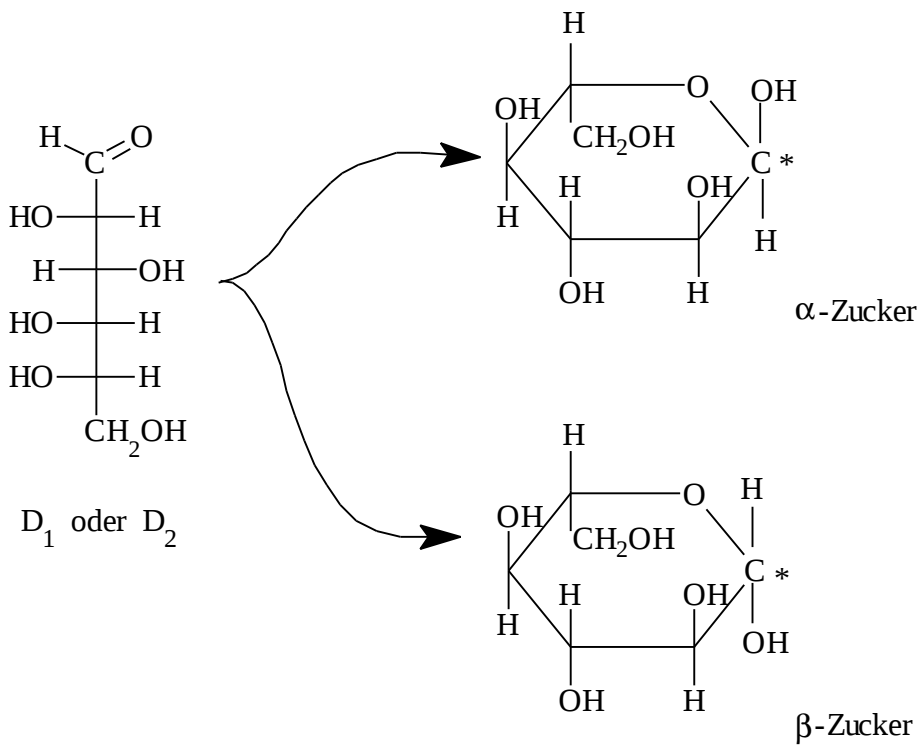
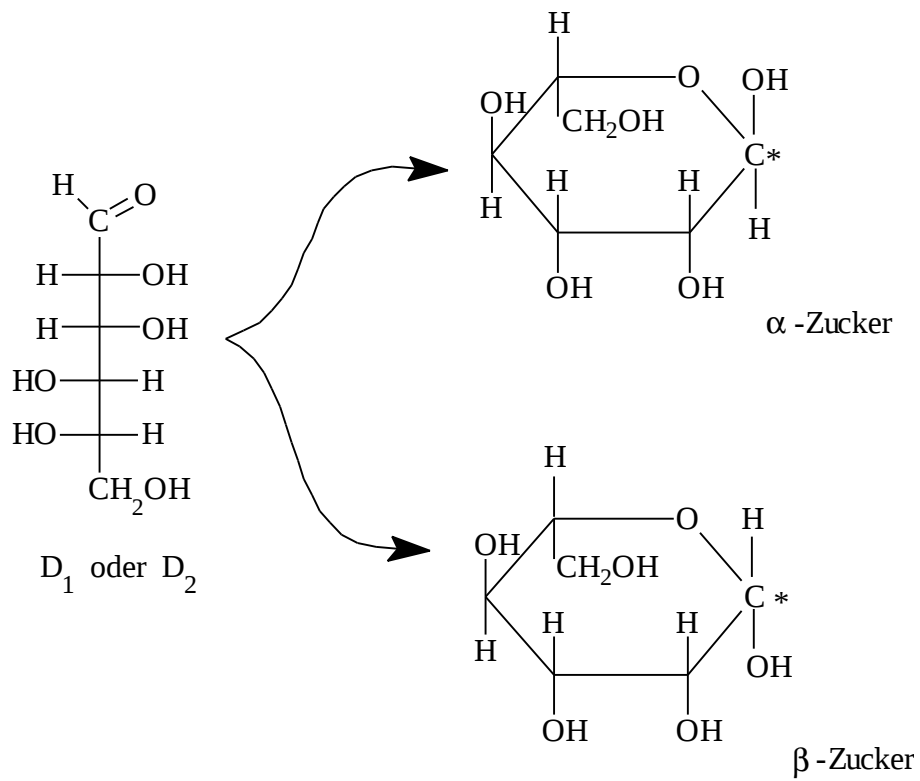
b) L-Aldopentose

c)

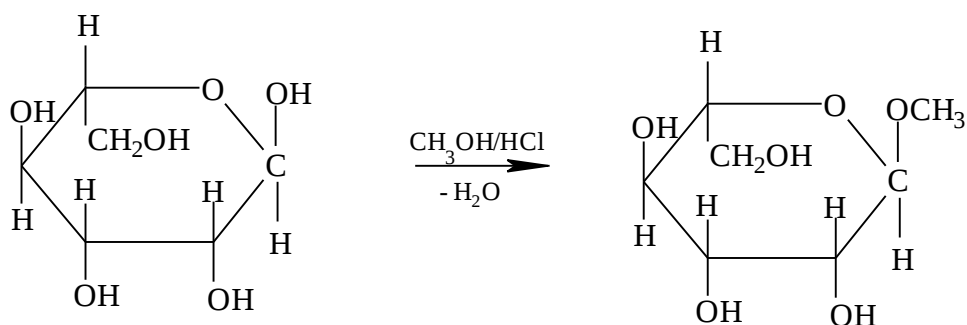


d) Nukleophile Addition

e)

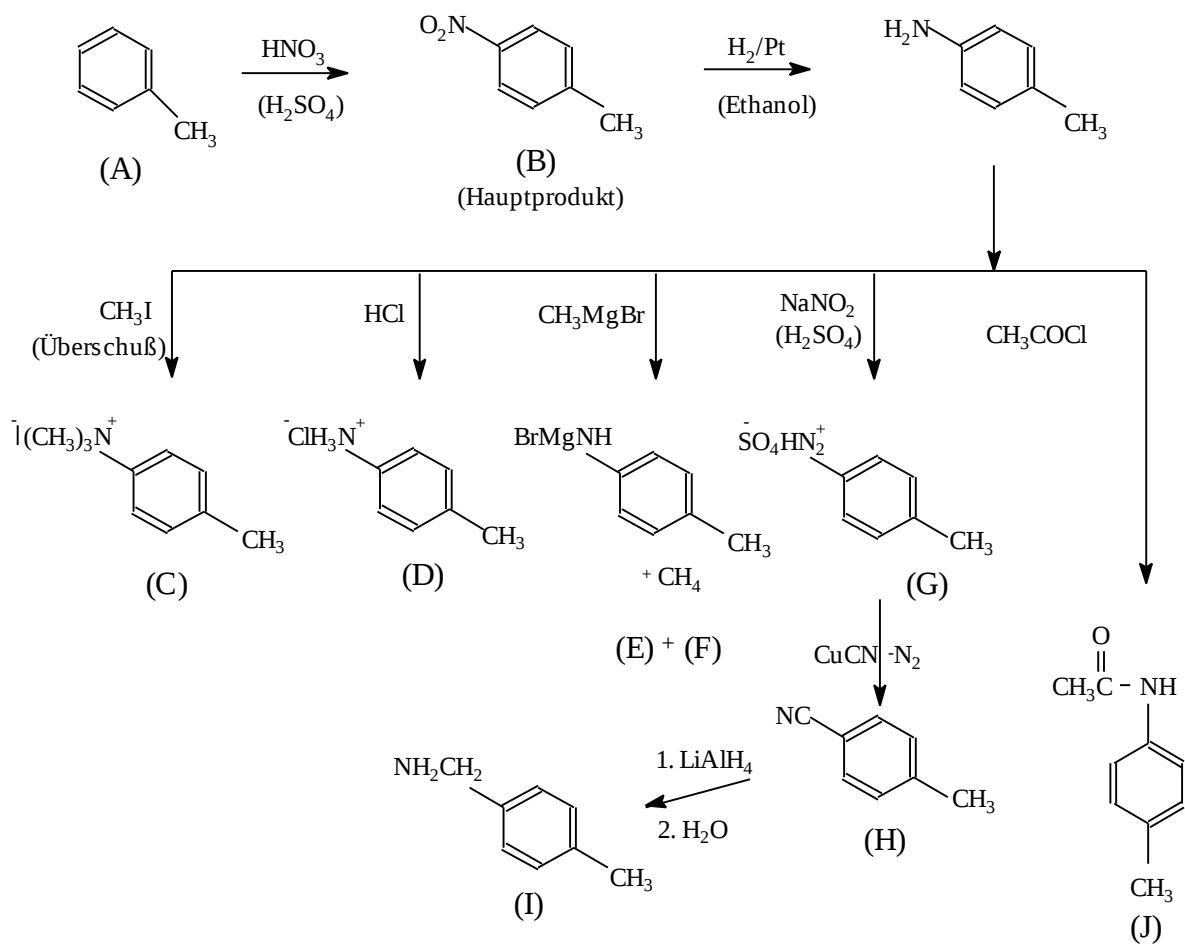


f)



g) Es entsteht auch das β -Glucosid, wenn auch nur in geringen Mengen
(Grund: anomerer Effekt)

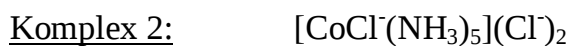
Lösung Aufgabe 4-9



Lösung Aufgabe 4-10



Pentammincarbonatocobalt(III)nitrat



Pentamminchlorocobalt(III)chlorid



Hexaammincobalt(III)chlorid

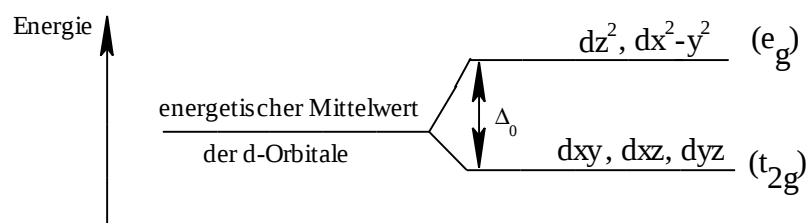


Pentamminaquacobalt(III)nitrat



Pentamminbromocobalt(III)bromid

- b) Co^{3+} -Ion im oktaedrischen Ligandenfeld führt zu einer energetischen Aufspaltung Δ_0 der d-Orbitale.



Co^{3+} hat 6 Elektronen. Damit ist t_{2g} vollbesetzt.

Absorption führt zur Anregung eines Elektrons ins e_g -Energieniveau.

- c) Die Aufspaltung Δ_0 richtet sich nach der Stärke der Liganden. Großes Δ_0 führt zu einem kleinen λ_{max} ($E = h\nu$).

Die Reihenfolge in der Ligandenstärke ist danach:



Lösungen 4.Runde

Teil 3

31. Internationale Chemieolympiade

Bangkok, 4. bis 11. Juli 1999

Theoretische Klausur

Aufgabe 1

Eine Verbindung Q (molare Masse $122,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Die Standardbildungsenthalpie von $\text{CO}_2(\text{g})$ beträgt $-393,51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und die von $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $-285,83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Atommassen: H: $1,0 \text{ u}$; C: $12,0 \text{ u}$; O: $16,0 \text{ u}$.

Teil A:

$0,6000 \text{ g}$ einer Probe von festem Q werden in einem Bombenkalorimeter in einem Überschuss von Sauerstoff verbrannt. Das Bombenkalorimeter enthält anfangs $710,0 \text{ g}$ Wasser bei $25,000^\circ\text{C}$. Nach der Reaktion werden $27,250^\circ\text{C}$ gemessen. $1,5144 \text{ g}$ $\text{CO}_2(\text{g})$ und $0,2656 \text{ g}$ $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ entstehen.

- 1-1. Bestimmen Sie die Summenformel von Q und schreiben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung mit Angaben der Aggregatzustände.

Die spezifische Wärme von Wasser beträgt $4,184 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Die Änderung der Inneren Energie bei der Verbrennung beträgt $\Delta U^0 = -3079 \text{ kJ}$ pro mol Q.

- 1-2. Berechnen Sie die Wärmekapazität des Kalorimeters (ohne Wasser).

- 1-3. Berechnen Sie die Standardbildungsenthalpie (ΔH_f^0) von Q.

Teil B:

Die folgenden Daten beziehen sich auf die Verteilung von Q zwischen Benzen (Benzol) und Wasser bei 6°C . C_B und C_W sind die Gleichgewichtskonzentrationen der in Benzen bzw. Wasser vorliegenden Spezies.

Nehmen Sie an, dass in Benzen nur eine Spezies von Q vorliegt, unabhängig von Konzentration und Temperatur.

Konzentration (mol/ℓ)	
C_B	C_W
0,0118	0,00281
0,0478	0,00566
0,0981	0,00812
0,156	0,0102

- 1-4. Zeigen Sie durch eine Rechnung, ob in Benzen monomeres oder dimeres Q vorliegt, Nehmen Sie dabei an, dass Q in Wasser monomer ist.

Die Gefrierpunktserniedrigung für eine ideal verdünnte Lösung ist gegeben durch die Formel:

$$T_f^0 - T_f = \frac{R(T_f^0)^2 \cdot X_s}{\Delta H_f}$$

Dabei ist T_f der Gefrierpunkt der Lösung, T_f^0 der Gefrierpunkt des Lösungsmittels, ΔH_f die Schmelzwärme des Lösungsmittels und X_s der Molenbruch des gelösten Stoffes.

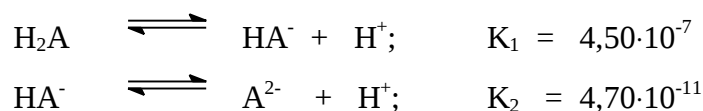
Die molare Masse von Benzen beträgt $78,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Bei 1 atm erstarrt reines Benzen bei $5,40^\circ\text{C}$. Die Schmelzwärme von Benzen beträgt $9,89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- 1-5. Berechnen Sie den Gefrierpunkt T_f einer Lösung von 0,244 g Q in 5,85 g Benzen bei 1 atm.

Aufgabe 2:

Teil A:

Eine zweiprotonige Säure H_2A zeigt die folgenden Protolysereaktionen:



20,00 ml einer Lösung, die eine Mischung von Na_2A und NaHA enthält, wird mit Salzsäure ($c = 0,300 \text{ mol}/\ell$) titriert. Die Titration wird mit einem pH-Meter verfolgt. An zwei Punkten ergeben sich folgende Werte:

Zugegebene ml HCl	pH
1,00	10,33
10,00	8,34

- 2-1. Welches der vorhandenen Teilchen reagiert zuerst bei Zugabe von 1,00 ml HCl und welches Produkt entsteht daraus?
- 2-2. Welche Stoffmenge (mmol) des Produktes wird in 2-1. gebildet.
- 2-3. Geben Sie die Gleichung für das hauptsächliche Gleichgewicht der Reaktion zwischen dem Produkt von 2-1. und dem Lösungsmittel an.

- 2-4. Welche Stoffmengen (mmol) von Na_2A und NaHA waren ursprünglich vorhanden.
- 2-5. Berechnen Sie das gesamte HCl -Volumen, das benötigt wird um den zweiten Äquivalenzpunkt zu erreichen.

Teil B:

Die Lösungen I, II und III enthalten einen pH-Indikator HIn ($K_{\text{HIn}} = 4,19 \cdot 10^{-4}$) und andere Reagenzien, die in der folgenden Tabelle genannt werden. Ausserdem werden in dieser Tabelle die Extinktionen bei 400 nm angegeben. Alle Extinktionsmessungen werden in der gleichen Zelle ausgeführt. $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

	Lösung I	Lösung II	Lösung III
Gesamtkonzentration von HIn	$1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$	$1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$	$1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$
Andere Reagenzien	$1,00 \text{ mol/l HCl}$	$0,100 \text{ mol/l NaOH}$	$1,00 \text{ mol/l CH}_3\text{COOH}$
Extinktion bei 400 nm	0,000	0,300	?

- 2-6. Berechnen Sie die Extinktion der Lösung III bei 400 nm.
- 2-7. Eine Mischung der Lösungen II und III im Volumenverhältnis 1:1 enthält neben H_2O , H^+ und OH^- weitere Teilchen. Geben Sie alle diese Teilchenspezies an.
- 2-8. Welche Extinktion besitzt die Mischung von 2-7. bei 400 nm?
- 2-9. Berechnen Sie die Transmission der Mischung von 2-7. bei 400 nm.

Aufgabe 3:

Eine der natürlichen Zerfallsreihen beginnt mit $^{232}_{90}\text{Th}$ und endet mit dem stabilen $^{208}_{82}\text{Pb}$.

- 3-1. Zeigen Sie durch eine Berechnung, wieviele Beta(β^-)zerfälle in dieser Zerfallsreihe vorkommen.
- 3-2. Welche Energie in MeV wird in der gesamten Zerfallsreihe freigesetzt?
- 3-3. Berechnen Sie die Leistung in Watt ($1\text{W} = \text{J} \cdot \text{s}^{-1}$), die von $1,00 \text{ kg } ^{232}\text{Th}$ ($t_{1/2} = 1,40 \cdot 10^{10}$ Jahre) produziert wird.
- 3-4. ^{228}Th steht in der Thoriumreihe.
Welches Volumen (in cm^3) Helium entsteht bei 0°C und 1 atm , wenn $1,00 \text{ g } ^{228}\text{Th}$ ($t_{1/2} = 1,91$ Jahre) in einem Behälter 20,0 Jahre aufgehoben wird?
Die Halbwertszeiten der anderen Zwischennuklide sind kurz verglichen mit der von ^{228}Th .

- 3-5. Ein Nuklid der Thoriumreihe enthält nach seiner Isolierung $1,50 \cdot 10^{10}$ Atome und zerfällt mit einer Aktivität von 3440 Zerfällen pro Minute. Berechnen Sie seine Halbwertszeit in Jahren.

Notwendige Angaben:

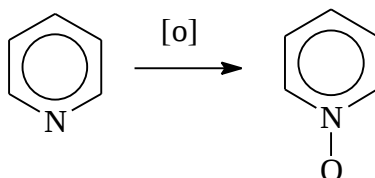
$${}^4_2\text{He} : 4,00260 \text{ u}, \quad {}^{208}_{82}\text{Pb} : = 207,97664 \text{ u}, \quad {}^{232}_{90}\text{Th} : 232,03805 \text{ u};$$

$$1 \text{ u} = 931,5 \text{ MeV} \quad 1 \text{ MeV} = 1,602 \cdot 10^{-13} \text{ J} \quad N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Das molare Volumen eines idealen Gases beträgt bei 0°C und 1 atm $22,4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Aufgabe 4:

Ligand **L** kann Komplexe mit Übergangsmetallen bilden. **L** wird durch Erhitzen einer Mischung von einem Bipyridin, Eisessig und Wasserstoffperoxid bei $70\text{--}80^\circ\text{C}$ synthetisiert. Das Endprodukt **L** kristallisiert in feinen Nadeln aus und hat eine molare Masse von $188 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Bei dieser Synthese findet eine Reaktion statt, die analog zu der folgenden von Pyridin ist:



Komplexe von **L** mit Fe und Cr haben die Formeln $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**A**) bzw. $\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**B**). Ihre Elementaranalyse und ihre physikalischen Eigenschaften werden in den Tabellen 4a und 4b angegeben. Der Zusammenhang zwischen Farbe und Wellenlänge steht in Tabelle 4c.

Tabelle 4a Elementaranalyse.

Komplex	Elementaranalyse , (Massenprozent)
A	Fe 5,740; C 37,030; H 3,090; Cl 10,940; N 8,640
B	Cr 8,440; C 38,930; H 2,920; Cl 17,250; N 9,080

Benutzen Sie die weiteren Daten:

Ordnungszahlen : Cr: 24; Fe: 26

Atommassen in u : H: 1; C: 12; N: 14; O: 16; Cl: 35,45; Cr: 52; Fe: 55,8

Table 4b Physikalische Eigenschaften:

Komplex	Magnetisches Moment, m (in B.M.)	Farbe
A	6,13	gelb
B	Nicht gemessen	purpur

Tabelle 4c Zusammenhang zwischen Farbe und Wellenlänge

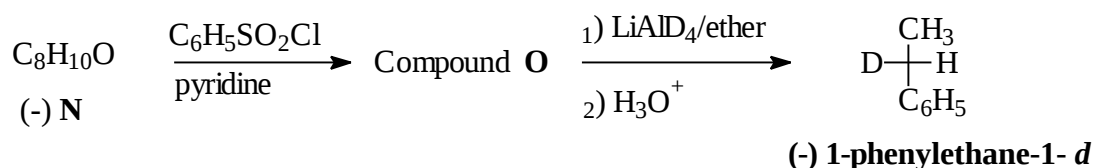
Wellenlänge (nm) und absorbierte Farbe	Komplementärfarbe
400 (violett)	gelbgrün
450 (blau)	gelb
490 (blau grün)	orange
500 (grün)	rot
570 (gelb grün)	violett
580 (gelb)	blau
600 (orange)	blaugrün
650 (rot)	grün

- 4-1. Schreiben Sie die Summenformel von **L**.
- 4-2. Nehmen Sie **L** als zweizähligen Chelatliganden an. Zeichnen Sie die Struktur des zur Synthese benutzten Bipyridins. Zeichnen Sie die Struktur von **L**.
- 4-3. Hat der Ligand **L** eine Nettoladung?
- 4-4. Zeichnen Sie die Struktur, wenn ein Molekül **L** an ein Metallion **M** gebunden ist.
- 4-5. Bestimmen Sie ausgehend von den Daten in Tabelle 4a die empirische Formel von **A**. Geben Sie die Werte von m und n in $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ an. Schreiben Sie die gesamte Formel von **A** in der üblichen IUPAC-Notation auf. In welchem Verhältnis steht die Anzahl der Kationen und Anionen, wenn **A** in Wasser gelöst ist?
- 4-6. Wie groß ist die Oxidationszahl von Fe in **A**? Wieviele d-Elektronen enthält ein Fe-Ion im Komplex? Schreiben Sie die high spin- und die low spin-Konfigurationen auf, die in diesem Komplex existieren könnten. Welche der beiden Konfigurationen ist die korrekte? Was ist der beste Beweis für Ihre Antwort?
- 4-7. Benutzen Sie Tabelle 4c, um λ_{max} (in nm) von **A** abzuschätzen.
- 4-8. Die genaue Analyse von **B** zeigt, dass es ein Cr^{3+} -Ion enthält. Berechnen Sie das 'spin-only'-magnetische Moment dieser Verbindung.
- 4-9. Verbindung **B** ist ein 1:1 Elektrolyt. Bestimmen Sie die empirische Formel von **B** und die Werte für x, y, z in $\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$.

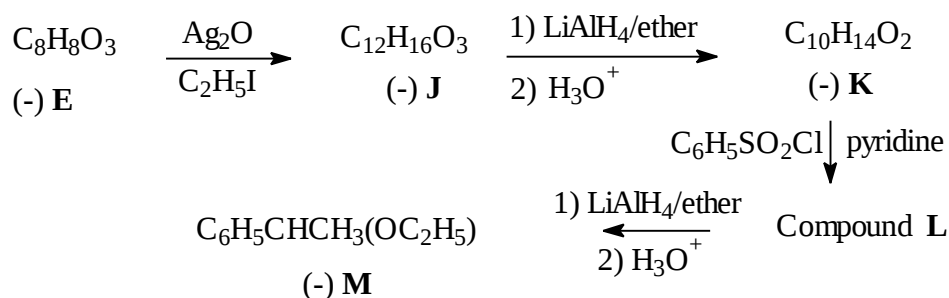
- 5-2. Schreiben Sie die Molekularformeln für **F** und **G** an, sowie die Strukturen von **H** und **I** (wobei **H** die Stereochemie zeigen soll, z.B mit Fischer-Projektion).

(-)-1-Phenylethan-1-d ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHDCH}_3$) kann in optisch aktiver Form hergestellt werden, und zeigt eine relativ hohe spezifische Rotation $[\alpha]_{\text{D}}$ von $-0,6$. Die drei nachfolgenden Reaktionsschemata zeigen einen Weg, wie die absolute Konfiguration von **(-)-E** ausgehend von **(-)-1-Phenylethan-1-d** bestimmt werden kann.

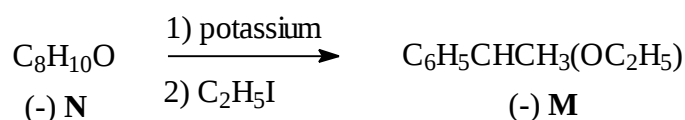
1.



2.



3.



- 5-3. Leiten Sie die absolute Konfiguration von **(-)-E** ab. Zeichnen Sie die Strukturen jedes Zwischenproduktes (**J** bis **O**). Wo im Antwortblatt gefordert, geben Sie auch die absolute Konfiguration nach R/S an.
- 5-4. Bezeichnen Sie (ankreuzen im Antwortblatt) den Reaktionsmechanismus der Reaktion von **O** nach **1-Phenylethan-1-d**.

Table 5.1 Characteristic Infrared Absorption

Stretching Vibration	Region (cm ⁻¹)	Stretching Vibration	Region (cm ⁻¹)
C-H (alkane)	2850-2960	O-H (free alcohol)	3400-3600
C-H (alkene)	3020-3100	O-H (H-bonded alcohol)	3300-3500
C=C	1650-1670	O-H (acid)	2500-3100
C-H (alkyne)	3300	C-O	1030-1150
C≡C	2100-2260	NH, NH ₂	3310-3550
C-H (aromatics)	3030	C-N	1030, 1230
C=C (aromatics)	1500-1600	C=N	1600-1700
C-H (aldehyde)	2700-2775, 2820-2900	C≡N	2210-2260
C=O	1670-1780		

Aufgabe 6:

Peptid **A** hat eine molare Masse von 1007 g/mol. Eine vollständige saure Hydrolyse ergibt die folgenden Aminosäuren in äquimolaren Mengen: Asp, Cystin, Glu, Gly, Ile, Leu, Pro und Tyr (siehe Tabelle 1).

Die Oxidation von **A** mit HCO₂OH ergibt ausschließlich die Verbindung **B**, welche dadurch zwei veränderte Cysteine (= **Cya**: Cystein-Derivat, bei dem die Thiol-Gruppe zur Sulfonsäure oxidiert wurde) enthält.

6-1. Wieviele Sulfonsäuregruppen werden bei der Oxidation einer Disulfid-Brücke gebildet?

Partielle Hydrolyse von **B** ergibt eine Anzahl von Di- und Tripeptiden (**B1** bis **B6**). Die Sequenz der jeweiligen Hydrolyseprodukte kann, wie nachfolgend beschrieben, durchgeführt werden:

Eine N-terminale Aminosäure kann identifiziert werden, indem das Peptid mit 2,4-Dinitrofluorbenzen DNFB behandelt wird, wobei man das DNP-Peptid erhält. Nach der vollständigen sauren Hydrolyse eines DNP-Peptids wird eine DNP-Aminosäure erhalten. Diese kann durch Vergleich mit DNP-Aminosäure-Standards ermittelt werden.

6-2. B1, versetzt mit DNFB, ergibt nach saurer Hydrolyse das Produkt DNP-Asp. Dies zeigt, dass B1 die Asparaginsäure N-terminal trägt. Schreiben Sie die **vollständige** Struktur von DNP-Asp am isoelektrischen Punkt auf (Stereochemie wird nicht verlangt).

Als nächstes kann die C-terminale Aminosäure identifiziert werden, indem das entsprechende Peptid mit Hydrazin auf 100°C erhitzt wird. Dies öffnet alle Peptidbindungen und wandelt alle

Aminosäuren, außer die C-terminale, in Hydrazide um. Dabei bleibt eine C-terminale Carboxylgruppe intakt.

Auf diese Art und Weise werden die N- und C-terminalen Aminosäuren identifiziert und die vollständigen Sequenzen von **B1** bis **B6** wie nachfolgend erhalten:

B1	Asp-Cya	B4	Ile-Glu
B2	Cya-Tyr	B5	Cya-Pro-Leu
B3	Leu-Gly	B6	Tyr-Ile-Glu

Die Hydrolyse von **B** mit einem Enzym von *Bacillus subtilis* ergibt Bruchstücke **B7** bis **B9** mit nachstehenden Aminosäuren-Zusammensetzungen:

B7	Gly-NH ₂ (Glycinamid)
B8	Cya, Glu, Ile, Tyr
B9	Asp, Cya, Leu, Pro

- 6-3. DNP-Cya wird erhalten, wenn man **B8** mit DNFB behandelt und anschließend vollständig mit Säure hydrolysiert. Schreiben Sie die Sequenz von **B8** auf.
- 6-4. Die N- und die C-terminalen Aminosäuren von **B9** können als Asp bzw. Leu identifiziert werden. Schreiben Sie die Sequenz von **B9** auf.
- 6-5. Schreiben Sie unter Benützung der Abkürzungen aus Tabelle 1 die vollständige Struktur von **A** auf. Geben Sie dabei auch die Position der Disulfid-Brücke an.

Es zeigt sich jedoch, dass die nach obiger Sequenz berechnete molare Masse von **A** um 2 Masseneinheiten größer ist als die experimentell bestimmte.

Bei sorgfältiger Beobachtung der vollständigen Hydrolysereaktion von **A** kann festgestellt werden, dass neben den Aminosäuren zusätzlich 3 molare Äquivalente von Ammoniak freigesetzt werden.

- 6-6. Formulieren Sie die revidierte Struktur von **A** und kennzeichnen Sie die möglichen Quellen der Ammoniak-Entstehung.
- 6-7. Benutzen Sie die Angaben aus Tabelle 2, und berechnen Sie den isoelektrischen Punkt von **A**.

Die Lösungen der theoretischen Klausur

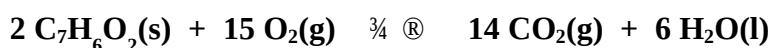
Lösung Aufgabe 1

Teil A

$$1-1. \quad n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = \frac{1,5144 \cdot (12,0 / 44,0)}{12,0} : \frac{0,2656 \cdot (2,0 / 18,0)}{1,0} : \frac{0,1575}{16,0}$$

$$= 0,0344 : 0,0295 : 0,00984 = 7 : 6 : 2$$

Mit $M = 122 \text{ g/mol}$ ergibt sich **$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$** .



$$1-2. \quad \text{Stoffmenge } n(\text{Q}) = 0,6000 / 122 \text{ mol} = 4,919 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$q_v = n(\text{Q}) \cdot \Delta U^0 = 4,919 \times 10^{-3} \cdot (-3079) \text{ J} = -15,14 \text{ kJ}$$

$$\text{Gesamte Wärmekapazität} = -q_v / \Delta T = 15,14 \text{ kJ} / 2,250 \text{ K} = 6730 \text{ JK}^{-1}$$

$$\text{Wärmekapazität des Wassers} = 710,0 \cdot 4,184 = 2971 \text{ JK}^{-1}$$

$$\text{Wärmekapazität des Kalorimeters} = (6730 - 2971) \text{ JK}^{-1} = \mathbf{3759 \text{ JK}^{-1}}$$

$$1-3. \quad \text{Stoffmengenänderung der Gase: } \Delta n_g = 7 - 15/2 = -0,5 \text{ mol}$$

$$\Delta H^0 = \Delta U^0 + RT \Delta n_g$$

$$\Delta H^0 = [-3079 + (8,314 \cdot 10^{-3})(298)(-0,5)] \text{ kJ/mol} = -3080 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^0 = (7\Delta H_f^0, \text{CO}_2(\text{g}) + 3\Delta H_f^0, \text{H}_2\text{O}(\text{l})) - (\Delta H_f^0(\text{Q}))$$

$$\Delta H_f^0(\text{Q}) = [7(-393,51) + 3(-285,83) - (-3080)] \text{ kJ/mol}$$

$$\mathbf{DH_f^0(\text{Q}) = -532 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

Teil B

1-4.	$C_B(\text{mol} / \ell)$	0,0118	0,0478	0,0981	0,156
	$C_W(\text{mol} / \ell)$	0,00281	0,00566	0,00812	0,0102
	falls monomer: C_B/C_W	4,20	8,44	12,1	15,3
	falls dimer C_B/C_W^2	$1,49 \times 10^3$	$1,49 \times 10^3$	$1,49 \times 10^3$	$1,50 \times 10^3$
	(oder $\sqrt{C_B} / C_W$)	38,6	38,6	38,6	38,7

Nur für die dimere Alternative ergibt sich eine Konstante.

Q liegt in Benzin dimer vor.

- 1-6. Da Q in Benzen vollständig dimerisiert ist, beträgt die Molmasse von Q₂ dort 244 g/mol.

$$\text{Molenbruch von Q}_2 : x(\text{Q}_2) = \frac{0,244 / 244}{0,244 / 244 + 5,85 / 78,0} = 1,32 \times 10^{-2}$$

$$\Delta T_f = \frac{8,314 \cdot 278,55^2 \cdot 1,32 \cdot 10^{-2}}{9,89 \cdot 10^3} \text{ K} = 0,861 \text{ K}$$

$$T_f = (5,40 - 0,861) ^\circ\text{C} = \mathbf{4,54 ^\circ\text{C}}$$

Lösung Aufgabe 2

Teil A

- 2-1. Zuerst reagiert A²⁻ und es entsteht HA⁻.
 2-2. 0,300 mmol
 2-3. $\text{HA}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A} + \text{OH}^-$
 2-4. Bei pH = 8,34 (= ½ · (pK₁ + pK₂)) sind alle ursprünglich vorhandenen A²⁻ durch HCl in HA⁻ umgewandelt.

Daher sind 0,300 · 10,00 mmol = 3,00 mmol A²⁻ in der Ausgangslösung vorhanden.

Bei pH = 10,33 (= pK₂) liegt ein Puffersystem vor, in dem c(A²⁻) = c(HA⁻) ist:

$$c(\text{HA}^-)_{\text{zu Beginn}} + c(\text{HA}^-)_{\text{gebildet}} = c(\text{A}^{2-})_{\text{zu Beginn}} - c(\text{HA}^-)_{\text{gebildet}}$$

$$\text{und damit } c(\text{HA}^-)_{\text{zu Beginn}} = (3,00 - 0,300 - 0,300) \text{ mmol} = 2,40 \text{ mmol}$$

$$\mathbf{c(\text{A}^{2-})_{\text{zu Beginn}} = 3,00 \text{ mmol} \quad c(\text{HA}^-)_{\text{zu Beginn}} = 2,4 \text{ mmol}}$$

- 2-5. Es werden (2 · 3,00 + 2,40) / 0,300 ml benötigt, **V = 28,00 ml**.

Teil B

- 2-6. Die Extinktion hängt von der Konzentration von In⁻ ab. Diese wiederum hängt von der H⁺-Ionenkonzentration ab.

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_a \cdot c_0} \quad c(\text{H}^+) = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1,00} \text{ mol/l} \quad c(\text{H}^+) = 4,18 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

$$K_{\text{Hin}} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{In}^-)}{c(\text{HIn})} \quad 4,19 \cdot 10^{-4} = 4,18 \cdot 10^{-3} \cdot c(\text{In}^-) / c(\text{HIn})$$

$$c(\text{Hin}) = 10 \cdot c(\text{In}^-)$$

und außerdem gilt $c(\text{Hin}) + c(\text{In}^-) = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.

Daraus erhält man $c(\text{In}^-) = 0,091 \cdot 10^{-5}$ und

$$E = 0,300 \cdot 0,091 \cdot 10^{-5} / 1,00 \cdot 10^{-5} \quad E = \mathbf{0,027}.$$

2-7. CH_3COOH , CH_3COO^- , Na^+ , Hin , In^- .

2-8. Es entsteht eine Pufferlösung mit 0,05 mol/l CH_3COO^- und 0,45 mol/l CH_3COOH .

$$c(\text{H}^+) = K_a \cdot \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} \quad c(\text{H}^+) = 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,45 / 0,05 \text{ mol/l}$$

$$c(\text{H}^+) = 15,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}. \quad \text{Eingesetzt wie in 2-6. ergibt sich dann}$$

$$c(\text{In}^-) = 2,65 \cdot c(\text{Hin}), \quad \text{außerdem ist}$$

$$c(\text{In}^-) + c(\text{Hin}) = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}.$$

$$\text{Daraus ergibt sich } c(\text{In}^-) = 0,726 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l},$$

$$E = 0,300 \cdot 0,726 \cdot 10^{-5} / 1,00 \cdot 10^{-5} \quad E = \mathbf{0,218}$$

2-9. Transmission = $10^{-\text{Extinktion}}$ $T = \mathbf{0,605 \text{ oder } 60,5\%}.$

Lösung Aufgabe 3

3-1. $A = 232 - 208 = 24$; $24/4 = 6$ Alphateilchen. Die Kernladung wird dadurch um $6 \cdot 2 = 12$ Ladungen erniedrigt, tatsächlich beträgt die Erniedrigung aber nur $90 - 82 = 8$ Ladungen. Deshalb finden $12 - 8 = 4$ β^- -Zerfälle statt.



$$Q = [m(232\text{Th}) - m(208\text{Pb}) - 6m(4\text{He})]c^2$$

(die Masse von $4e^-$ ist in den Folgeelementen enthalten)

$$= [232,03805 \text{ u} - 207,97664 \text{ u} - 6 \cdot 4,00260 \text{ u}] \cdot 931,5 \text{ MeV/u}$$

$$= (0,04581 \text{ u}) \cdot (931,5 \text{ MeV/u}) = \mathbf{42,67 \text{ MeV}}$$

3-2. 1.00 kg enthält $\frac{1000\text{g} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ Atome / mol}}{232\text{g / mol}} = 2,60 \cdot 10^{24} \text{ Atome}.$

Die Zerfallskonstante für ${}^{232}\text{Th}$ ist $\lambda = \frac{\ln 2}{1,40 \cdot 10^{10} \cdot 3,154 \cdot 10^7 \text{ s}} = 1,57 \cdot 10^{-18} \text{ s}^{-1}$

$$A = N \cdot \lambda = (2,60 \cdot 10^{24}) \cdot (1,57 \cdot 10^{-18})$$

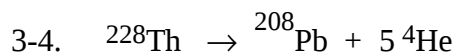
A = Aktivität

$$= 4,08 \cdot 10^6 \text{ Zerfälle/s}$$

Jeder Zerfall liefert 42,67 MeV

$$\text{Leistung} = 4,08 \cdot 10^6 \cdot 42,67 \text{ MeV} \cdot 1,602 \cdot 10^{-13} \text{ J/MeV}$$

$$= 2,79 \cdot 10^{-5} \text{ Js}^{-1} = \mathbf{2,79 \cdot 10^{-5} \text{ W}}$$



$$N_0(\text{Th}) = 1/228 \text{ mol} = 4,39 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$$

$$\lambda = \ln 2 / 1,91 \text{ Jahre}$$

$$\lambda = 0,363 / \text{Jahr}$$

$$N_t(\text{Th}) = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

$$N_t = 4,39 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot e^{-20 \cdot \ln 2}$$

$$N_t = 3,09 \cdot 10^{-6} \text{ mol.}$$

$$\text{Stoffmenge des zerfallenen Thoriums} = 4,39 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 3,09 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$= 4,39 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Stoffmenge Helium} = 5 \cdot 4,39 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,219 \text{ mol}$$

$$V = 0,219 \text{ mol} \cdot 22,4 \text{ l/mol}$$

$$\mathbf{V = 0,491 \text{ l}}$$

3-5. $A = \lambda \cdot N$

$$t_{1/2} = \ln 2 / \lambda$$

$$t_{1/2} = \ln 2 \cdot N / \lambda$$

$$t_{1/2} = \ln 2 \cdot 1,5 \cdot 10^{10} / (3440 \text{ min}^{-1})$$

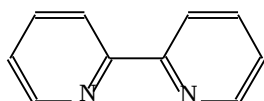
$$t_{1/2} = 3,02 \cdot 10^6 \text{ min}$$

$$\mathbf{t_{1/2} = 5,75 \text{ Jahre.}}$$

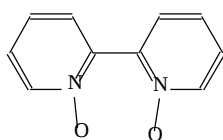
Lösung Aufgabe 4

- 4-1. Die molare Masse eines Bipyridins ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$) beträgt 156, die von L 188 g/mol, die Differenz stammt von 2 Sauerstoffatomen. $\mathbf{L: C_{10}H_8N_2O_2.}$

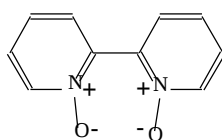
4-2.



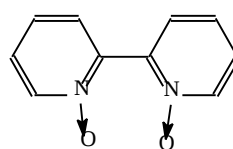
Bipyridin



oder



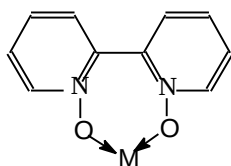
oder



L

- 4-3. keine Nettoladung

4-4.



4-5.

	Fe	C	H	Cl	N	O
%	5,740	37,03	3,090	10,94	8,640	34,560*
Stoffmenge	0,103	3,085	3,090	0,309	0,617	2,160
mol ratio	1,000	29,959	30,00	2,996	5,992	20,971
atom ratio	1	30	30	3	6	21

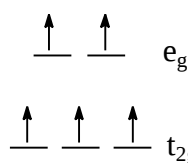
(*berechnet durch Differenzbildung.)

Empirische Formel **FeC₃₀H₃₀Cl₃N₆O₂₁** **m = 3** **n = 3**

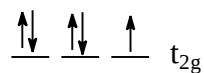
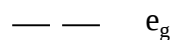
Formel **[FeL₃](ClO₄)₃·3H₂O**

Stoffmengenverhältnis Kationen / Anionen = **1 / 3**.

4-6. Oxidationsstufe von Eisen ist **+3 (III)**, Eisen hat **5 d-Elektronen** im Komplex.



High-spin-Konfiguration



Low-spin-Konfiguration

Es liegt High-spin-Konfiguration vor. Den besten Hinweis bietet das magnetische Moment:

Zwischen dem magnetischen Moment und der Anzahl ungepaarter Elektronen gilt

$\mu = \sqrt{n(n+2)}$, μ ist dabei das nur durch ungepaarte Elektronen verursachte Moment.

$\mu = \sqrt{5(5+2)} = \sqrt{35} = 5,92$ B.M. für den High-spin-Komplex und

$\mu = \sqrt{1(1+2)} = \sqrt{3} = 1,73$ B.M. für den Low-spin-Komplex.

Das gemessenen magnetische Moment, μ , gegeben in Table 4b ist 6,13 B.M., was im Bereich der High-spin-Komplexe liegt.

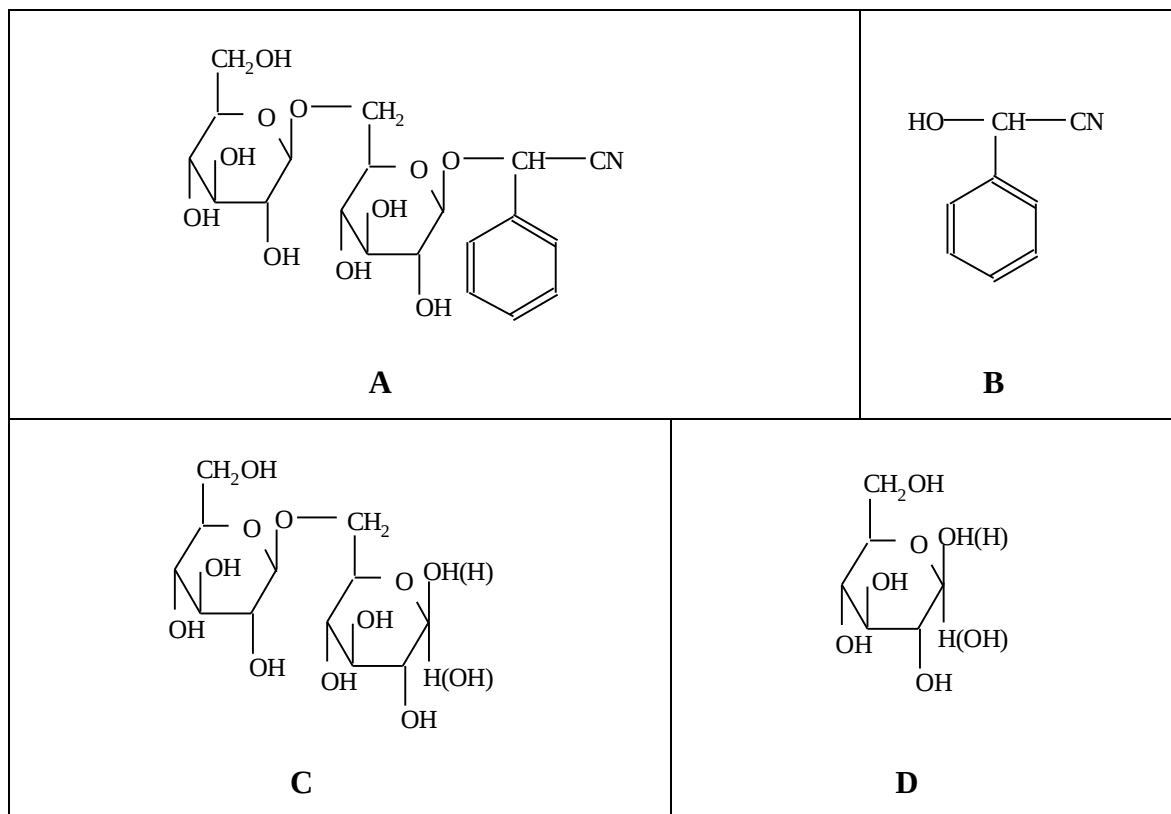
4-7. Die absorbierte Farbe ist komplementär zur beobachteten. $\lambda_{\max}(\mathbf{A}) = 450\text{nm}$.

4-8. $\mu = \sqrt{n(n+2)}$, für Cr^{3+} ist $n=3$ $\mu = \sqrt{3 \cdot (3+2)} = 3,87 \text{ B.M.}$

4-9. $x=2$ $y=2$ $z=1$ **B:** $\text{CrC}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Cl}_3\text{O}_9$

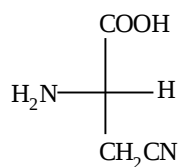
Lösung Aufgabe 5

5-1.

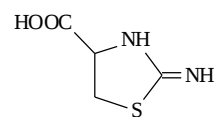


5-2. **F** = HCN

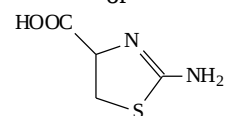
G = H_2S



H



or



Compound I
(2 marks)

5-3.

$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (-) E ☒ R or ☐ S (2 marks)	$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (-) J (1.5 mark)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (-) K (1 mark)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ Compound L (1 mark)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (-) M (1 mark)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (-) N ☐ R or ☒ S (1.5 mark)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ Compound O (1 mark)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{D} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (-) 1-phenylethane-1-d ☒ R or ☐ S (0.5 mark)

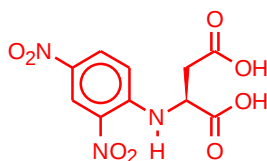
5-4.

$\text{S}_{\text{N}}1$	$\text{S}_{\text{N}}2$ x	$\text{S}_{\text{N}}1$	E 1	E 2
------------------------	--------------------------	------------------------	-----	-----

Lösung Aufgabe 6

6-1. Es werden 2 Sulfonsäuregruppen gebildet

6-2.



6-3. Cya-Tyr-Ile-Glu

6-4. Asp-Cya-Pro-Leu

6-5. Cys-Tyr-Ile-Glu-Asp-Cys-Pro-Leu-Gly-NH₂

| _____ |

6-6. Cys-Tyr-Ile-Gln*-Asn*-Cys-Pro-Leu-Gly- NH₂*

| _____ |

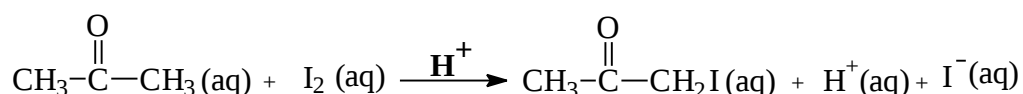
6-7. Bei pH = 9

Praktische Klausur

Experimentelle Aufgabe 1

Kinetische Untersuchung der säurekatalysierten Reaktion zwischen Aceton und Iod in wässriger Lösung

Die Reaktion zwischen Aceton und Iod wird in wässriger Lösung durch H^+ katalysiert.



In diesem Experiment wird die Kinetik der Iodierung gemessen um das Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion zu bestimmen. Die Gleichung für die Abnahme der Iodkonzentration lautet:

$$\text{Rate} = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^x [\text{I}_2]^y [\text{H}^+]^z$$

Um die Geschwindigkeitskonstante k und die Exponenten x , y und z zu bestimmen, wird die Anfangsgeschwindigkeit (initial rate) der Reaktion gemessen.

$$\text{Initial rate} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0^x [\text{I}_2]_0^y [\text{H}^+]_0^z$$

wobei $[\]_0$ die Anfangskonzentrationen von Aceton, I_2 bzw. H^+ bedeuten.

Misst man die Anfangsgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen, kann die Ordnung in Bezug auf jeden Reaktanten ermittelt werden.

Die Anfangsgeschwindigkeit erhält man durch die Messung der Abnahme der $\text{I}_2(\text{aq})$ -Konzentration nach einer kurzen Zeit (7,0 Minuten in diesem Experiment) nach dem Start der Reaktion. Mit Natriumacetatlösung wird die Reaktion nach 7,0 Minuten gestoppt. Das Acetation reagiert sofort mit H^+ zu Essigsäure und verringert so die H^+ -Konzentration, dadurch wird die Reaktion gestoppt.

Da die Reaktion aber nicht vollständig gestoppt wird, **sollte unmittelbar nach Zugabe der Natriumacetatlösung titriert werden.**

Das nicht umgesetzte Iod wird mit Thiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) bestimmt. Knapp vor dem Endpunkt wird Stärkelösung zugegeben und auf farblos titriert.

Ausstattung

1.	Erlenmeyerkolben 250 ml mit Schliffstopfen	5
2.	Erlenmeyerkolben 125 ml	3
3.	Buerette 25 ml	1
4.	Vollpipette 5 ml	4
5.	Vollpipette 10 ml	3
6.	Pipettierhilfe	1

7.	Becherglas 100 ml	1
8.	Becherglas 50 ml	3
9.	Becherglas 250 ml (Schild: "waste disposal")	1
10.	Messzylinder 10 ml	1
11.	Flasche (Deionat) 500 ml	1
12.	Stoppuhr (Handhabung wird erklärt)	1
13.	Schreiber	1
14.	Etikettenblatt	1

Chemikalien

1.	Wässrige Iodlösung in 0,4 mol/ℓ KI	80 ml
2.	0,100 mol/ℓ HCl(aq)	50 ml
3.	0,50 mol/ℓ CH ₃ COONa(aq)	80 ml
4.	Standard 0,01970 mol/ℓ Na ₂ S ₂ O ₃ (aq) Lösung	200 ml
5.	Wässriges Aceton (50 Volumenprozent) (Dichte von reinem Aceton: 0,787 g/ml, M = 58,08 g/mol)	50 ml
6.	Stärkelösung ("starch")	7 ml

Arbeitsanleitung

A. Standardisierung der Iodlösung

1. Pipettieren Sie 5,00 ml der wässrigen Iodlösung in einen 125 ml Erlenmeyerkolben.
2. Geben Sie 10 ml Wasser mit Hilfe des Messzylinders zu..
3. Titrieren Sie die Iodlösung mit der Standard-Natriumthiosulfatlösung ($c = 0,01970$ mol/ℓ) bis zu einer schwachen Gelbfärbung.
4. Geben Sie 3 bis 4 Tropfen Stärkelösung zu und titrieren Sie zu Ende.
5. Notieren Sie das Anfangs- und Endvolumen der Thiosulfatlösung und das Titrationsvolumen auf dem Antwortblatt.
6. Wiederholen Sie die Titration nach Notwendigkeit (Schritte 1 bis 5).
7. Notieren Sie das Volumen, das Sie für die Berechnung benutzen auf dem Antwortblatt.
8. Berechnen Sie die Iodkonzentration.

B. Kinetische Untersuchung der säurekatalysierten Reaktion zwischen Aceton und Iod in wässriger Lösung

1. Beschriften Sie die Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen mit 1, 2, 3 und 4.
2. In jeden Kolben werden die folgenden Volumina destilliertes Wasser, 0,100 mol/ℓ Salzsäure und 50%-iges Aceton gegeben.
Verschliessen Sie jeden Kolben sofort nach Zugabe der Lösungen.

Kolbennummer	Volumen (ml)		
	Wasser	0,100 mol/l HCl	50% Aceton
1	5,00	5,00	5,00
2	0,0	5,00	5,00
3	0,0	5,00	10,00
4	0,0	10,00	5,00

3. Füllen Sie 10 ml 0,50 mol/l CH_3COONa -Lösung in den Messzylinder.
4. Setzen Sie die Stoppuhr auf 0.0000.
5. Pipettieren Sie **5,00 ml** der Iodlösung in den **Kolben 1**.
Starten Sie die Stoppuhr, wenn der **erste Tropfen Iodlösung** zugeführt wird.
6. Verschliessen Sie den Kolben und schütteln Sie fortwährend.
7. Gerade bevor 7,0 min erreicht sind, entfernen Sie den Stopfen und geben bei genau **7,0 min** die 10 ml Natriumacetatlösung aus Schritt 3 rasch zu.
Gut umschütteln.
8. Titrieren Sie das nicht umgesetzte Iod mit Standardthiosulfatlösung.
9. Notieren Sie das Titrationsvolumen.
10. Wiederholen Sie die Schritte 3 bis 9 für die Kolben 2, 3 und 4, geben Sie jedoch in Schritt 5 die angegebenen Volumina Iodlösung in die betreffenden Kolben:

Kolben 2: 10,00 ml I_2 -Lösung Kolben 3: 5,00 ml I_2 -Lösung
Kolben 4: 5,00 ml I_2 -Lösung

Berechnungen:

- B-1. Berechnen Sie die Anfangskonzentrationen von Iod, Aceton und HCl in den Kolben 1 bis 4 unter der Annahme, dass die Volumina additiv sind.
- B-2. Berechnen Sie die Konzentrationen von Iod in den Kolben 1 bis 4 nach 7,0 min.
- B-3. Berechnen Sie die Anfangsgeschwindigkeiten in den Kolben 1 bis 4 in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
- B-4. Die Geschwindigkeit (rate) der Reaktion folgt der Gleichung:

$$\text{Rate} = - \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^x [\text{I}_2]^y [\text{H}^+]^z$$

Berechnen Sie x , y und z mit Hilfe der Anfangsgeschwindigkeiten und Anfangskonzentrationen. x , y und z sollten auf ganze Zahlen gerundet auf dem Antwortblatt angegeben werden. Schreiben Sie das Geschwindigkeitsgesetz auf.

- B-5. Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante k für die Versuche 1 bis 4 in der richtigen Einheit.
- B-6. Geben Sie den Mittelwert von k an.

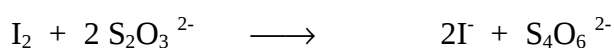
Ergebnisse der experimentellen Aufgabe 1

A. Standardisierung der Iodlösung

Titriert wurden mehrmals 5 ml der I₂-Lösung. Durchschnittlicher Verbrauch 10,10 ml der standardisierten N₂S₂O₃-Lösung.

Berechnung der Iodkonzentration:

Stoffmengenverhältnis $n(\text{I}_2) : n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1 : 2$



$$[\text{I}_2] \cdot V_{\text{I}_2} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \cdot V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2}$$

$$[\text{I}_2] = \frac{0.01970 \times 10.10}{2 \times 5.00} = 0.0199 \text{ M}$$

Konzentration von I₂: $c = 0,0199 \text{ mol/l}$

B. Kinetische Untersuchungen

B-1

Kolben Nr.	I	II	III	IV
c(I ₂) in mol/l	0.00498	0.00998	0.00498	0.00498
c(acetone) in mol/l	1.69	1.69	3.39	1.69
c(HCl) in mol/l	0.0250	0.0250	0.0250	0.0500

B-2

Kolben Nr.	I	II	III	IV
Verbrauch Na ₂ S ₂ O ₃ -Lsg. in ml	8.35	18.55	6.75	6.85
übriggebliebenes c(I ₂) in mol/l	0.00412	0.00914	0.00332	0.00338

B-3 Anfangsgeschwindigkeit für das Verschwinden von Iod in $\text{mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = - \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$

Kolben Nr.	I	II	III	IV
Berechnung	$\frac{0.00498-0.00412}{7 \times 60}$	$\frac{0.00997-0.00914}{7 \times 60}$	$\frac{0.00498-0.00333}{7 \times 60}$	$\frac{0.00498-0.00338}{7 \times 60}$
Anfangsgeschwindigk.	2.05×10^6	1.98×10^6	3.95×10^6	3.811×10^6

B-4 Geschwindigkeit = $- \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k \cdot c(\text{CH}_3\text{COCH}_3)^x \cdot c(\text{I}_2)^y \cdot c(\text{H}^+)^z$

Berechnung für x	Berechnung für y	Berechnung für z
$\frac{\text{Rate (III)}}{\text{Rate (I)}} = \frac{3.95 \times 10^{-6}}{2.05 \times 10^{-6}}$ $2^x = 1.93$ $x = 0.95$	$\frac{\text{Rate (II)}}{\text{Rate (I)}} = \frac{1.98 \times 10^{-6}}{2.05 \times 10^{-6}}$ $2^y = 0.965$ $y = -0.051$	$\frac{\text{Rate (IV)}}{\text{Rate (I)}} = \frac{3.81 \times 10^{-6}}{2.05 \times 10^{-6}}$ $2^z = 1.86$ $z = 0.90$
x = 1	y = 0	z = 1

Geschwindigkeit = $k \cdot c(\text{CH}_3\text{COCH}_3) \cdot c(\text{H}^+)$

B-5

Kolben Nr.	I	II	III	IV
Berechnung	$\frac{2.05 \times 10^{-6}}{(1.69)(0.0250)}$	$\frac{1.98 \times 10^{-6}}{(1.69)(0.0250)}$	$\frac{3.95 \times 10^{-6}}{(3.39)(0.0250)}$	$\frac{3.81 \times 10^{-6}}{(1.69)(0.0500)}$
Geschw.konst. k =	4.85×10^{-5}	4.68×10^{-5}	4.66×10^{-5}	4.51×10^{-5}
Einheit	$\text{mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

B-6 Mittelwert der Geschwindigkeitskonstanten $k = 4.68 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Experimentelle Aufgabe 2

Isolation und Bestimmung eines Öls aus einem Naturprodukt

In diesem Experiment sollen Sie eine vereinfachte Wasserdampfdestillation durchführen und die Struktur des öligen Hauptbestandteiles „S“ aus dem gegebenen Naturprodukt bestimmen. Weiters ist ein vorgegebenes Produkt „Y“, das aus „S“ hergestellt wird zu identifizieren.

Um die Struktur zu ermitteln, müssen Sie zwecks Bestimmung der funktionellen Gruppen eine qualitative Analyse durchführen. Die Reagenzien stehen auf Ihrem Platz. Die entsprechenden NMR-Spektren erhalten Sie erst, nachdem Sie die Analyse der funktionellen Gruppen der beiden Verbindungen beendet haben.

Verfügbare Chemikalien:

Probe (1 g in konischem Gefäß)

Unbekannte Substanz **Y** (in konischem Gefäß)

Wasserfreies Na_2SO_4 (in einem Plastikgefäß)

Dichlormethan Cerammoniumnitrat-Lösung

2,4-Dinitrophenylhydrazin (2,4-DNP)

2% aq. NH_3 5% aq. AgNO_3

5% aq. NaOH 5% aq. NaHCO_3

0.2% aq. KMnO_4 (Entfärbung durch oxidierbare Stellen)

Aceton (zum Waschen)

5% aq. HCl

1% FeCl_3 in EtOH

Geräte:

1.	Microscale Set	1	set
2.	Rundkolben, 25 ml	1	
3.	Heizrührer, Stativmaterial	1	set
4.	Sandbad	1	
5.	Becherglas (250 ml)	1	
6.	Reagenzgläser	16	
7.	Epprouvettenständer	1	
8.	Pasteur Pipette	8	
9.	Pipettierball	1	
10.	Microspatel	1	
11.	Gummisauger (1 m)	2	
12.	Thermometer	2	
13.	Holzringe	2	
14.	Beutel mit Reinigungstüchern	1	
15.	Wattebausch / Papierstück	1	set
16.	Baumwollhandschuhe	1	pair
17.	Gefäß für wiedergewonnenes Dichlormethan	1	
18.	Holzstück	1	
19.	Eis (im Labor verfügbar)		

Arbeitsvorschrift:

Stellen Sie eine Destillationsapparatur zusammen, indem Sie von einem 25mL-Rundkolben ausgehen und einen 10mL-Rundkolben für das Destillat verwenden. Heizen Sie das Sandbad auf etwa 150°C auf, bevor Sie mit dem nächsten Schritt beginnen.

Vereinfachte Wasserdampfdestillation:

Mischen Sie 1 g der „ground sample“ (Rohprodukt) mit 15 ml Wasser in dem 25ml-Rundkolben und lassen Sie die Mischung 10 Minuten stehen, bevor Sie mit der Destillation beginnen. Geben Sie das Magnetstäbchen in den Kolben. Drehen Sie das Kühlwasser auf, schalten Sie den Rührmotor ein und erhitzen Sie die Mischung. Die Temperatur des Sandbads sollte nun nicht unter 170°C liegen, um eine gleichmäßige Destillation zu ermöglichen. Wenigsten **5 ml** des Destillates müssen Sie sammeln!

Heizplatte nach der Destillation abstellen, Apparatur auseinandernehmen. Kühler mit Waschaceton für den nächsten Schritt reinigen und trocknen.

Q1) Zeigen Sie das Destillat der Saalaufsicht und bitten Sie um eine Unterschrift auf dem Antwortbogen, bevor Sie den nächsten Schritt beginnen.

Extraktion des öligen Hauptprodukts:

Bringen Sie das Destillat in das verschraubbare 15ml Zentrifugenglas und fügen Sie 1 ml Dichlormethan zur Extraktion des Destillats hinzu. Verschließen Sie sorgfältig und schütteln Sie kräftig. Vorsicht: Vor dem Öffnen müssen Sie im Eis-Wasser-Bad abkühlen (hoher Dampfdruck des Dichlormethan).

Geben Sie der Mischung Zeit, sich in 2 Phasen zu trennen.

Mit einer Pasteur-Pipette überführen Sie die Dichlormethan-Phase in eine 10ml-Proberöhre. Wiederholen Sie die Extraktion mit je 1 ml Dichlormethan zwei Mal und vereinigen Sie die Extrakte.

Trocknung:

Trocknen Sie die Dichlormethan-Phase, indem Sie wasserfreies Natriumsulfat zugeben und bei gelegentlichem Umrühren 10 Minuten einwirken lassen.

Einengung:

Überführen Sie die organische Phase mit einer sauberen, trockenen und mit einem Wattepfropfen im unteren Teil versehenen Pasteur-Pipette in einen trockenen 5ml-Spitzkolben. Geben Sie mit dieser Pasteur-Pipette (mit dem Wattepfropfen) ungefähr 1 ml Dichlormethan auf das Natriumsulfat, um es zu waschen. Überführen Sie auch diesen Anteil in den Spitzkolben. Seien Sie vorsichtig: Es darf nichts vom Natriumsulfat in den Spitzkolben gelangen.

Bauen Sie die Apparatur gemäß Abb. II zusammen, und achten Sie darauf, dass sich kein Waschaceton mehr im Kühler befindet!

Destillieren Sie mit dieser Apparatur das Dichlormethan von der Lösung ab, bis das Volumen auf ca. 1 ml eingengt wurde.

Ziehen Sie das Dichlormethan mit einer Pasteur-Pipette oder der Spritze aus dem Mittelteil der Apparatur ab, und geben Sie es in einen Kolben für wiedergewonnenes Dichlormethan. Die eingeeingte Lösung wird für die Bestimmung der funktionellen Gruppen benutzt.

Bestimmung der funktionellen Gruppen:

Führen Sie die Bestimmung der funktionellen Gruppen mit Hilfe der Platzchemikalien durch, wobei Sie beachten, dass das restliche Dichlormethan nicht mit Wasser mischbar ist.

Q2) Tragen Sie Ihre Ergebnisse im Antwortbogen ein und geben Sie Ihre positiven bzw. negativen Schlüsse bezüglich der funktionellen Gruppen an.

Strukturbestimmung des öligen Hauptproduktes „S“:

Die Reaktion von „S“ mit CH_3I in Gegenwart von Kaliumcarbonat ergibt die Verbindung „X“ ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$). Die Oxidation von „X“ unter speziellen Bedingungen gibt die unbekannte Verbindung „Y“ ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$) als Hauptprodukt sowie CO_2 .

Q3) Bestimmen Sie die funktionellen Gruppen der vorliegenden unbekannten Verbindung „Y“ und tragen Sie wieder die Ergebnisse und Schlüsse im Antwortbogen ein.

Geben Sie Ihre Antwortbögen „TEIL I“ (Demonstrator-Kopie) mit der Analyse der funktionellen Gruppen der Saalaufsicht mit Ihrer Unterschrift und verlangen Sie die ^1H -NMR-Spektren und die Antwortbögen „TEIL II“.

Die ^1H -NMR-Spektren werden erst ausgehändigt, wenn die Analyse der funktionellen Gruppen beendet ist.

Q4) Zeichnen Sie die Struktur von „S“. Ordnen Sie jedes Protonensignal des Spektrums zu, indem Sie die Peak-Nummer am Antwortbogen eintragen.

Q5) Zeichnen Sie die Strukturen von „X“ und „Y“. Ordnen Sie jedes Protonensignal des Y-Spektrums zu, indem Sie die Peak-Nummer am Antwortbogen eintragen.

Ergebnisse der experimentellen Aufgabe 2

Q.1 Vorzeigen des Destillats , Unterschrift des Assistenten.

Q.2 Funktionelle Gruppen in S .

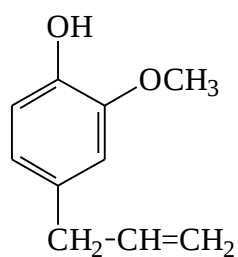
Reagenzien	Test positiv	Test negativ	Funktionelle Gruppen in S	vorhanden	nicht vorhanden
0.2% KMnO ₄	√		-C=C-	√	
1% FeCl ₃	√		-OH (alkoholisch)		√
2,4-DNP		√	-OH (phenolisch)	√	
Cerammoniumnitrat	√		-CHO		√
Tollen's Reagenz		√	-CO-		√
			-COOH		√

Q.3 Funktionelle Gruppen in Y

Reagenzien	Test positiv	Test negativ	Funktionelle Gruppen in Y	vorhanden	nicht vorhanden
5% HCl		√	-C=C-		√
5% NaOH	√		-OH (alkoholisch)		√
5% NaHCO ₃	√		-OH (phenolisch)		√
0.2% KMnO ₄		√	-CHO		√
1% FeCl ₃		√	-CO-		√
2,4-DNP		√	-COOH	√	
Ceriammoniumnitrat		√			
Tollen's Reagenz		√			

Q. 4

Struktur von S

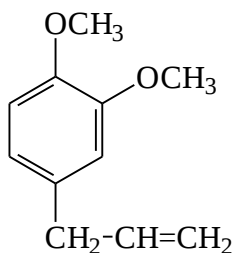


Peak No.	Chemical shift (δ , ppm)	Anzahl der Protonen	Multiplizität*	^1H NMR-Zuordnung
1	3.31	2H	d	
2	3.84	3H	s	
3	5.0-5.1	2H	m	
4	5.6	1H	s	
5	5.9-6.0	1H	m	
6	6.7	2H	s d <u>oder</u> m	
7	6.87	1H	d	

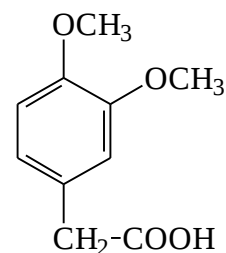
* s = singlet d = doublet t = triplet q = quartet m = multiplet

Q.5)

X



Y



NMR-Zuordnung bei Y:

(Entnehmen Sie die Peaknummern dem ^1H NMR Spectrum, acide Protonen erscheinen im Spektrum nicht mehr)

Peak No.	Chemical shift (δ , ppm)	Anzahl der Protonen	Multiplizität	^1H NMR-Zuordnung
1	3.59	2H	s	
2	3.86	3H	s	
3	3.88	3H	s	
4	6.81	3H	s d m	

Die deutsche Mannschaft

Die deutsche Mannschaft wurde aus den unten aufgeführten Teilnehmern der 4. Runde in Kiel ausgewählt:

Graf Stephan Bernadotte af Wisborg	Heinrich-Suso-Gymnasium, Konstanz	Baden-Württembg.
Alexander Bunge	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin	Berlin
Katharina Cziupka	Gymnasium Athenaum, Stade	Niedersachsen
Timo Gehring	Elke-Heuss-Knapp Gymnasium, Heilbronn	Baden-Württembg.
Kay Grass	Humboldt- Gymnasium, Bad Pyrmont	Niedersachsen
Oleg Koren	Paul-Klee- Gymnasium, Gersthofen	Bayern
Heiner Lövenich	Gymnasium am Wirteltor, Düren	Nordrhein-Westf.
Benjamin Lukas	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena	Thüringen
Michael Müller	Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig	Sachsen
Timo Pfau	Regiomontanus- Gymnasium, Haßfurt	Bayern
Thilo Schwenk	Gymnasium in der Taus, Backnang	Baden-Württembg.
Hans Jakob Wörner	Deutsch-Französisches Gymnasium, Freiburg	Baden-Württembg.
Georg Wuitschik	Gymnasium Bad Tölz, Bad Tölz	Bayern
Matthias Zimmer	Gymnasium St. Michael, Schwäbisch Hall	Baden-Württembg.

An der **31. Internationalen Chemie-Olympiade 1999 in Bangkok** nahmen 51 Länder mit insgesamt 197 Schülerinnen und Schülern teil.

In einer Punktwertung, bei der nach der Summe der Punkte einer Mannschaft eine Rangfolge aufgestellt wird, liegt die deutsche Mannschaft auf Rang 12 von 51 Mannschaften.

Katharina Cziupka	(62 Punkte, Rang 96)	Bronzemedaille
Michael Müller	(71 Punkte, Rang 60)	Silbermedaille
Hans Jakob Wörner	(85 Punkte, Rang 10)	Goldmedaille
Matthias Zimmer	(73 Punkte, Rang 53)	Silbermedaille

Betreuer: Dr. Wolfgang Bünder, StD Wolfgang Hampe

Zur Geschichte der Internationalen Chemie-Olympiaden (IChO)

Die Idee der Chemieolympiaden entstand 1968 bei der tschechoslowakischen nationalen Olympiade, bei der Beobachter aus Polen und Ungarn anwesend waren. Diese drei Länder nahmen an der ersten IChO 1968 in Prag teil. Die Teilnehmer der folgenden Jahre sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Teilnehmer der Internationalen Chemie-Olympiaden 1968-1999

(+ = Ausrichter, + = Teilnehmer, o = Beobachter)

Land / Jahr	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	
Argentinien																												+	+	+	+	+		
Australien																																		
Aserbeidschan																																		
Belgien																																		
Brasilien																																		
Bulgarien	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
China																																		
Dänemark																																		
BR Deutschland																																		
DDR	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Estland																																		
Finnland																																		
Frankreich																																		
Großbritannien																																		
Griechenland																																		
Holland																																		
Indien																																		
Iran																																		
Indonesien																																		
Irland																																		
Italien																																		
Jugoslawien																																		
Kanada																																		
Kasachstan																																		
Kenia																																		
Kirgistan																																		
Korea																																		
Kroatien																																		
Kuba																																		
Land / Jahr	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99			

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Land / Jahr	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01			
Kuweit																o	o		+	+	+	+	+			+	+	+	+	+	+					
Lettland																									+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Litauen																									+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Mexiko																										+	+	+	+	+	+	+	+			
Neuseeland																										+	+	+	+	+	+	+	+			
Norwegen													o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+				
Österreich									+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Philippinen																															o					
Polen	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Rumänien				+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Rußland																										+	+	+	+	+	+	+	+			
Schweden																																				
Schweiz																																				
Singapur																																				
Slovak. Rep.																																				
Slovenien																																				
Sowjetunion																																				
Spanien													o																			+	+	+	+	
Taiwan																																				
Thailand																																				
Tschech. Rep.																																				
Tschechoslow.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Türkei													o	+																						
Turkmenistan																																		o		
Ukraine																																				
Ungarn	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Uruguay																																	o	o	+	
USA																																				
Venezuela																																				
Vietnam																																	+	+	+	+
Weißrußland																																	+	+	+	+
Zypern																																				
Land / Jahr	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99					
Anzahl	3	5	7	7	7	9	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	3	3	3	4	4	4	4	4	5				

Inoffizielle Mannschaftswertung von 1974 bis 1998

(nach der Summe der erworbenen Punkte der Mitglieder einer Mannschaft)

	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
Austragung in	R	H	DDR	CS	PL	SU	A	BG	S	R	D	CS	NL	H	SF
1.	SU	SU	DDR	CS	SU	PL	PL	H	CS	R	D	SU	NL	SU	RC
.	R	H	SU	SU	PL	SU	D	CS	D	SU	CS	CS	PL	RC	D
.	CS	PL	H	H	D	R	DDR	PL	PL	D	SU	D	D	R	USA
.	H	BG	PL	PL	DDR	CS	H	BG	NL	CS	H	A	SU	CS	PL
5.	PL	R	A	S	CS	A	A	A	A	H	A	NL	A	D	GB
.	DDR	DDR	R	A	H	S	R	D	SU	A	GB	H	USA	F	DDR
.	BG	S	BG	D	A	H	BG	DDR	H	F	PL	DDR	H	GB	N
.	YU	CS	CS	DDR	R	D	CS	R	BG	DDR	USA	PL	BG	PL	R
.	S	A	S	R	S	BG	S	SU	DDR	PL	R	USA	F	H	H
10		D	D	BG	BG	SF	SF	NL	S	NL	DK	F	R	DDR	SU
.		YU	YU	YU	TR	DDR	NL	SF	F	BG	S	GB	CS	NL	I
.		B	B	B	SF		I	S	SF	GB	NL	R	GB	USA	NL
.							B	F	N	N	SF	BG	S	BG	BG
.								I	R	DK	F	N	DDR	A	CS
15									DK	SF	BG	S	CDN	S	AUS
.									YU	S	N	SF	N	SF	SGP
.									I	I	I	YU	DK	N	F
.										YU	GR	B	B	DK	A
.											YU	GR	SF	I	SF
20											B	DK	GR	GR	CDN
.												C	KT	C	DK
													YU	B	C
														YU	S
														CDN	B
														CH	CH
														KT	KT

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 117)

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Austragung in	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
	DDR	F	PL	USA	I	N	RC	RUS	CAN	AUS	T
1.	DDR	RC	RC	RC	RC	RC	RC	IR	H	SGP	USA
.	D	PL	R	H	TW	GB	IR	RC	D	USA	ROK
.	RC	D	H	PL	USA	USA	R	RUS	TR	ROK	RC
.	BG	USA	PL	USA	I	A	A	A	TW	RC	IR
5.	SU	CS	NL	A	SU	SGP	D	D	IR	H	R
.	H	R	USA	GUS	H	ROK	GB	USA	RUS	RA	H
.	PL	F	I	D	D	TW	SL	UKR	ROK	RUS	TW
.	R	A	D	R	CDN	CZ	TW	CZ	RC	AUS	UKR
.	CS	DDR	N	F	SGP	GUS	I	H	SGP	D	PL
10	I	H	GB	I	CZ	IR	CZ	R	PL	GB	AUS
.	NL	GB	CS	SGP	A	D	RUS	GB	USA	PL	VN
.	GB	I	SU	CS	R	H	H	TW	UKR	A	D
.	A	AUS	A	AUS	P	R	AUS	BLR	AUS	R	RA
.	USA	SGP	AUS	NL	NZ	DK	SGP	SGP	CDN	TW	BLR
15	S	NL	DK	DK	ROK	I	F	RA	R	SL	T
.	F	N	SGP	ROK	LET	T	TR	TR	A	NL	F
.	N	DK	CDN	GB	IR	NZ	PL	F	T	IR	TR
.	AUS	T	BG	CH	DK	UKR	USA	I	EST	UKR	SGP
.	CDN	SF	F	T	AUS	AUS	DK	AUS	CZ	VN	IN
20	DK	CDN	S	LET	NL	F	RA	ROK	VN	LIT	GB
.	SF	BG	T	NZ	LIT	PL	ROK	EST	F	TR	RUS
.	B	C	CH	S	SL	NL	UKR	CDN	S	BLR	MEX
.	C	S	LET	LIT	F	SL	LIT	T	BLR	F	A
.	GR	CH	LIT	N	C	CDN	T	VN	NZ	I	IRL
25	CH	B	SF	CDN	GB	LIT	NL	SL	LET	T	NZ
.	KT	GR	C	SLO	T	S	CH	CH	RA	SF	I
.		KT	GR	BG	BG	N	BG	NL	SLO	CZ	CDN
.		CY	B	TW	B	BG	S	NZ	GB	CDN	LIT
.			CY	B	S	SF	NZ	DK	SL	S	NL
30			SLO	SF	SF	EST	EST	PL	LIT	BG	SL
.				GR	SLO	LET	CDN	SLO	I	N	BG
.				CY	GR	CH	MEX	MEX	DK	MEX	KZ
.				MEX	MEX	MEX	N	LET	NL	CH	DK
.					N	SLO	SLO	N	IRL	SLO	CH
35					CH	B	LET	CY	N	EST	CZ
.					YV	CY	CY	BG	MEX	CY	SF
.					CY	GR	B	S	CH	LET	B
.					KT	TR	GR	LIT	CY	DK	S
.						YV	SF	E	E	NZ	CY
40						C	YV	B	SF	GR	EST
.						KT	KT	GR	BG	KZ	LET
.							C	SF	YV	E	SLO
.								YV	GR	IRL	YV
.								C	B	B	BRA
45								KT	RI	KS	E
.									KT	YV	N
.									C	RI	RI
.											GR
.											URU
50											C
.											KT

(Liste der Abkürzungen siehe nächste Seite)

Liste der Abkürzungen

A	_sterreich	LET	Lettland
AUS	Australien	LIT	Litauen
B	Belgien	MEX	Mexiko
BG	Bulgarien	N	Norwegen
BLR	Weißrußland	NL	Niederlande
BRA	Brasilien	NZ	Neuseeland
C	Cuba	PL	Polen
CDN	Kanada	R	Rumänien
CH	Schweiz	RA	Argentinien
CS	Tschechoslowakei	RI	Indonesien
CY	Cypern	RC	China
CZ	Tschechische Republik	ROK	Shdkorea
D	Bundesrepublik Deutschland	RUS	Russische Föderation
DDR	Deutsche Demokratische Republik	S	Schweden
DK	Dänemark	SF	Finnland
E	Spanien	SGP	Singapur
EST	Estland	SL	Slowakische Republik
F	Frankreich	SLO	Slowenien
GB	Großbritannien	SU	Sowjetunion
GR	Griechenland	T	Thailand
GUS	Gemeinschaft Unabh. Staaten	TR	Thrkei
H	Ungarn	TW	Taiwan (Chinese Taipeh)
I	Italien	UKR	Ukraine
IN	Indien	URU	Uruguay
IR	Iran	USA	Vereinigte Staaten von Amerika
IRL	Irland	VN	Vietnam
KS	Kirgistan	YU	Jugoslawien
KT	Kuwait	YV	Venezuela
KZ	Kasachstan		

Die Mannschaft der Bundesrepublik Deutschland in früheren Jahren:

1981	Thilo Levante Thomas Meyer Carsten Spanka Thomas Szyperski	(Bronze) (Silber) (Bronze) (Silber)	Grenzach-Wylen Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Hamburg Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath
1982	Matthias Ernst Manfred Lehn Thomas Meyer Thomas Szyperski	(Silber) (Gold, Platz 1) (Silber) (Gold)	Theodor-Heuss-Gymnasium, Freiburg Jacob-Grimm-Schule, Bebra Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath
1983	Thomas Endres Matthias Ernst Udo Grieser Götz Uhrig	(Gold, Platz 7) (Silber, Platz 22) (Bronze, Platz 27) (Gold, Platz 2)	Kepler-Gymnasium, Ulm Theodor-Heuss-Gymnasium, Freiburg Altes Kurfürstliches Gym., Benzheim Georg-Büchner-Schule, Darmstadt
1984	Andreas Poredda Roland Püschel Jürgen Schleucher Patrick Weiß	(Silber, Platz 14) (Silber, Platz 22) (Gold, Platz 1) (Gold, Platz 3)	Goerdeler-Gymnasium, Delbrück-Boke Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Karl-Rehbein-Schule, Hanau Illtalgymnasium, Wustweiler
1985	Bernd Eggen Jürgen Schleucher Thomas Müller Alexander Veit	(Gold, Platz 3) (Gold, Platz 10) (Bronze, Platz 42) (Silber, Platz 17)	Gymnasium am Hoptbühl, Villingen Karl-Rehbein-Schule, Hanau Gymnasium am Wall, Kirchlinteln Hohenstaufengym., Rechberghausen
1986	Matthias Brommer Jens Christophers Thomas Fuhrmann Alexander Veit	(Gold, Platz 10) (Silber, Platz 12) (Bronze, Platz 30) (Silber, Platz 21)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel Käthe-Kollwitz-Schule, Wilhelmshaven Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Hohenstaufengym., Rechberghausen
1987	Thomas Fuhrmann Lars Riedel Carsten Schmuck Jörg Wöhl	(Bronze, Platz 52) (Silber, Platz 35) (Silber, Platz 14) (Gold, Platz 1)	Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Städt. Gymnasium, Borghorst Städt. Gymnasium, Heißen Markgrafengymnasium, Karlsruhe
1988	Jens Decker Kai Exner Jan-Dierk Grundwaldt Roland Sander	(Gold, Platz 6) (Silber, Platz 20) (Silber, Platz 18) (Silber, Platz 29)	Walther-Rathenau-Gymnasium, Röthlein Scheffel-Gymnasium, Baden-Baden Käthe-Kollwitz-Schule, Kiel Karl-Rehbein-Schule, Hanau
1989	Rolf Auhl Jens Piontkowski Arno Steinig Alexander Zapf	(Gold, Platz 7) (Gold, Platz 3) (Gold, Platz 10) (Bronze, Platz 40)	Jugenddorf-Christopherusschule, Braunschweig Albert-Einstein-Gymnasium, Kaarst Ernst-Moritz-Arndt-Gym., Herzberg Finsterwalder Gymnasium, Rosenheim

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

1990	Andreas Leineweber Rainer Riedel Frank Sobott Frank Steffen	(Gold, Platz 12) (Bronze, Platz 58) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 3)	Städt. Gymnasium, Haltern Starkenburg-Gymnasium, Heppenheim Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Leibnizschule, Hannover
1991	Aimo Kannt Andreas Meiser Thomas Neff Johannes Zipfel	(Bronze, Platz 54) (Bronze, Platz 52) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 13)	Werner-Heisenberg-Schule, Riesa Realgymnasium, Puttlingen Altes Kurfürstl. Gymnasium, Gönheim Fürstenberg-Gymnasium, Donaueschingen
1992	Arneth Borros Till Opatz Christian Schröppel Bernd Straub	(Silber, Platz 22) (Bronze, Platz 56) (Bronze, Platz 58) (Silber, Platz 26)	Humboldt-Schule, Bad Homburg Humboldt-Schule, Oberursel Clavius-Gymnasium, Bamberg C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1993	Jens Graeber Richard Ohnsorge Greta Patzke Bernd Straub	(Gold, Platz 1) (Bronze, Platz 94) (Gold, Platz 13) (Silber, Platz 36)	Lichtenberg-Gymnasium, Cuxhaven Werner-Heisenberg-Gym., Gönheim Domgymnasium, Verden C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1994	Thomas Fischbacher Hendrik Heinz Karin Kühnel Karsten Roeseler	(Platz 105) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 15) (Silber, Platz 48)	Chiemgau-Gymnasium, Waging Kepler-Gymnasium, Chemnitz Werner-Heisenberg-Gym., Leipzig Kreisgymnasium Bargteheide
1995	Thomas Bark Moritz Bergmann Thoralf Krahl Ulf Peters	(Gold, Platz 18) (Silber, Platz 46) (Silber, Platz 38) (Silber, Platz 49)	Hans-Thoma-Gymnasium, Lörrach Gymnasium Christianeum, Hamburg Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
1996	Christoph Germann Erich Goll Alexej Michailowskij Jörg Wagler	(Gold, Platz 17) (Bronze, Platz 65) (Gold, Platz 21) (Silber, Platz 38)	Karls gymnasium, Stuttgart Albert-Einstein-Gym., Böblingen Kepler-Gymnasium, Freiburg Landkreisgymnasium, Annaberg-Buchholz
1997	Christoph Jacob Alexej Michailowskij Felix Plamper Dmitrij Rappoport	(Bronze, Platz 90) (Gold, Platz 4) (Gold, Platz 11) (Gold, Platz 18)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel Kepler-Gymnasium, Freiburg Kepler-Gymnasium, Weiden Schelztor-Gymnasium, Esslingen
1998	Torsten Brand Lutz Dittrich Mark Sevecka Hans Jakob Wörner	(Gold, Platz 16) (Bronze, Platz 64) (Gold, Platz 20) (Bronze, Platz 66)	Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig C.-F.-Gauß-Gymnasium, Frankfurt/Oder Hans-Leinberger-Gymnasium, Landshut Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg
1999	Katharina Cziupka Michael Müller Hans Jakob Wörner Matthias Zimmer	(Bronze, Platz 96) (Silber, Platz 60) (Gold, Platz 10) (Silber, Platz 53)	Gymnasium Athenäum, Stade Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg Gymnasium St. Michael, Schwäbisch Hall