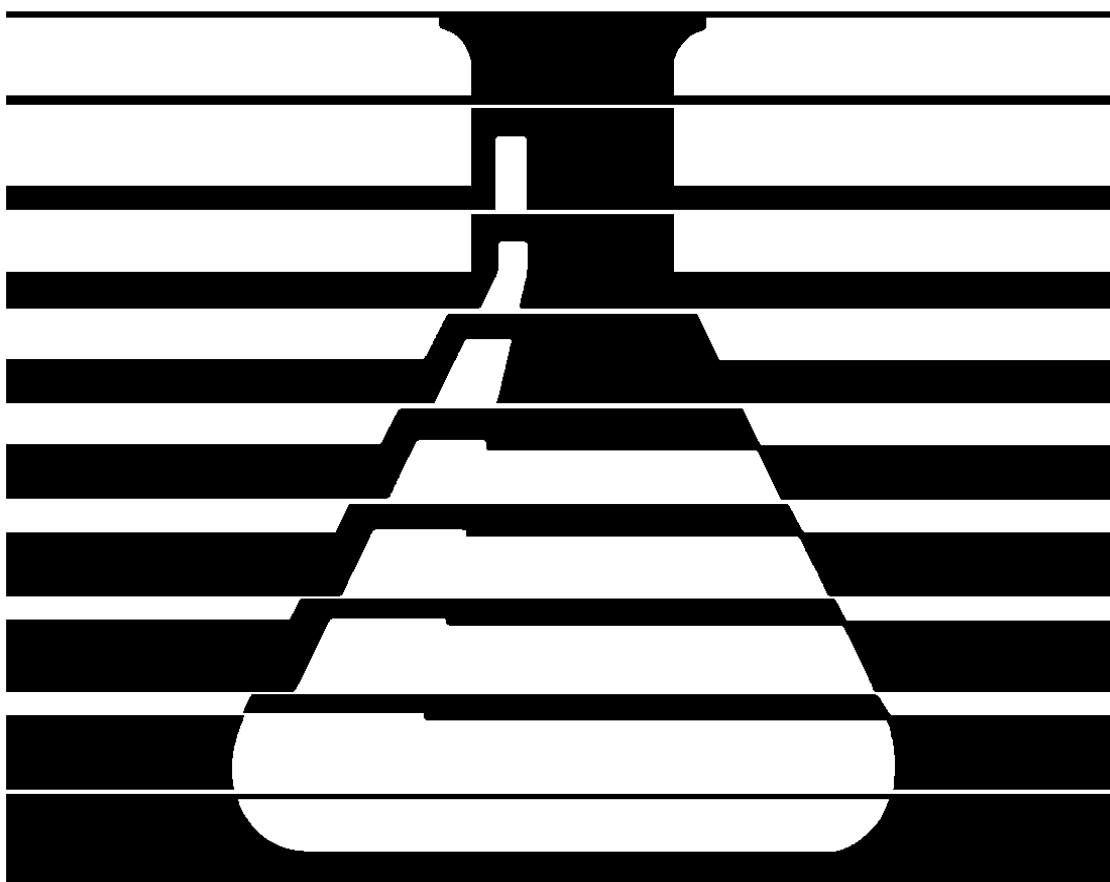




Chemie-Olympiade 2001

in Bombay



Chemie-Olympiade 2001

in Bombay

Die deutsche Mannschaft



Alexander Bunge, Robert Totzauer, Dominik Ehni
StD W.Hampe, Ulrich Lüßmann, Dr.W.Bünder

Vorwort

Die Chemie-Olympiade ist ein jährlich stattfindender Schülerwettbewerb, der sich an Schülerinnen und Schüler der gymnasialen Oberstufe richtet. Es gibt dabei ein vierstufiges Auswahlverfahren, in dem sich die vier Besten für die Teilnahme an der internationalen Endrunde, die 2001 in Bombay stattfand, qualifizieren.

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

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

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

Im Gegensatz dazu müssen die Klausuren der folgenden Runden ohne Hilfsmittel (abgesehen von einem nicht programmierbaren Taschenrechner und einem Periodensystem) und innerhalb von fünf Zeitstunden geschrieben werden. Dieser Zeitraum reicht in der Regel nicht allen Teilnehmern zum vollständigen Lösen aller Aufgaben aus, ermöglicht aber eine genaue Differenzierung bei der Auswertung der Klausurergebnisse.

In diesem Buch sind alle Klausuren des Auswahlverfahrens und der Olympiade 2001 in Indien zusammengestellt.

Weitere Informationen über die Chemie-Olympiade erhalten Sie im Internet:

www.fcho.de

In einem Anhang befinden sich die Ergebnisse der deutschen Mannschaft in Bombay.

Wir wünschen viel Erfolg beim Durcharbeiten und Lösen der Aufgaben.

Wolfgang Hampe, Dr. Wolfgang Bündler

Danksagung

Neben vielen Helfern, die Ideen zu Aufgaben lieferten wie z.B. Jean-Jacques Wörner bin ich den Korrektoren, die Druckfehler, Fehler und Zweideutigkeiten in den Formulierungen bis hin zu Denkfehlern in den Lösungen aufspürten, sehr zu Dank verpflichtet. Besonders möchte ich dabei Dr. Carsten Schmuck, bei dem ich trotz der Arbeitsbelastung durch seine Habilitation immer ein offenes Ohr fand, Jörg Wagler, der die Praxis der 4. Runde intensiv betreute, und Mark Sevecka erwähnen.

Wolfgang Hampe

Kontaktadressen:

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

Telefon: 0431-880-5013 (3168)
Fax: 0431-880-5468
email: buender@ipn.uni-kiel.de

StD.Wolfgang Hampe
Habichtweg 11
24147 Klausdorf

Telefon: 0431-79433
Fax: 0431-600 76 333
email: Hampe@t-online.de

Förderverein Chemie-Olympiade

Jana Zaumseil
Augustenstraße 8
04317 Leipzig

Tel./Fax: (0341) 699 49 37
email:
che97btw@studserv.uni-leipzig.de

Seite im Internet :

www.fcho.de

Inhaltsverzeichnis

Teil 1: Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde	Seite 6
Zweite Runde.....	Seite 9
Dritte Runde, Klausur 1	Seite 13
Dritte Runde, Klausur 2	Seite 21
Vierte Runde (Theorie)	Seite 27
Vierte Runde (Praxis).....	Seite 36

Teil 2: Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde	Seite 39
Zweite Runde.....	Seite 44
Dritte Runde, Klausur 1	Seite 52
Dritte Runde, Klausur 2	Seite 62
Vierte Runde.....	Seite 74

Teil 3: Die Chemieolympiade

Theoretische Klausur.....	Seite 91
Lösungen	Seite 106
Praktische Klausur	Seite 113

Teil 4: Anhang

Die deutsche Mannschaft in Bombay	Seite 117
---	-----------

Teil 1

Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde

Aufgabe 1-1

Luft hat die Zusammensetzung (Angaben in Massenprozent w/w): 75,51% Stickstoff, 23,16% Sauerstoff, 0,05% Kohlendioxid, 1,28% Edelgase (fast ausschließlich Argon). Viele der in der Atmosphäre vorkommenden Gase sind für in der Natur ablaufende Prozesse wichtig. Ihre Löslichkeit und ihr Gleichgewicht in Lösungen bestimmen den Ablauf vieler Reaktionen.

Ein Gas X löst sich in Wasser in der Gleichgewichtsreaktion $X_g \rightleftharpoons X_{aq}$. Die Löslichkeit, $c(X_{aq})$, ist proportional zum Partialdruck des Gases im Kontakt mit der Flüssigkeit, $p(X_g)$: $c(X_{aq}) = K_H \cdot p(X_g)$ mit K_H = Henrykonstante. Bei 25°C haben die Henrykonstanten die folgenden Werte (in $10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{bar})$): 0,638 für N_2 ; 1,25 für O_2 ; 33,5 für CO_2 .

a) *Geben Sie das Stoffmengenverhältnis von N_2 , O_2 und CO_2 in reiner Luft an.*

Der Gesamtdruck der Luft (incl. Wasserdampf) über einer Wasserfläche betrage 1,013 bar, der Dampfdruck von Wasser bei dieser Temperatur ist 0,0322 bar.

b) *Geben Sie das Stoffmengenverhältnis von N_{2aq} , O_{2aq} und CO_{2aq} in Wasser im Gleichgewicht mit Luft an. Vergleichen Sie mit dem Ergebnis von a).*

c) *Berechnen Sie den pH-Wert, den Wassertropfen im Gleichgewicht mit sauberer Luft haben.*

Die Säurekonstanten haben den Wert $K_a(\text{H}_2\text{CO}_3^*) = 4,27 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ und $K_a(\text{HCO}_3^-) = 4,79 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$.

(*Die Konzentration der unprotolysierten Säure ist hierbei $c(\text{CO}_{2aq})$.)

Aufgabe 1-2

Eine Probe enthält ein Gemisch aus Natriumchlorid und Kaliumchlorid. Sie wiegt 25,00 g.

Nach dem Auflösen in Wasser werden 840,0 ml Silbernitratlösung ($c = 0,5000 \text{ mol/L}$) zugesetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert. In das Filtrat wird eine Kupferplatte der Masse 100,00 g eingeführt. Nach Abschluss der Reaktionen und Trocknen wiegt die Platte 101,52 g.

Bestimmen Sie den prozentualen Massengehalt der Probe an Natrium- und Kaliumchlorid.

Aufgabe 1-3

Ein weißer, kristalliner Stoff zeigt die folgenden Reaktionen bzw. Eigenschaften

Eine Bunsenbrennerflamme wird intensiv gelb gefärbt.

Eine wässrige Lösung reagiert neutral. Bei tropfenweiser Zugabe von SO_2 -Lösung entsteht eine tiefbraune Färbung, die bei einem Überschuss von SO_2 -Lösung wieder verschwindet.

Säuert man die in 2. erhaltene farblose Lösung mit verd. Salpetersäure an und gibt Silbernitratlösung dazu, so erhält man einen gelben Niederschlag. Dieser Niederschlag löst sich nicht in konz. Ammoniaklösung, wohl aber in Cyanid- und auch in konzentrierter Thiosulfatlösung. Versetzt man eine Lösung des weißen Stoffes mit Kaliumiodidlösung und verdünnter Schwefelsäure, so entsteht wiederum eine tiefbraune Lösung, die durch Zugabe von SO_2 -Lösung oder von Natriumthiosulfatlösung entfärbt werden kann.

a) Welche zwei Verbindungen kommen auf Grund der Tatsachen 1. bis 4. in Frage? Machen Sie deutlich, wie Sie zu dieser Lösung gekommen sind.

Geben Sie für beide Verbindungen abgestimmte Reaktionsgleichungen der in 2. bis 4. ablaufen Reaktionen soweit es geht als Ionengleichungen an.

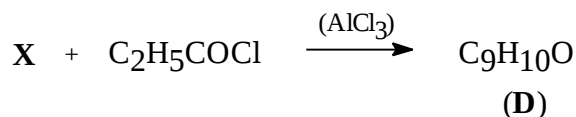
0,1000 g des weißen Feststoffes werden in Wasser gelöst, 0,5 g Kaliumiodid und einige mL verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Die entstandene tiefbraune Lösung wird mit Natriumthiosulfatlösung ($c = 0,1000 \text{ mol/L}$) bis zur vollständigen Entfärbung titriert: Verbrauch 37,40 mL.

b) Zeigen Sie mit Hilfe einer Berechnung, um welchen der beiden Stoffe es sich handelt.

Aufgabe 1-4

Eine Verbindung **X** reagiert mit Nitriersäure ($\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ –Gemisch) zu einer Verbindung **A** (Reaktion 1), mit reiner Schwefelsäure zu **B** (Reaktion 2), mit Chlor (in Gegenwart eines Katalysators) zu **C** (Reaktion 3).

Ebenso reagiert Verbindung **X** mit Propionsäurechlorid in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid nach folgendem Schema (Reaktion 4):



Aufgaben 1.Runde

- a) Um welche Verbindung handelt es sich bei **X**? Geben Sie die Reaktionsschemata für die Umsetzungen 1 bis 4 an. Um welche Verbindungen handelt es sich bei **A** bis **D**? Benennen Sie die Verbindungen (nach der Nomenklatur von IUPAC).
- b) Geben Sie den Mechanismus der Reaktion 4 an. Welche Funktion hat insbesondere das zugesetzte AlCl_3 ?

Aufgabe 1-5

A hat die Summenformel $\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4$ und entfärbt eine Bromlösung. Die Ozonolyse von **A** führt nach einer reduktiven Aufarbeitung (mit Zn) zu einer einzigen Verbindung: $\text{OHC}-\text{COOH}$.

- a) Welche beiden möglichen Verbindungen **A1** und **A2** kommen somit für **A** in Frage? Geben Sie deren Strukturen und IUPAC Namen an.
- b) Formulieren Sie das Reaktionsschema der Ozonolyse für eine der beiden Verbindungen.

Ein Gemisch der beiden Verbindungen **A1** und **A2** reagiert mit Kaliumpermanganat und ergibt drei neue Verbindungen **X**, **Y** und **Z** mit jeweils der gleichen Summenformel $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_6$. Diese können getrennt werden und zeigen nachfolgende Eigenschaften:

- Die Verbindung **X** und **Y** haben den gleichen Schmelzpunkt.
 - Dieser Schmelzpunkt unterscheidet sich von dem der Verbindung **Z**.
 - Die Verbindungen **X** und **Y** drehen die Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht um den gleichen Winkel, aber in entgegengesetzte Richtung.
 - Werden Verbindung **X** und **Y** in äquimolaren Mengen zusammengegeben, so hat das resultierende Gemisch einen Schmelzpunkt, der sich von dem von **X**, **Y** und dem von **Z** deutlich unterscheidet.
- c) Geben Sie die räumlichen Strukturen (z.B. als Fischer-Projektionen, perspektivische Darstellung) von **X**, **Y** und **Z** sowie deren Bezeichnungen an.

Zweite Runde

Aufgabe 2-1

Schwefelsäure protolysiert im 1. Schritt vollständig, im 2. Schritt mit $K_{s2} = 1,20 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ (bei 25°C).

- a) Berechnen Sie den pH-Wert einer H_2SO_4 -Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$).

Es sollen 2 L Pufferlösung mit pH = 2,80 hergestellt werden.

- b) Welche Massen Natriumsulfat und Schwefelsäure (rein) benötigt man dazu? Die Gesamtkonzentration aller schwefelhaltigen Spezies soll 0,20 mol/L betragen.

Strontiumsulfat hat bei 25°C das Löslichkeitsprodukt $K_L = 3,90 \cdot 10^{-7} (\text{mol/L})^2$.

- c) Berechnen Sie die Löslichkeit von $SrSO_4$ (in g/L) in einer gesättigten Lösung, deren pH-Wert konstant 2,5 beträgt.

Bei der Berechnung in c) wurde die Reaktion



- d) Berechnen Sie Löslichkeit von $SrSO_4$ (in g/L) unter Berücksichtigung dieses Gleichgewichts bei sonst gleichen Bedingungen wie in c).

Aufgabe 2-2

Eisen ist das wichtigste Gebrauchsmetall. Bei der Erzeugung von Roheisen in Hochöfen werden oxidische Eisenerze durch Kohlenstoffmonoxid reduziert. Das benötigte Kohlenstoffmonoxid entsteht u.a. im unteren Teil des Hochofens nach dem sog. Boudouard-Gleichgewicht.

Das gebildete Kohlenstoffmonoxid reduziert in der Reduktionszone Eisenoxide, die an dieser Stelle aus Hämatit, Magnetit, hauptsächlich aber aus Wüstit (Fe_xO) bestehen.

- a) Geben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung für das Boudouard-Gleichgewicht an.
- b) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_p für dieses Gleichgewicht für verschiedene Temperaturen (300°C, 400°C, ... , 1300°C) in der Einheit kPa.
- c) Berechnen Sie, wieviel Volumenprozent Kohlenstoffdioxid bzw. Kohlenstoffmonoxid bei den jeweiligen Temperaturen bei einem Gesamtdruck von $p = 102,5 \text{ kPa}$ vorliegen und stellen Sie das Ergebnis graphisch dar.
- d) Geben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung für die Reduktion von Magnetit durch Kohlenstoffmonoxid an.

Aufgaben 2.Runde

Die Struktur des idealen stöchiometrischen Eisen(II)-oxids entspricht der NaCl-Struktur: kubisch dichteste Packung der O^{2-} -Ionen mit Fe^{2+} -Ionen in den Oktaederlücken.

e) Zeichnen Sie diese Struktur und machen Sie die Oktaederlücken kenntlich.

In dieser Struktur gibt es auch Tetraederlücken.

f) Machen Sie eine Tetraederlücke in der Zeichnung kenntlich und geben Sie an, wieviele solcher Tetraederlücken in einer Elementarzelle existieren.

Eisen(II)-oxid kommt unter normalen Bedingungen nicht in reinem Zustand vor. Bei der Reduktion von Eisen(III)-oxid entsteht ein schwarzes Produkt ($Fe_{1-y}O$), Wüstit. Es kristallisiert wie FeO in einem Gitter vom NaCl-Typ. Die Dichte von Wüstit beträgt $\rho = 5,71 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Zur Röntgenstrukturanalyse wurde die K_{α} -Röntgenlinie von Molybdän verwendet. Die Beugung 1.Ordnung an einem Wüstitkristall erfolgte bei einem Winkel $\Theta = 9,71^{\circ}$.

g) Berechnen Sie die Wellenlänge der K_{α} -Linie von Mo in pm.

h) Berechnen Sie die Gitterkonstante a der Wüstit-Elementarzelle.

i) Ermitteln Sie x .

Der Ladungsausgleich im Wüstit erfolgt dadurch, dass nicht nur Fe^{2+} - sondern auch Fe^{3+} -Ionen vorliegen.

k) Berechnen Sie, wieviel Prozent der Ionen als Fe^{2+} bzw. als Fe^{3+} vorliegen. Geben Sie eine Formel des Typs $Fe(II)_uFe(III)_vO$ an.

Die Gase sind für die Berechnungen als ideale Gase anzusehen. $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Die folgenden Angaben gelten für Standardbedingungen, $T = 298,15 \text{ K} = 25^{\circ}\text{C}$ und, wie seit einigen Jahren von der IUPAC empfohlen, $p_o = 1,0000 \text{ bar}$:

	DH_f° in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	S° in $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	C_p in $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Kohlenstoff	0	5,74	20,47*
Sauerstoff	0	205,14	34,42*
Kohlenstoffmonoxid	- 110,53	197,67	32,62*
Kohlenstoffdioxid	-393,51	213,74	53,13*

* Durchschnittswerte für den geforderten Temperaturbereich

Aufgabe 2-3

Das Element X kommt in kleinen Mengen in der Natur vor, elementar und in Form von Mineralien, die hauptsächlich X_2O_3 oder X_2S_3 enthalten. Es ist nicht radioaktiv.

Am Siedepunkt (1560°C , $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) beträgt die Dampfdichte $d = 3,111 \text{ g/L}$, bei 2280 K ist $d = 1,122 \text{ g/L}$, bei 2770 K ist $d = 0,919 \text{ g/L}$.

X reagiert nicht mit verdünnten, nicht oxidierenden Säuren, wird aber von konzentrierter Schwefelsäure und Königswasser zum Sulfat bzw. Chlorid von X(III) oxidiert.

X(III)-Salze bilden mit Halogenid- bzw. Sulfationen Komplexe der Art XCl_4^- , XCl_5^{2-} , XCl_6^{3-} , $X(SO_4)_2^-$ oder $X(SO_4)_3^{3-}$.

X bildet Verbindungen mit dem Oxidationszustand +III wie z.B. XN , XH_3 , aber auch das Oxid X_2O_4 .

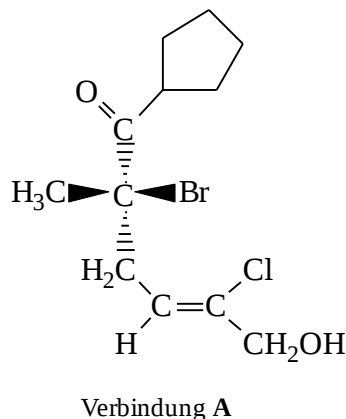
X(III)-halogenide werden durch Reaktion mit den entsprechenden Halogenen direkt gebildet, mit Fluor sogar XF_5 . Viele X(III)-Salze lösen sich in Aceton. In Wasser sind solche Lösungen nur in stark saurem Medium stabil. Im Neutralen entsteht ein Niederschlag von Hydroxidsalzen, die sich mit der Zeit umwandeln in eine Verbindung des Typs $XONO_3$. Mit starken Oxidationsmitteln können X(III)- in X(V)-Salze (z.B. XO_3^-) umgewandelt werden.

Im gasigen Zustand können X-Atome sowie X_2 - und X_4 -Moleküle existieren, wobei bei der Siedetemperatur mit Sicherheit keine X-Atome vorhanden sind.

- Geben Sie Namen und Elektronenkonfiguration von X an.
- Bestimmen Sie, welche Art von Teilchen bei 2280 K und 2770 K vorliegen. Geben Sie die Gleichgewichtskonstanten K_p und K_x für das bei der Siedetemperatur im Dampf herrschende Gleichgewicht an.
- Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von X mit konzentrierter Schwefelsäure an. Begründen Sie, warum konz. Salpetersäure nur schlecht reagiert.
- Zeichnen Sie die Strukturen von $XCl_3(\text{gasig})$ und XCl_6^{3-} .
- Welche Reaktionen von X(III)-Salzen finden in neutralen Lösungen statt (Reaktionsgleichungen)?
- Wie reagiert XO_3^- mit Mn^{2+} in saurem Medium (Reaktionsgleichungen)?
- Nach welchen Verfahren wird das Element aus den beiden angegebenen Mineralien hergestellt?

Aufgabe 2-4

Gegeben ist die nachfolgende Verbindung:



a) Zeichnen Sie die räumlichen Strukturen (entsprechend der gezeichneten Struktur für Verbindung A) für alle möglichen stereoisomeren Verbindungen von A.

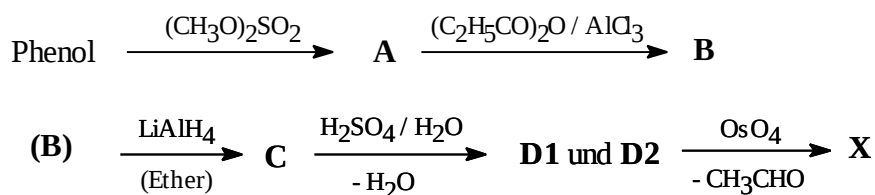
b) Bezeichnen Sie Verbindung A und die gefundenen Stereoisomere, allein hinsichtlich ihrer Stereoisomerie, nach der R/S-Nomenklatur sowie nach der E/Z-Nomenklatur.

Aufgabe 2-5

Gesucht wird Verbindung X, bestehend aus C, H und O.

Die C, H-Verbrennungsanalyse ergab: C= 70,59% und H= 5,88%.

Zum Nachweis der Struktur von X wurde die nachfolgende Synthese durchgeführt:



Hinweise:

- Verbindung A reagiert **nicht** mit $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}$.
- Bei der Umsetzung von A nach B entsteht ein Isomerengemisch. Zur weiteren Synthese wird das para-Produkt (B) verwendet.
- Verbindung D ist ein ungesättigter Ether und enthält 10,81% Massenprozent an Sauerstoff. Der Ether entsteht als Isomerengemisch (D1 und D2)
- Verbindung X zeigt eine positive Reaktion mit Tollens-Reagenz.

a) Bestimmen Sie die Summenformel von X.

b) Geben Sie die Strukturformel der Verbindungen A bis D1 und D2 sowie X an.

Dritte Runde, Klausur 1

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

FORMELN und DATEN

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Sonderformen für Metalle

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

für Nichtmetalle

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

Geschwindigkeitsgesetze

0.Ordnung $c = c_o - k \cdot t$

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

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

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

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

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

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

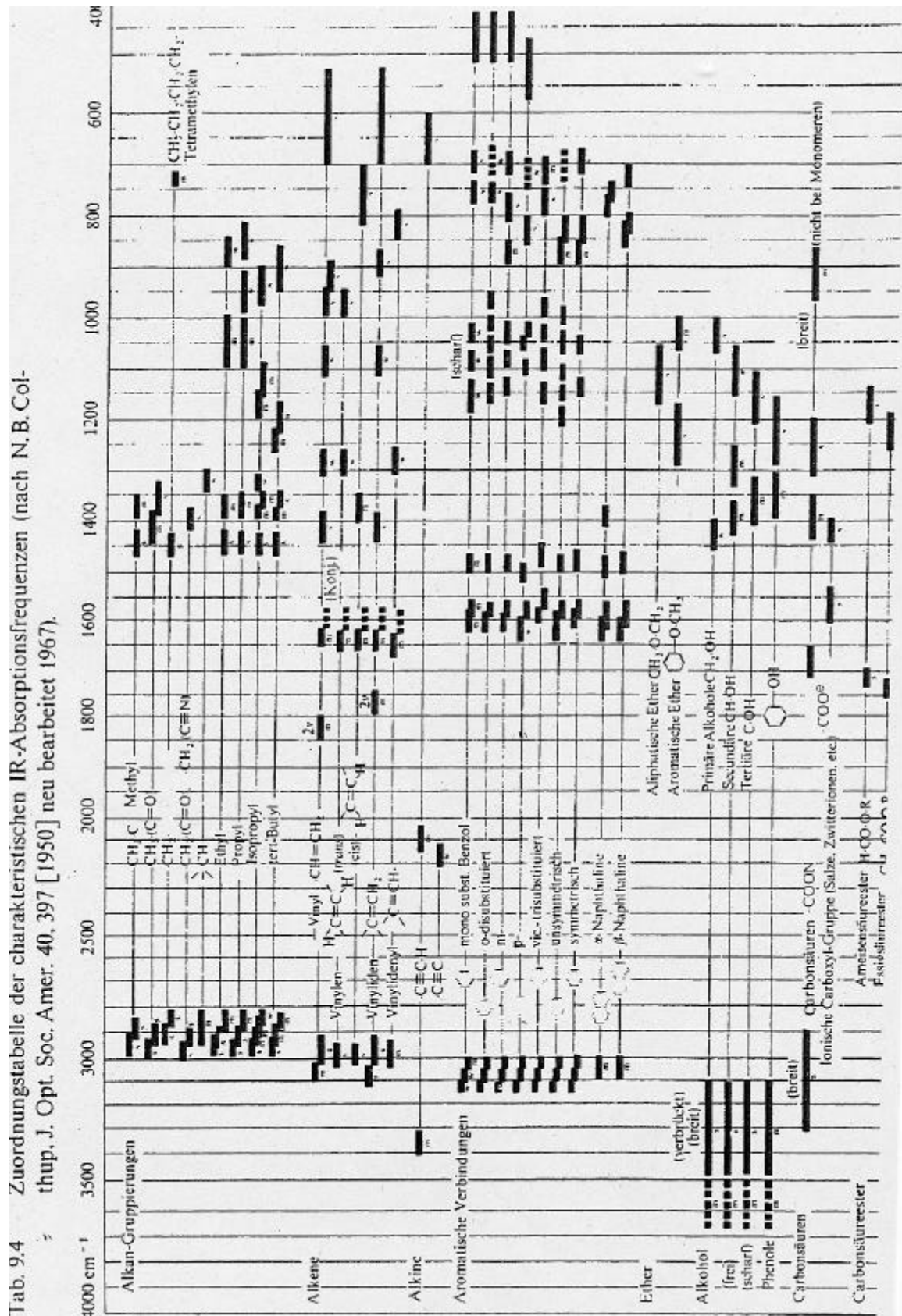
$$p_o = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

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

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

Volumen einer Kugel $V_K = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$

Tab. 9.4 Zuordnungstabelle der charakteristischen IR-Absorptionsfrequenzen (nach N. B. Colthup, J. Opt. Soc. Amer. 40, 397 [1950] neu bearbeitet 1967).



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) Welche der folgenden Stoffe ergeben eine basisch reagierende wässrige Lösung?

A) KBr B) Al₂(SO₄)₃ C) NaHCO₃ D) CrCl₃ E) RbCl F) Na₂S

b) Auf das wievielfache des Ausgangsvolumens muss eine Salzsäurelösung mit Wasser verdünnt werden, damit der pH-Wert von 4 auf 6 sinkt? Auf das

A) 4-fache B) 2⁴-fache C) $\frac{6}{4}$ -fache D) 100-fache E) 10^{6/4}-fache

c) Löst man festes NH₄NO₃ in Wasser von 25°C, sinkt die Temperatur der Lösung. Welche Aussagen über die Vorzeichen von ΔH und ΔS für diesen Vorgang sind richtig?

A) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ B) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ C) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ D) $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$

d) Die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion ist sehr klein (etwa $1 \cdot 10^{-20}$). Was für einen Wert für ΔG erwarten Sie?

A) eine kleine positive Zahl B) eine große positive Zahl C) eine negative Zahl mit kleinem Betrag D) eine negative Zahl mit großem Betrag

e) Welche(s) der angegebenen Elemente haben (hat) in seinen Verbindungen die Oxidationszahlen +1 und +3 (ggf. neben anderen)?

A) Au B) Tl C) Sn D) Be

f) Wenn FeCl₃ in reinem Sauerstoff gezündet wird, läuft die folgende Reaktion ab:

$4 \text{ FeCl}_3(\text{s}) + 3 \text{ O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6 \text{ Cl}_2(\text{g})$. 3 mol FeCl₃ werden in 2 mol O₂ gezündet. Welche Stoffmenge von welchem Reagenz ist im Überschuss vorhanden?

A) 0,33 mol FeCl₃ B) 0,67 mol FeCl₃ C) 0,25 mol O₂ D) 0,5 mol O₂

g) Wie groß ist die Anzahl ungepaarter Elektronen in einem Manganatom (Z=25) im niedrigsten Energiezustand?

A) 1 B) 2 C) 3 D) 5 E) 7

h) Welche der Substanzen hat ein Dipolmoment?

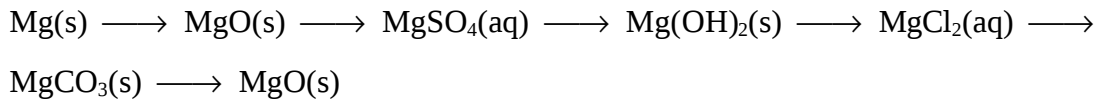
A) CCl₄ B) CH₂Cl₂ C) C₂Cl₂ D) C₂Cl₄ E) CHCl₃

i) Das Löslichkeitsprodukt von Ag₂CrO₄ beträgt $9 \cdot 10^{-12} (\text{mol/L})^3$. Von Ag₂CrO₄ wird die Löslichkeit in **I** reinem Wasser, **II** 0,1 M AgNO₃ und **III** 0,1 M Na₂CrO₄ bestimmt. Die Löslichkeit ist in

A) I = II = III B) I < II < III C) II = III < I D) II < III < I

Aufgabe 3-2

- a) Geben Sie für die folgenden Stoffartänderungen abgestimmte Reaktionsgleichungen mit den ggf. zusätzlichen Reagenzien an.



- b) Bei einem Chemiekonzern fallen an einem Tag 90000 m³ Abwasser mit einem pH-Wert von 1,2 an. Es findet eine Neutralisation mit CaCO₃ statt.
Berechnen Sie die benötigte Menge an Calciumkarbonat und das Volumen des entstehenden Kohlendioxids (25°C, 1013 hPa).

Aufgabe 3-3

Oxalsäure (H₂C₂O₄) wird in 88%iger Schwefelsäure gelöst und auf 100°C erhitzt. Diese Temperatur wird während des ganzen Experiments aufrecht erhalten. In der warmen, nahezu konzentrierten Schwefelsäure zerfällt die Oxalsäure.

- a) Geben Sie die abgestimmte Reaktionsgleichung für diesen Zerfall an.

Der Verlauf der Reaktion wird durch die Entnahme von Proben (je 10,00 cm³) verfolgt. Jede dieser Proben wird sofort stark verdünnt, um den Zerfall zu stoppen. Danach wird der Gehalt der Probe durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung (c = 0,0200 mol/L) bestimmt.

- b) Geben Sie die abgestimmte Gleichung für die Reaktion bei dieser Titration an.
c) Wie wird der Endpunkt dieser Titration erkannt?

Das Volumen V der Kaliumpermanganatlösung beträgt zu verschiedenen Zeiten t

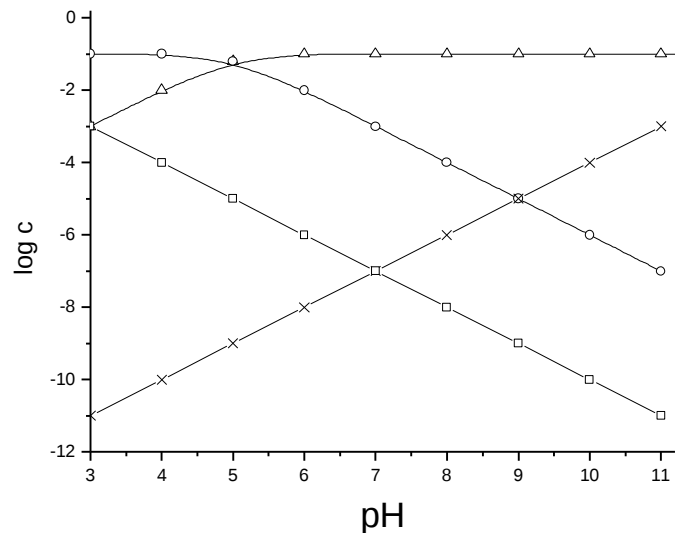
t in Stunden	0	5	10	15	20
V in cm ³	23,2	17,7	13,7	10,5	8,1

- d) Berechnen Sie die Konzentration der Oxalsäure bei den verschiedenen Zeiten.
e) Zeigen Sie, dass es sich um eine Reaktion 1.Ordnung handelt und geben Sie die Geschwindigkeitskonstante (mit Einheiten) an.

Aufgabe 3-4

Das Diagramm auf der nächsten Seite zeigt die Gleichgewichtskonzentrationen der einzelnen Spezies einer Säure (HX) in einer wässrigen Lösung an ($c = 0,1 \text{ mol/L}$).

- o $\log c(\text{HX})$
- $\log c(\text{H}_3\text{O}^+)$
- Δ $\log c(\text{X}^-)$
- x $\log c(\text{OH}^-)$



- a) Bestimmen Sie die Säurekonstante K_a für $\text{HX} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{X}^-$.
- b) Geben Sie die Konzentration von HX als Funktion von $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ und K_a an, führen Sie das Gleiche für die Konzentration von X^- durch.
- c) Bestimmen Sie $[c(\text{X}^-) + c(\text{HX})]$ bei $\text{pH} = 12,5$.
- d) Die Ausgangslösung (Säure (HX) in einer wässrigen Lösung, $c = 0,1 \text{ mol/L}$) wird auf das 10^4 -fache verdünnt. Bestimmen Sie den pH -Wert und $c(\text{HX})$.

Aufgabe 3-5

Bei Aufgaben mit Schwefelsäure findet sich häufig die Angabe „nehmen Sie an, die Schwefelsäure sei vollständig protolysiert“.

Tatsächlich ist aber für den 2. Protolyseschritt $\text{p}K_{a2} = 1,92$.

- a) Berechnen Sie den pH-Wert von verdünnter Schwefelsäure ($c = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) einmal mit der Annahme, sie sei vollständig protolysiert und zum anderen mit dem oben angegebenen Wert für pK_{a2} .

Geben Sie den prozentualen Fehler bei der Wasserstoffionenkonzentration an.

- b) Führen Sie dieselben Berechnungen für Schwefelsäure mit $c = 0,05 \text{ mol/L}$ aus.

Chlorwasserstoffgas wird in eine Lösung von Na_3PO_4 ($c = 0,050 \text{ mol/L}$) geleitet, bis der pH-Wert von 6,40 erreicht ist. Es wird angenommen, dass sich das Volumen der Lösung dabei nicht verändert.

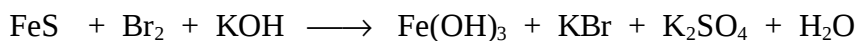
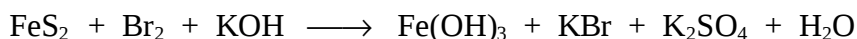
- c) Geben Sie die 7 Ionenspezies in der Lösung an.
- d) Geben Sie die Ionenspezies in der Reihenfolge fallender Konzentration an (zuerst die Ionenspezies mit der höchsten Konzentration usw. Ggf kann Ihnen bei Teilen dieser Aufgabe eine schematische Titrationskurve von Phosphorsäure helfen).
- e) Berechnen Sie die Konzentrationen der sieben Ionenspezies. Benutzen Sie dabei sinnvolle Näherungen.

$$pK_a(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,1 \quad pK_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7,2 \quad pK_a(\text{HPO}_4^{2-}) = 12,4 \quad pK_w = 14,0$$

Aufgabe 3-6

Theoretisch hat das Mineral Pyrit die Formel FeS_2 . Tatsächlich ist ein Teil der S_2^{2-} -Ionen durch S^{2-} -Ionen ersetzt, so dass die Bruttoformel FeS_{2-x} lautet.

Eine Portion des Minerals wird mit Brom in Kalilauge behandelt. Dabei laufen die folgenden Reaktionen ab (die Disproportionierung von Brom wird hier nicht beachtet):



(Diese Gleichungen sind nicht abgestimmt, d.h. es fehlen die Faktoren vor den Formeln.)

Die unlöslichen Bestandteile werden abfiltriert und geglüht. Dabei bilden sich 0,2000 g Eisen (III)-oxid.

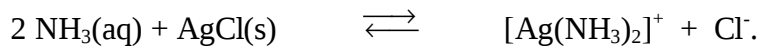
Die Lösung wird mit überschüssiger Bariumchloridlösung versetzt. Dabei bilden sich 1,1087 g Bariumsulfat.

- a) Bestimmen Sie die Bruttoformel des Pyrits.

- b) *Stimmen Sie die oben angeführten Reaktionsgleichungen ab.*
- c) *Berechnen Sie die theoretisch benötigte Masse Brom für die Oxidation der Ausgangsportion Pyrit.*

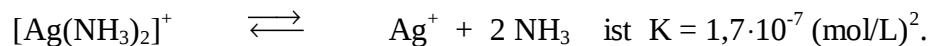
Aufgabe 3-7

Silberchlorid löst sich in einer Ammoniaklösung nach



Das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid beträgt $K_L = 1,8 \cdot 10^{-10} (\text{mol/L})^2$,

die Gleichgewichtskonstante für



- a) *Wieviel Gramm Silberchlorid können sich in 1L Ammoniaklösung ($c = 1,00 \text{ mol/L}$) lösen? (Geben Sie ggf. an, welche Vereinfachungen Sie vornehmen.)*
- b) *3 g Silberbromid lösen sich in 1L dieser Ammoniaklösung. Bestimmen Sie das Löslichkeitsprodukt von Silberbromid.*

Aufgabe 3-8

Die Dichte einer organischen Verbindung A beträgt $\rho_A = 1,1607 \text{ g/dm}^3$ bei Normalbedingungen. Die C-H-Analyse ergab für A : 7,7 % Wasserstoff

92,3 % Kohlenstoff (Massenprozent)

Die Umsetzung von A mit Wasser in Gegenwart eines Katalysators führt zur Verbindung B.

Zwei Moleküle von B reagieren im alkalischen Milieu zu einer instabilen Verbindung C.

Diese Verbindung verliert beim Erhitzen Wasser und führt zu einem ungesättigten Aldehyd D.

Die Umsetzung dieses Aldehyds D mit Salzsäure führt theoretisch zu zwei möglichen Strukturisomeren E1 und E2.

Nur eines der theoretisch möglichen Strukturisomeren entsteht mit größerer Ausbeute. Es soll mit E1 bezeichnet werden.

- a) *Bestimmen Sie die molare Masse und die Strukturformel von Verbindung A.*
- b) *Geben Sie die Reaktionsschemata, die zu den Verbindungen B, C, D und E1, E2 führen, wieder.*

- c) Begründen Sie mit Hilfe eines Reaktionsmechanismus die bevorzugte Darstellung von E1.
d) Gibt es von E1 Stereoisomere? Wenn ja, zeichnen Sie die entsprechenden räumlichen Strukturen der Stereoisomere und benennen Sie diese mit Hilfe der R-S-Nomenklatur.

Aufgabe 3-9

Ein Kohlenwasserstoff A hat die Summenformel C_5H_8 . Man findet in seinem IR-Spektrum intensive Banden unter anderem bei $\nu_1 = 890\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 910\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_3 = 990\text{ cm}^{-1}$ (vgl. Tabelle 1 in der Formelsammlung).

- a) Geben Sie unter Berücksichtigung dieser Daten die Strukturformel von A an.

A reagiert mit 1 Mol Bromwasserstoff (HBr) zu den zwei folgenden Verbindungen

X1: 1-Brom-3-methylbuten(2) und X2: 3-Brom-3-methylbuten(1).

- b) Zeichnen Sie die Strukturformeln von X1 und X2.
c) Begründen Sie durch Formulierung des Reaktionsmechanismus (stabilster Übergangszustand), warum nur X1 und X2 und keine weiteren Monobromaddukte gebildet werden. Welche Verbindung X1 oder X2 wird als Hauptprodukt gebildet?

Aufgabe 3-10

Ein Polymer, das aus zwei symmetrischen Monomerbausteinen aufgebaut ist, hat die Zusammensetzung $C_{10}H_8O_4$. Eines der beiden Monomere ist eine parasubstituierte aromatische Verbindung der Summenformel $C_8H_6O_4$.

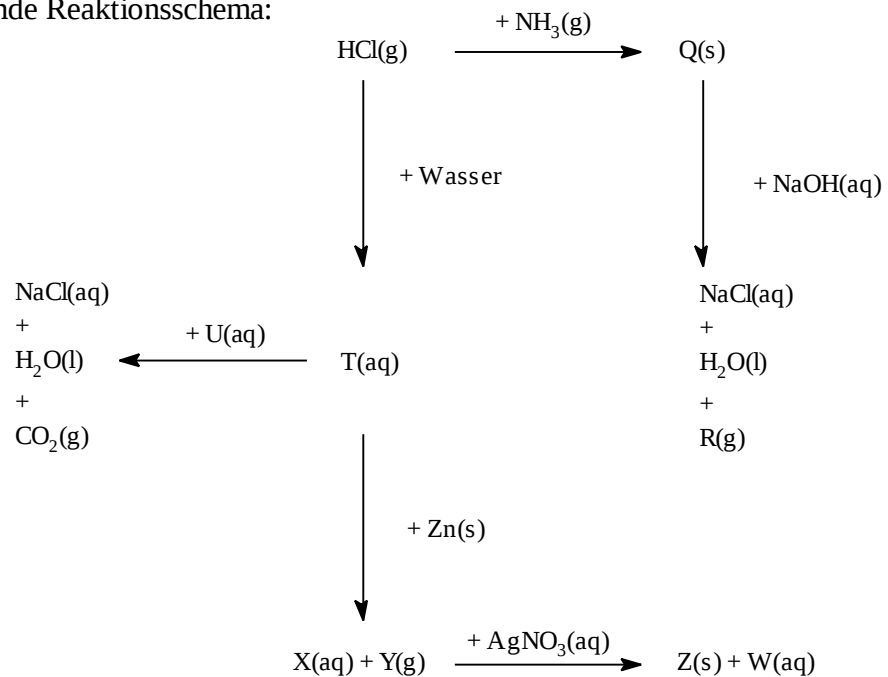
- a) Zeichnen Sie die sich wiederholende Grundeinheit des Polymers als Strukturformel.
b) Geben Sie die Strukturformeln und IUPAC-Namen der beiden Monomerbausteine an.
Um welche Reaktion handelt es sich bei der Umsetzung der beiden Monomeren zum Polymer?
c) Formulieren Sie eine mögliche Reaktion, die bei der Polymerisation zum Kettenabbruch führen kann.

Dritte Runde, Klausur 2

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

Aufgabe 3-11

Gegeben sei das folgende Reaktionsschema:



- Geben Sie die Summenformeln der Substanzen Q, R, T, U, W, X, Y und Z an.
- Wie können Sie das Gas R identifizieren?
- Wie können Sie das Gas Y identifizieren?

Aufgabe 3-12

Ein Kristall wurde mit Hilfe von Röntgenstrahlen analysiert. Er hat kubische Struktur, die Elementarzelle hat eine Kantenlänge von 403 pm.

In diesem Kristall bilden Ba^{2+} - und O^{2-} - Ionen zusammen eine kubisch flächenzentrierte (kubisch dichteste) Packung. In den von den O^{2-} - Ionen gebildeten Oktaederlücken sitzen Ti^{4+} - Ionen.

- Zeichnen Sie eine Elementarzelle anschaulich.
- Geben Sie die Zusammensetzung der Verbindung (Summenformel) an.
- Bestimmen Sie die Koordinationszahlen von Ba^{2+} und Ti^{4+} bezüglich O^{2-} .
- Der Radius eines O^{2-} - Ions sei mit 140 pm gegeben.
Berechnen Sie die Ionenradien von Ba^{2+} und Ti^{4+} in diesem Gitter.

Aufgabe 3-13

- a) Bestimmen Sie die Wasserstoffionenkonzentration und den pH-Wert einer Lösung von 0,902 g Natriumacetat in 1,00 L Essigsäure ($c = 0,100 \text{ mol/L}$).
- b) Wieviel festes Natriumhydroxid muss zu dieser Lösung hinzugefügt werden, damit der pH-Wert um 1 steigt?

Säurekonstante von Essigsäure $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

Aufgabe 3-14

Löst man Halogene in Wasser, findet Disproportionierung statt.

Bei 25°C und 100 kPa beträgt die Löslichkeit von Brom in Wasser 0,21 mol Br₂/L und von Iod 0,0013 mol I₂/L. Außerdem sind die folgenden Werte gegeben:

		Br ₂	I ₂
X ₂ (l/s)	$\rightleftharpoons$	X ₂ (aq)	
		$K_o = 0,21 \text{ mol/L}$	0,0013 mol/L
$\frac{1}{2} \text{X}_2 \text{ (l/s)} + \text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	X ⁻ (aq)	
		$E_1^0 = 1,07 \text{ V}$	0,54 V
H ⁺ (aq) + HOX + e ⁻	$\rightleftharpoons$	$\frac{1}{2} \text{X}_2 \text{ (l/s)} + \text{H}_2\text{O}$	
		$E_2^0 = 1,59 \text{ V}$	1,45 V
		pKs(HBrO) = 8,69	pKs(HIO) = 10,64

Eine Lösung sei mit Br₂ bzw. I₂ gesättigt.

- a) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstanten für die Disproportionierung der gelösten Halogene.
- b) Berechnen Sie den pH-Wert in den Lösungen, in denen sich als Bodensatz noch Brom bzw. Iod befindet.

(Zersetzungen von HBrO bzw. HClO sollen nicht berücksichtigt werden)

Aufgabe 3-15

Gefäß 1 (V = 1 L) ist mit Gefäß 2 (3 L) durch einen geschlossenen Hahn verbunden.

Im Gefäß 1 befinden sich 1,00 mol N₂O₄ im Gleichgewicht mit 0,086 mol NO₂, Gefäß 2 ist leer (evakuiert). Beide Gefäße befinden sich in einem Thermostaten bei 25°C. Der Hahn wird geöffnet, es stellt sich ein neues Gleichgewicht ein. (Betrachten Sie hier alle Gase als ideal.)

- a) Berechnen Sie K_p in der Einheit Pa.
- b) Berechnen Sie die Stoffmengen von NO₂ und N₂O₄ im neu eingestellten Gleichgewicht.
- c) Berechnen Sie die Partialdrucke beider Gase im neu eingestellten Gleichgewicht.
- d) Berechnen Sie K_c in der Einheit mol/L.

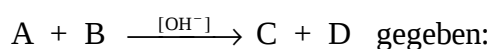
Aufgabe 3-16

Sagen Sie die Struktur der unten angegebenen Moleküle voraus und zeichnen Sie anschaulich. Benutzen Sie dazu die „Elektronenpaarabstoßungstheorie“ (VSEPR).



Aufgabe 3-17

Es seien einige Anfangskonzentrationen und Geschwindigkeitsdaten der Reaktion

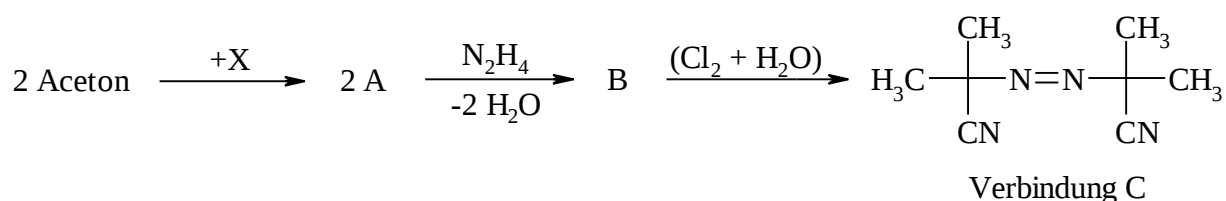


c(A) in mol·L ⁻¹	c(B) in mol·L ⁻¹	c(OH ⁻) in mol·L ⁻¹	dc(C)/dt in mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹
0,1	0,3	0,50	3,0 · 10 ⁻⁴
0,2	0,3	0,50	4,2 · 10 ⁻⁴
0,3	0,2	0,50	3,5 · 10 ⁻⁴
0,4	0,3	0,25	12,0 · 10 ⁻⁴
0,1	0,4	0,25	8,0 · 10 ⁻⁴

Finden Sie das Geschwindigkeitsgesetz und geben Sie die Geschwindigkeitskonstante mit Einheiten an.

Aufgabe 3-18

Die Verbindung C wird nach folgendem Reaktionsschema dargestellt:



Hinweis zur Darstellung:

Chlor reagiert mit Wasser. Eine der beiden dabei entstehenden Säuren wirkt als Oxidationsmittel bei der Umwandlung von B in C.

a) Ergänzen Sie das obige Reaktionsschema und zeichnen Sie die Strukturformeln zu den Verbindungen A und B.

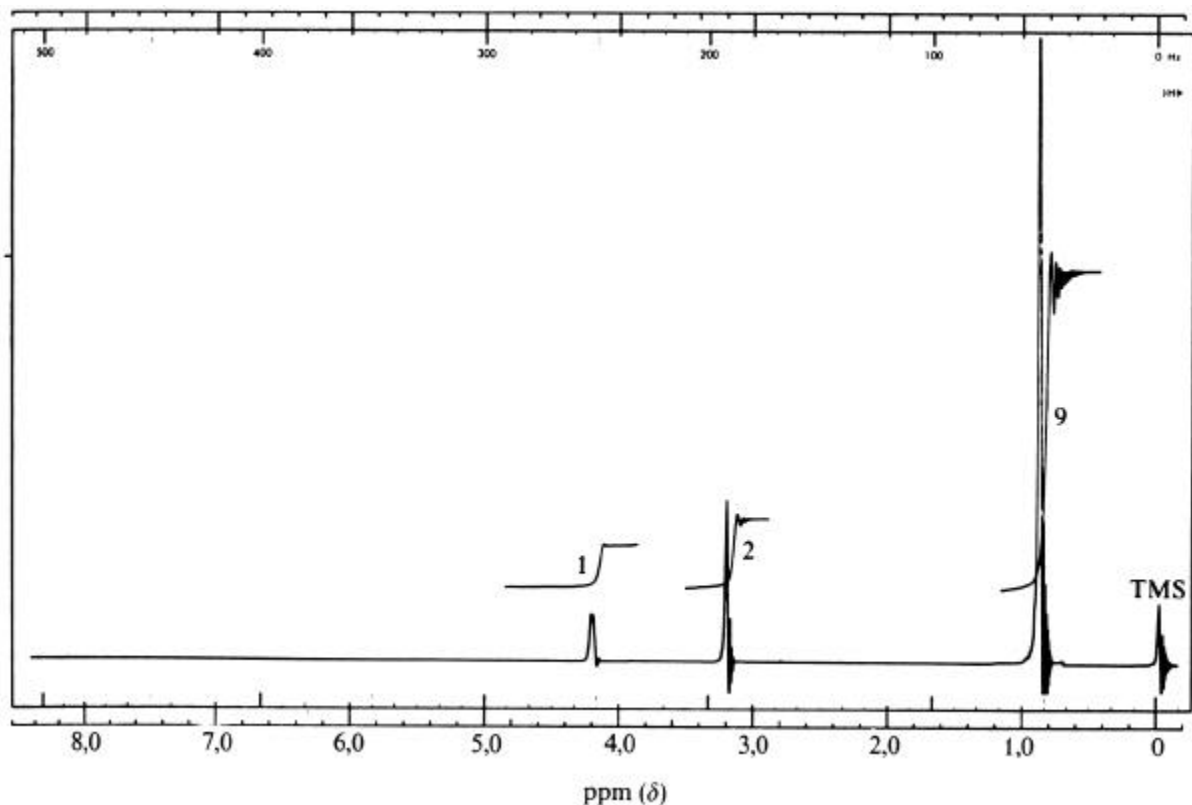
- b) Welche Säuren entstehen aus der Reaktion von Chlorgas mit Wasser? Geben Sie die Formeln und Namen an. Formulieren Sie die entsprechende Redoxgleichung für die Oxidation von B zu C durch das Oxidationsmittel.

Verbindung C zerfällt leicht unter Abgabe eines Gases G. Die Dichte des Gases G beträgt $\rho = 0,875$ der Dichte von Sauerstoffgas.

- c) Bestimmen Sie die molare Masse von G.
d) Formulieren Sie den Zerfall der Verbindung C als Reaktionsschema. Wozu wird Verbindung C somit im Labor verwendet? Warum?

Aufgabe 3-19

Nachfolgend wird das ^1H -NMR-Spektrum von 2,2-Dimethylpropanol wiedergegeben:



- a) Ordnen Sie die jeweiligen Absorptionssignale (Peaks) im Spektrum den jeweiligen äquivalenten Sätzen von Protonen zu.

- b) Erklären Sie, wie die eingezeichneten „Stufenhöhen“ der Peaks zu Stande kommen und welche Informationen Sie für die Interpretation des Moleküls erhalten.
- c) Geben Sie an, wieviele und in welchen Bereichen Sie Absorptionssignale für Ethanol erwarten würden.
- d) Welche „Stufenhöhen“ erwarten Sie für die einzelnen Absorptionssignale im Spektrum des Ethanols?

Aufgabe 3-20

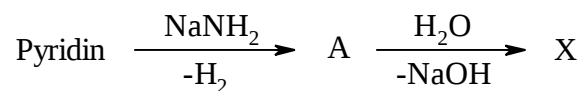
Pyridin ist ein Heterocyclus mit der Summenformel C_5H_5N . Es ist mit Wasser mischbar und zeigt basisches Verhalten, weswegen es mit Mineralsäuren stabile Pyridiniumsalze bildet.

- a) Zeichnen Sie die Elektronenstruktur von Pyridin.
- b) Ist die Verbindung resonanzstabilisiert? Wenn ja, warum?

Bei hohen Temperaturen erhält man aus Pyridin mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Brom das 3,5-Dibrom-pyridinium-Ion.

- c) Geben Sie den Reaktionsmechanismus zur Bildung des 3,5-Dibrom-pyridinium-Ions an. Um welchen Reaktionstyp handelt es sich? Erklären Sie insbesondere, warum die Reaktion nur an den Positionen 3 und 5 des Rings stattfindet und warum hohe Temperaturen benötigt werden.

Eine besondere Reaktion des Pyridins (z.B. im Gegensatz zu reinem Benzol) ist die Umsetzung mit Natriumamid nach folgendem Schema:



- d) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen A und X. Geben Sie den Namen von X an.
- e) Um welchen Reaktionstyp handelt es sich bei dieser Reaktion? Geben Sie den Reaktionsmechanismus zur Bildung von A wieder.

Aufgabe 3-21

Die qualitative Untersuchung der Zusammensetzung eines Peptids ergab die Anwesenheit der nachfolgenden Aminosäuren (alphabetische Reihenfolge):

Ala, Arg, Cys, Glu, Gly, Leu, Lys, Phe, Val.

Bei der partiellen (= unvollständigen) Hydrolyse des Peptids wurden die nachfolgenden Tripeptidbausteine erhalten:

Cys-Glu-Leu	Gly-Arg-Cys	Leu-Ala-Ala	Lys-Val-Phe	Val-Phe-Gly
-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

Bei der Bestimmung der N-terminalen Aminosäure mittels Edman-Abbau wurde ein Lys-Thiohydantoin-Derivat gefunden.

- Geben Sie die Sequenz des Peptids wieder.*
- Geben Sie Strukturformeln und Namen von Ala, Val und Gly wieder.*
- Beschreiben Sie stichwortartig das Prinzip des „Edman-Abbaus“, der mit Phenylisothiocyanat gestartet wird.*

Vierte Runde (Theorie)

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

Aufgabe 4-1

- a) Drei Lösungen einer schwachen organischen einprotonigen Säure ($c_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) liegen in einer Pufferlösung ($\text{pH} = 9,20$), in salzsaurer Lösung bzw. in Natronlauge vor.

Bei zwei verschiedenen Wellenlängen werden die Extinktionen gemessen:

Lösung in	Extinktionen	
	$\lambda_1 = 285 \text{ nm}$	$\lambda_2 = 346 \text{ nm}$
$\text{pH} = 9,20$	0,373	0,0981
HCl(aq)	0,309	0,0000
NaOH(aq)	0,501	0,295

Berechnen Sie den pK_a -Wert der Säure.

Es sollen 700 mL einer Lösung mit einem pH-Wert von 4,00 und einer Gesamtkonzentration $c(\text{HAc}) + c(\text{Ac}^-) = 0,400 \text{ mol/L}$ hergestellt werden.

- b) *Welche Massen Essigsäure und Natriumacetat müssen gelöst und auf 700 mL aufgefüllt werden?*

In diese Lösung werden 0,729 g Magnesium gegeben.

- c) *Berechnen Sie den pH-Wert, nachdem alles Magnesium reagiert hat.*
- d) *Wieviel verdünnte Salzsäure ($c = 2,0 \text{ mol/L}$) kann in die in c) entstandene Lösung gegeben werden, wenn die maximale pH-Wert-Änderung 0,3 betragen soll?*

HAc = Essigsäure mit einem $\text{pK}_a = 4,76$.

Aufgabe 4-2

Natürlich vorkommendes $^{238}_{92}\text{U}$ zerfällt in mehreren Schritten zu $^{206}_{82}\text{Pb}$. In dieser Zerfallsreihe gibt es in den aufeinander folgenden Schritten einige α - und β -Zerfälle.

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

In den ersten beiden Schritten entstehen $^{234}_{90}\text{Th}$ (Halbwertszeit 24,10 Tage) und dann $^{234}_{91}\text{Pa}$ (Halbwertszeit 6,66 Stunden).

- a) Geben Sie diese beiden Zerfallsschritte genau an. Berechnen Sie die kinetische Energie, die bei diesem Prozess frei wird.
- b) Die darauf folgenden Schritte der Zerfallsreihe führen zu $^{226}_{88}\text{Ra}$ (Halbwertszeit 1620 Jahre), das ein α -Teilchen ausstrahlt und $^{222}_{86}\text{Rn}$ (Halbwertszeit 3,83 Tage) bildet.
Welches Volumen Radon bildet mit 1 kg Radium einen stationären Zustand?
(Nehmen Sie an, dass unter diesen Bedingungen $V = 25 \text{ L/mol}$ Radon gilt.)
- c) In einer Probe der Zerfallsreihe nimmt die Zerfallsaktivität in 12,8 Tagen um den Faktor 10 ab. Berechnen Sie die Halbwertszeit.

In dem neutroneninduzierten Zerfall von $^{235}_{92}\text{U}$ findet man oft zwei stabile Produkte, $^{98}_{42}\text{Mo}$ und $^{136}_{54}\text{Xe}$. Nehmen Sie für die weiteren Fragen an, dass diese beiden Nuklide dem ursprünglichen Zerfallsprozess entstammen.

- d) Geben Sie an, welche Elementarteilchen abgegeben wurden.
- e) Welche Energie (in MeV und J) wird pro Zerfall frei? Welche Energie erzeugt 1 g $^{235}_{92}\text{U}$ (in kWh) ?

Element	$^{238}_{92}\text{U}$	$^{235}_{92}\text{U}$	$^{234}_{90}\text{Th}$	$^{234}_{91}\text{Pa}$	$^{136}_{54}\text{Xe}$	$^{98}_{42}\text{Mo}$	^4_2He
Atommasse in u	238,05079	235,04393	234,04360	234,04332	135,90722	97,90551	4,00260

$m(\text{Neutron}) = 1,00867 \text{ u}$, 1 u entspricht $931,5 \text{ MeV}$, $1 \text{ MeV} = 1,602 \cdot 10^{-13} \text{ J}$

Aufgabe 4-3

Es wird vermutet, dass bei einem bestimmten Enzym nur die protonierte Form HEnz katalytisch wirksam ist. Um dies zu bestätigen, wird die pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit v experimentell untersucht, wobei Enzym- und Substratkonzentrationen konstant gehalten werden.

Man erhält bei 20°C die folgende Messreihe

pH	8,91	9,13	9,55	9,78	9,98	10,10
v in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0,728	0,645	0,463	0,348	0,263	0,211

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

- a) Zeigen Sie, dass der Anteil F des protonierten Enzyms HEnz an der gesamten Enzymmenge gegeben ist durch
$$F = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{H}_3\text{O}^+) + K_a}$$
 (K_a = Säurekonstante für die Protolyse von HEnz).
- b) Geben Sie die Beziehung an zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit n und der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit $n_{\max}$, bei der alles Enzym protoniert vorliegt (unter der Voraussetzung, dass die zu Anfang der Aufgabe genannte Vermutung gilt).
- c) Zeigen Sie, dass die zu Anfang der Aufgabe genannte Vermutung gilt und ermitteln Sie grafisch die Säurekonstante K_a und $n_{\max}$.
- d) Der gleiche Versuch ist bei 35°C durchgeführt worden. Mit denselben Methoden erhielt man dort $v_{\max} = 5,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und $K_a = 9,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$.
Berechnen Sie ΔH_{prot} , die Reaktionsenthalpie für die Protolyse von HEnz .

Aufgabe 4-4

Ein Schwermetall A wird aus sulfidischem Erz gewonnen. Dabei wird das Erz zu einem sogenannten Feinstein verarbeitet, der 70% des gesuchten Metalls, 10% eines weiteren Schwermetalls und 20% Schwefel enthält.

Um das Metall sehr rein zu erhalten, werden 50 kg Feinstein bei 700°C geröstet und mit CO zu dem gesuchten Rohmetall reduziert.

Dieses setzt man bei 80°C mit einem Gas B um (bei 0°C , $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$: $\rho = 1,250 \text{ g/L}$), wobei ein giftiges Gas C ($M = 170,7 \text{ g/mol}$) entsteht. Dieses kann bei 180°C zersetzt werden und liefert dabei das reine Metall A.

Das zersetzbare Gas C enthält pro Molekül ein Atom des Metalls.

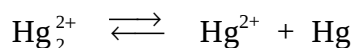
Die Zersetzung von C liefert $88,70 \text{ m}^3$ des Gases B bei 180°C und Normaldruck ($p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$).

- a) Identifizieren Sie A, B und C.
- b) Geben Sie die Reaktionsgleichungen der im Text erwähnten Reaktionen an.
- c) Wie heißen Verbindungen des Typs C?
- d) Welche räumliche Struktur und welches magnetische Verhalten zeigt C?
(Begründung mit Hilfe des Elektronenschemas)

Aufgabe 4-5

(Nehmen Sie für alle Berechnungen die Standardtemperatur, $T = 298 \text{ K}$, an!)

- a) Berechnen Sie das Standardpotential für $2 \text{ Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}$.
- b) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für die Disproportionierung



- c) Berechnen Sie die Konzentrationen der verschiedenen Quecksilberionen, nachdem eine $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ – Lösung ($c = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) mit Quecksilber reagiert hat.
- d) Zeigen Sie, dass Au^+ in wässriger Lösung nicht stabil ist. Wie groß ist die maximale Konzentration von Au^+ in einer Lösung mit $c(\text{Au}^{3+}) = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$?
- e) Liegt ein Überschuss des Anions X^- vor, bildet Au^+ den Komplex AuX_2^- (Dissoziationskonstante K_1), Au^{3+} den Komplex AuX_4^- (Dissoziationskonstante K_2). Leiten Sie eine Beziehung zwischen K_1 und K_2 (bzw. $\text{p}K_1$ und $\text{p}K_2$) her, die für die Stabilität von AuX_2^- erfüllt sein muss.

Welche Folgerungen ergeben sich für die unten angegebenen Beispiele von X ?

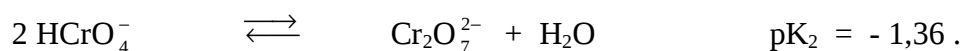
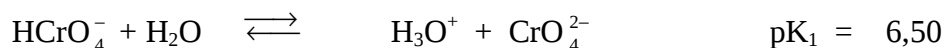
Daten:

Redoxpaar Standardpotential



Aufgabe 4-6

Kaliumdichromat ist ein sehr verbreitetes Reagenz für Fällungen. Die folgenden Gleichgewichte stellen sich in einer wässrigen Lösung von Cr(VI) ein:



Alle anderen Gleichgewichte, an denen Chrom beteiligt ist, sollen außer Betracht bleiben.

- a) 0,400 mol Kaliumdichromat werden in einer Pufferlösung mit $\text{pH} = 6,00$ so gelöst, dass 1 L Lösung entsteht.

Berechnen Sie die Konzentrationen aller drei Cr(VI) enthaltenden Spezies.

- b) Das Löslichkeitsprodukt von Bariumchromat beträgt $K_L = 1,2 \cdot 10^{-10} (\text{mol/L})^2$,

Bariumdichromat ist in Wasser gut löslich.

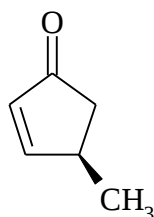
In eine Pufferlösung mit $\text{pH} = 8,00$ wird festes Bariumchromat gegeben.

Berechnen Sie die Konzentrationen aller Cr(VI) Spezies und von Ba^{2+} , nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat.

Sollten Sie Vereinfachungen vornehmen, begründen Sie sie bitte.

Aufgabe 4-7

Verbindung A ist ein ungesättigtes, optisch aktives Keton. Im IR-Spektrum von A erkennt man (unter anderem) zwei ausgeprägte Streckschwingungen bei $\nu_1 = 1715 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_2 = 1640 \text{ cm}^{-1}$.



Verbindung A

1. Markieren Sie das optisch aktive Zentrum der Verbindung A mit * und geben Sie an, ob es sich um eine R- oder S-Verbindung handelt.
2. Wieviele NMR-Signale erwarten Sie bei Verbindung A?

Verbindung A reagiert mit Wasserstoff am Palladiumkatalysator zu einer ebenfalls optisch aktiven Verbindung B. Ein IR-Spektrum zeigt nur noch eine Streckschwingung bei ca. $\nu_3 = 1745 \text{ cm}^{-1}$.

3. Zeichnen Sie die räumliche Struktur der Verbindung B. Bezeichnen Sie die Verbindung mit Hilfe der CIP-Nomenklatur.

*Markieren Sie das optisch aktive Zentrum der Verbindung A mit * und geben Sie an, ob es sich um eine R- oder S-Verbindung handelt.*

Die Umsetzung von Verbindung A mit Lithiumaluminiumhydrid führt dagegen zu zwei optisch aktiven Verbindungen C und D. Beide Verbindungen zeigen das gleiche IR-Spektrum mit $\nu_4 = 1640 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_5 = 3300 \text{ cm}^{-1}$.

4. Zeichnen Sie die räumlichen Strukturen der Verbindungen C und D. Markieren Sie die optisch aktiven Zentren der Verbindungen mit *. Geben Sie an, ob es sich bei diesen Zentren um eine R- oder S-Konfiguration handelt. In welcher räumlichen Beziehung stehen die Verbindungen C und D zueinander: Enantiomere oder Diastereomere?

Mit Methylmagnesiumbromid reagiert Verbindung A zu zwei weiteren optisch aktiven Verbindungen E und F. Die IR-Spektren beider Verbindungen zeigen jeweils eine Streckschwingung bei $\nu_6 = 1640 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_7 = 3300 \text{ cm}^{-1}$ (breit).

5. Zeichnen Sie die räumlichen Strukturen der Verbindungen E und F. Markieren Sie die optisch aktiven Zentren der Verbindungen mit *. Geben Sie an, ob es sich bei diesen Zentren um eine R- oder S-Konfiguration handelt.
6. Ordnen Sie die IR-Frequenzen ν_1 bis ν_7 den entsprechenden Molekülstrukturen zu.

Beim Zusatz von Kupfer(I)chlorid zu Methylmagnesiumbromid erhält man mit Verbindung A ebenfalls zwei Verbindungen G und H. Nur Verbindung G ist optisch aktiv, H nicht. Beide Verbindungen zeigen im IR-Spektrum einen charakteristischen Peak bei $\nu_8 = 1745 \text{ cm}^{-1}$; weder bei 1640 cm^{-1} noch bei 3300 cm^{-1} erhält man einen Peak.

7. Zeichnen Sie die räumlichen Strukturen der Verbindungen G und H und markieren Sie die optisch aktiven Zentren der Verbindungen mit *. Geben Sie an, ob es sich bei diesen Zentren um eine R- oder S-Konfiguration handelt. Begründen Sie, warum nur Verbindung G optisch aktiv ist.

Setzt man Verbindung A mit HCN um, erhält man vier verschiedene Verbindungen I, J, K und L. Alle Verbindungen sind optisch aktiv und haben die Summenformel $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$. Beide Verbindungen I und J haben IR-Banden bei $\nu_9 = 1640 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{10} = 2200 \text{ cm}^{-1}$ sowie eine breite Bande bei $\nu_{11} = 3300 \text{ cm}^{-1}$. Die Verbindungen K und L zeigen dagegen IR-Peaks bei $\nu_{12} = 2200 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{13} = 1745 \text{ cm}^{-1}$.

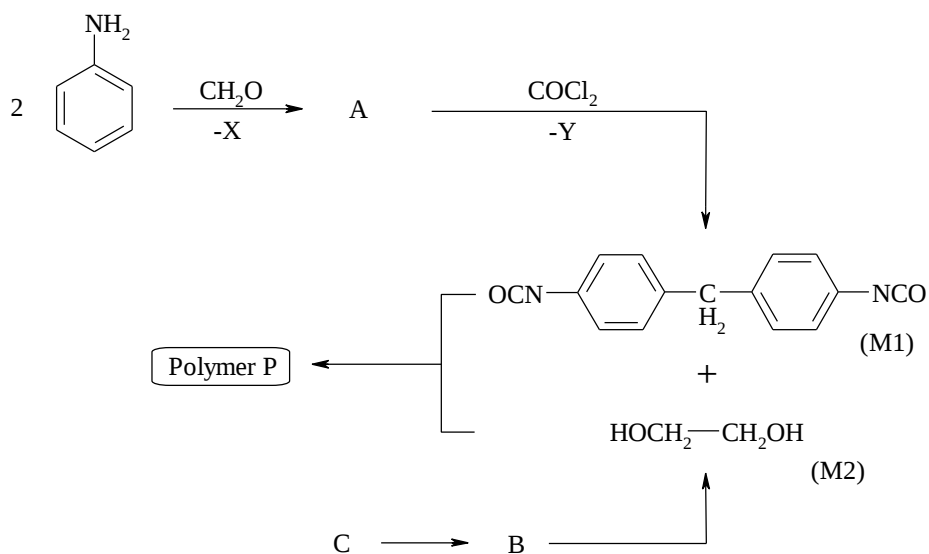
8. Zeichnen Sie die räumlichen Strukturen der Verbindungen I, J, K und L.
9. Welche Molekülstruktur ordnen Sie der IR-Bande bei $\nu_{12} = 2200 \text{ cm}^{-1}$ zu?

Aufgabe 4-8

Gegeben sind die unten stehenden Reaktionen.

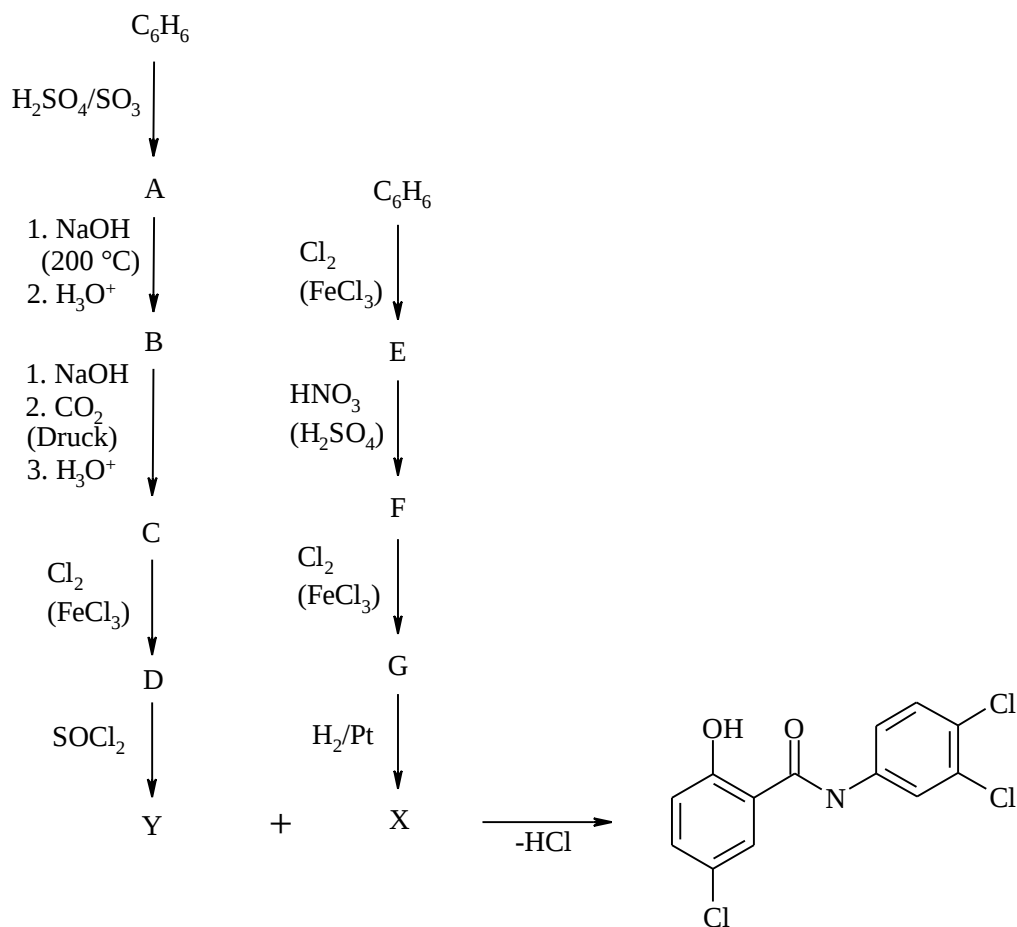
1. Geben Sie den Reaktionsmechanismus für die Bildung von A aus Anilin und für die Bildung von M1 aus A an.
2. Formulieren Sie die Reaktionsschemata $\text{C} \xrightarrow{\text{M}} \text{B}$ und $\text{B} \xrightarrow{\text{M}} \text{M2}$.
3. Formulieren Sie die Polymereinheit von P.

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

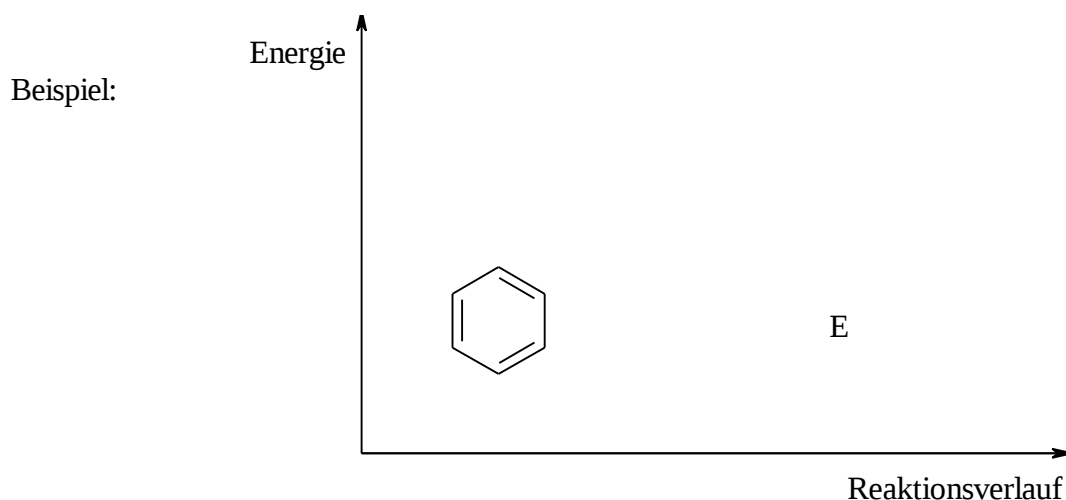


Aufgabe 4-9

Das folgende Reaktionsschema zeigt die Synthese eines chlorierten Salicylsäureanilids



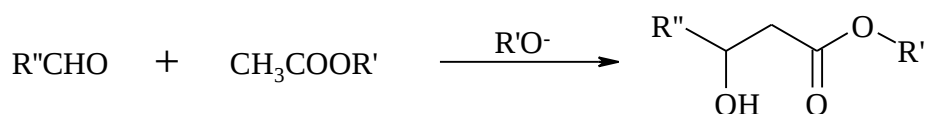
1. Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen A bis G und X und Y wieder.
2. Geben Sie den Reaktionsmechanismus für die Reaktion zur Verbindung E wieder. Um welchen Reaktionstyp handelt es sich? Welche Rolle spielt das Eisen(III)chlorid.
3. Geben Sie in der Form des nachfolgenden Reaktionsenergiediagramms den Verlauf der Reaktion zur Verbindung E wieder. Tragen Sie in das Diagramm die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_r G$.



4. Bei der Reaktion von B nach C bildet sich eine strukturisomere Verbindung. Geben Sie die Struktur dieser Verbindung wieder und begründen Sie, warum sich diese bildet.
5. Um welchen Reaktionstyp handelt es sich bei der Reaktion von Verbindung E nach F? Geben Sie den Reaktionsmechanismus an.

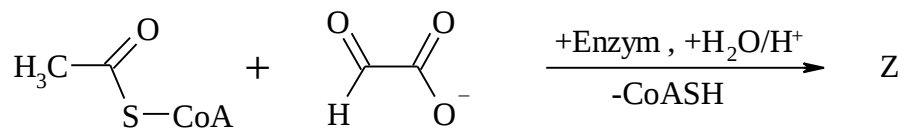
Aufgabe 4-10

Die Reaktion eines Esters mit einem Aldehyd in Gegenwart eines Alkoholats kann als Muster für die Reaktion von Acetylcoenzym A (als Ester) mit Glyoxylat (als Aldehyd) gelten:



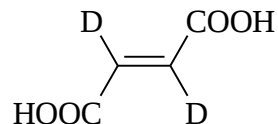
Aufgaben 4.Runde (Theorie)

1. Geben Sie die einzelnen Schritte der Reaktion wieder.
2. Welche enantiomeren Verbindungen ergibt die nachfolgende enzymatische Reaktion aus Acetylcoenzym A und Glyoxylat? Geben Sie die räumlichen Anordnungen der Enantiomere und deren vollständigen Namen an.



3. Zeichnen Sie die L-Verbindung nach Fischer.

Das Enzym Fumarase addiert stereospezifisch Wasser an 2,3-Dideutero-fumarsäure:



Dabei entsteht eine Säure mit zwei chiralen Zentren an den C-Atomen 2 und 3: 2S, 3S.

4. Zeigen Sie mit Hilfe räumlicher Strukturen, ob die Enzymreaktion als syn- oder anti-Addition verläuft.

Vierte Runde (Praxis)

1. Aufgabe: Bestimmung von Ca^{2+} , Mg^{2+} nebeneinander

1.) Komplexometrie, $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$

Die zu analysierende Lösung (im 250 ml-Maßkolben) wird in 25 ml-Aliquoten titriert. Man füllt ein Aliquot auf ca. 50 ml mit Wasser auf, gibt ca. 2 ml $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Puffer zu, versetzt mit Erio-T-Indikator bis zur deutlichen Rotfärbung und titriert mit 0.1 M EDTA bis zum Farbumschlag.

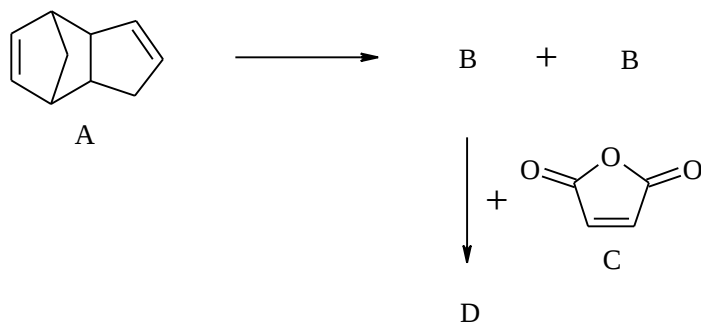
2.) Manganometrie, Ca^{2+}

100 ml der zu analysierenden Lösung werden erhitzt (60 – 70 °C) und langsam mit ca. 50 ml warmer Ammoniumoxalatlösung versetzt. Nach dem Abkühlen (ggf. Wasserbad) wird der Niederschlag abfiltriert (spezielles Filter verwenden!) und mit wenig Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird dann in 50 ml heißem Wasser und so wenig wie nötig konz. Salzsäure aufgelöst. Diese Lösung wird auf 100 ml aufgefüllt, entsprechende 25 ml-Aliquote mit zwei Spatelspitzen MnSO_4 versetzt und mit 0,02 M Kaliumpermanganatlösung titriert.

- 1.1. Welche Stoffmenge Mg^{2+} und Ca^{2+} enthielt die Probe?
- 1.2. Wieviel Ca^{2+} (in % bzgl. $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$) war enthalten?
- 1.3. Worauf beruht die Indikatorwirkung bei komplexometrischen Titrationsen?
- 1.4. Wieso wird bei der komplexometrischen Titration gepuffert?
- 1.5. Wozu könnte das Mangansulfat bei der zweiten Titration dienen?
- 1.6. Wieso sollte man besonders bei der zweiten Titration über einer weißen Unterlage und nicht über roten Labortischen titrieren?

2. Aufgabe: Diels-Alder-Reaktion

Gegeben sei das folgende Reaktionsschema:



In einem 100 ml Kolben werden ca. 20 ml A vorgelegt, drei Siedesteine und 1.96 g (0.02 mol) C zugegeben, bis zum Sieden erhitzt und ca. 30 min am Rückfluß gekocht (Siedetemp. ca. 166 °C). Dann wird die Reaktionsmischung abgekühlt (Eiswasserbad) und das Reaktionsprodukt abgesaugt sowie mit wenig Ligroin gewaschen. Das feste Produkt wird wieder in den Rundkolben überführt und in 25 ml Ligroin und der zum Ausflösen noch notwendigen Menge Toluol am Rückfluß gelöst. Diese Lösung wird von evtl. vorhandenem Schmutz noch heiß in ein Becherglas abdekantiert (im Abzug!) und im Eiswasserbad vollständig auskristallisiert. Das Produkt wird erneut abgesaugt, mit wenig Ligroin gewaschen und an der Luft getrocknet (mindestens ½ Stunde!).

- 2.1. Bestimmen Sie die absolute und relative Ausbeute von D.
- 2.2. Bestimmen Sie den Schmelzpunkt von D.
- 2.3. Fertigen Sie ein Dünnschichtchromatogramm von D mit dem ausstehenden Laufmittel (Toluol/Ethanol, 3:1) an und bestimmen Sie den R_f -Wert.
- 2.4. Wie heißen die Stoffe B, C, D?
- 2.5. Wie könnte man Stoff A nennen?
- 2.6. Was geschieht mit Stoff B, wenn man ihn längere Zeit bei Raumtemperatur stehen läßt?
- 2.7. Wieviele Diastereomere können als Produkt D gebildet werden? (Geben Sie die Strukturformeln an)

Teil 2

Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden

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

a) Es ist $n = m/M \quad \rightarrow \quad n(\text{N}_2) : n(\text{O}_2) : n(\text{CO}_2) : n(\text{Ar}) = \frac{75,51}{28,01} : \frac{23,16}{32,00} : \frac{0,05}{44,01} : \frac{1,28}{39,95}$

$$= 2,696 : 0,724 : 0,0011 : 0,0320$$

auf 100 normiert: $= \mathbf{78,08 : 20,96 : 0,03 : 0,93}$

b) Stoffmengenverhältnis = Konzentrationsverhältnis. Die Konzentrationen errechnen sich nach dem Henryschen Gesetz, $c(\text{X}_{\text{aq}}) = K_{\text{H}} \cdot p(\text{X}_{\text{g}})$. Der Gesamtdruck der Luft (1,013 bar) setzt sich zusammen aus dem Wasserdampfdruck (0,032 bar) und dem der „trockenen“ Luft (1,013 bar – 0,032 bar = 0,981 bar). Der Partialdruck $p(\text{X}_{\text{g}})$ entspricht dann dem prozentualen Anteil des betroffenen Gases am Druck der „trockenen“ Luft.

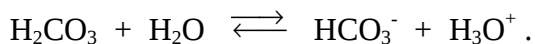
$$\begin{array}{lll} \rightarrow p(\text{N}_2) = 78,08 \cdot 10^{-2} \cdot 0,981 \text{ bar} = 0,766 \text{ bar} & \rightarrow & c(\text{N}_{2\text{aq}}) = 0,489 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \\ \text{analog} & p(\text{O}_2) = 0,206 \text{ bar} & c(\text{O}_{2\text{aq}}) = 0,257 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \\ & p(\text{CO}_2) = 3,23 \cdot 10^{-4} \text{ bar} & c(\text{CO}_{2\text{aq}}) = 0,011 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \end{array}$$

Damit ist im Wasser bei 25 °C $n(\text{N}_2) : n(\text{O}_2) : n(\text{CO}_2) = \mathbf{1,89 : 1 : 0,04}$,

während in reiner Luft $n(\text{N}_2) : n(\text{O}_2) : n(\text{CO}_2) = 3,73 : 1 : 1,43 \cdot 10^{-3}$ ist.

Der Anteil des Sauerstoffs hat sich im Wasser auf Grund der besseren Löslichkeit gegenüber dem von Stickstoff verdoppelt.

c) Wegen des großen Unterschieds der Säurekonstanten muss nur die Protolyse von H_2CO_3 berücksichtigt werden.



Konzentrationen: $0,011 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ x x

$K_{\text{a}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = x^2 / 0,011 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, mit $K_{\text{a}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,27 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ ergibt sich

$$x = 2,15 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \quad \mathbf{pH = 5,67}$$

Lösung Aufgabe 1-2

Die Silbernitratlösung fällt alles vorhandene Chlorid aus. Der Überschuss an Silberionen wird dadurch ermittelt, dass Kupfer von der Platte in Lösung geht und sich dafür eine äquivalente

Menge Silber auf der Platte absetzt.

Massendifferenz 1,52 g . Es haben $\frac{1}{2} \cdot x$ mol Kupfer ($M = 63,55 \text{ g/mol}$) und x mol Silber ($M = 107,87 \text{ g/mol}$) reagiert: $1,52 \text{ g} = x \cdot 107,87 \text{ g} - \frac{1}{2} \cdot x \cdot 63,55 \text{ g} \rightarrow x = 0,0200$.

Von den vorhanden Silberionen ($n = 0,8400 \cdot 0,5000 \text{ mol} = 0,4200 \text{ mol}$) haben 0,0200 mol nicht reagiert, insgesamt haben also 0,4000 mol Silberionen mit Chloridionen aus NaCl ($M = 58,44 \text{ g/mol}$) bzw. KCl ($M = 74,55 \text{ g/mol}$) einen Niederschlag gebildet.

$u = \text{Stoffmenge NaCl} \quad (1) \quad u + v = 0,4000 \text{ mol}$

$v = \text{Stoffmenge KCl} \quad (2) \quad u \cdot 58,44 \text{ g/mol} + v \cdot 74,55 \text{ g/mol} = 25,00 \text{ g} \rightarrow$

$u = 0,2992 \text{ mol} \quad m(\text{NaCl}) = 17,48 \text{ g} \quad \text{entspricht } \mathbf{69,94\% \text{ NaCl}}$

$v = 0,1008 \text{ mol} \quad m(\text{KCl}) = 7,52 \text{ g} \quad \text{entspricht } \mathbf{30,06\% \text{ KCl.}}$

Lösung Aufgabe 1-3

a) Die intensive Gelbfärbung weist auf ein Natriumsalz hin.

Da die Lösung neutral reagiert, muss es sich um ein Salz einer starken Säure handeln, SO_2 -Lösung ist ein bekanntes Reduktionsmittel, das Anion muss deshalb ein Oxidationsmittel sein, das sich in mindestens 2 Stufen zu einem farblosen Anion reduzieren lässt.

Wegen dieser Tatsachen kommen Verbindungen des Typs NaBrO_x und NaIO_x in Frage.

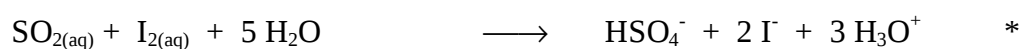
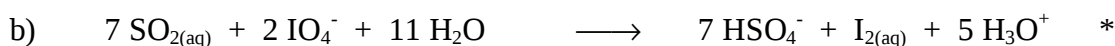
Das gebildete Halogenidion bildet mit Ag^+ einen gelben Niederschlag, damit kann es sich nur um ein Iodat handeln. Das wird durch die Angabe der Löslichkeit bestätigt: AgBr löst sich in konz. Ammoniak, AgI aber nicht.

(Lehrbücher machen unterschiedliche Angaben über die Löslichkeit von AgI in Thiosulfatlösung. Es lässt sich experimentell leicht nachprüfen, dass sich AgI in konz. Natriumthiosulfatlösung auflöst.)

Damit kommen nur die beiden Salze a) **NaIO_3** und b) **NaIO_4** in Frage.

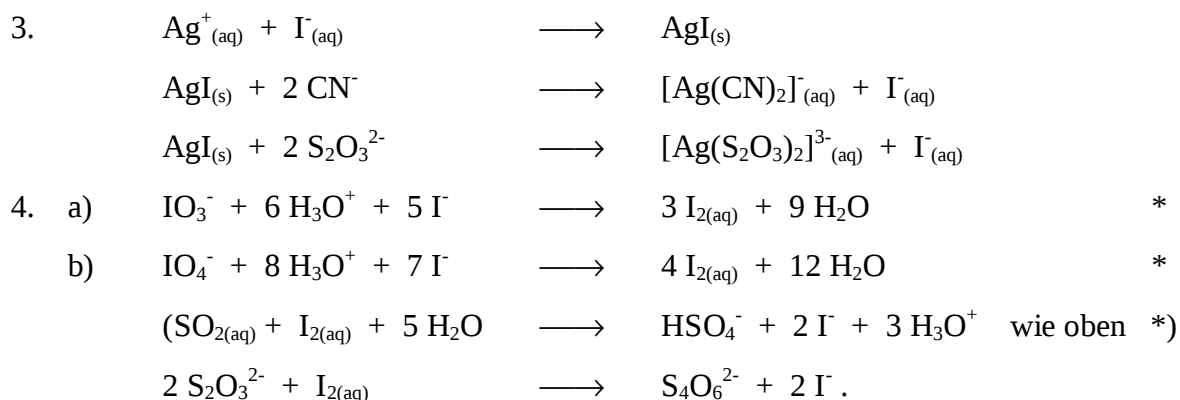
(Es käme hier auch z.B. ein Natriumsalz der Orthoperiodsäure in Frage, die später angegebenen Titrationswerte führen aber nur zu NaIO_4 .)

Reaktionen:



* entsprechend kann auch HSO_3^- anstelle SO_2 und H^+ anstelle H_3O^+ stehen, die Zahlen ändern sich dann.

Lösungen 1.Runde



b) 1 mol NaIO_3 liefert 3 mol I_2 . 3 mol I_2 verbrauchen 6 mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Für 1 mol NaIO_3 braucht man also 6 mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

0,1000 g NaIO_3 ($M = 197,89 \text{ g/mol}$) entsprechen $5,053 \cdot 10^{-4} \text{ mol NaIO}_3$,

dafür braucht man $6 \cdot 5,053 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 3,032 \cdot 10^{-3} \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

1 mol NaIO_4 liefert 4 mol I_2 . 4 mol I_2 verbrauchen 8 mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Für 1 mol NaIO_4 braucht man also 8 mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

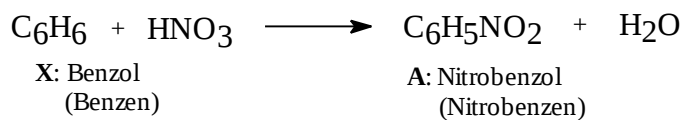
0,1000 g NaIO_4 ($M = 213,89 \text{ g/mol}$) entsprechen $4,675 \cdot 10^{-4} \text{ mol NaIO}_4$,

dafür braucht man $8 \cdot 4,675 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 3,740 \cdot 10^{-3} \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

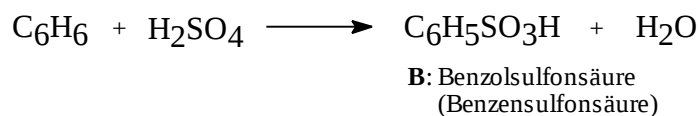
Für die Titration wurden $n = 0,1000 \text{ mol/L} \cdot 37,40 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 3,740 \cdot 10^{-3} \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht, also handelt es sich um **NaIO_4** .

Lösung Aufgabe 1-4

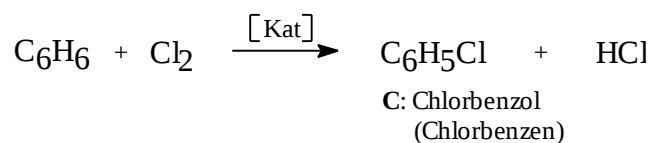
a) Reaktion 1:



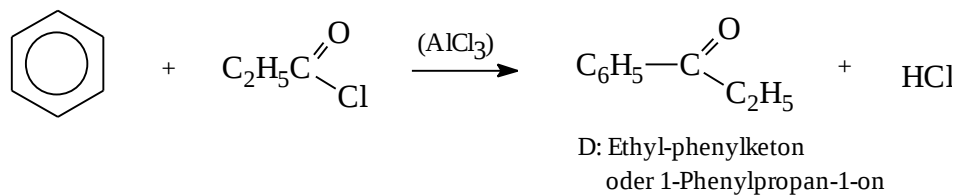
Reaktion 2:



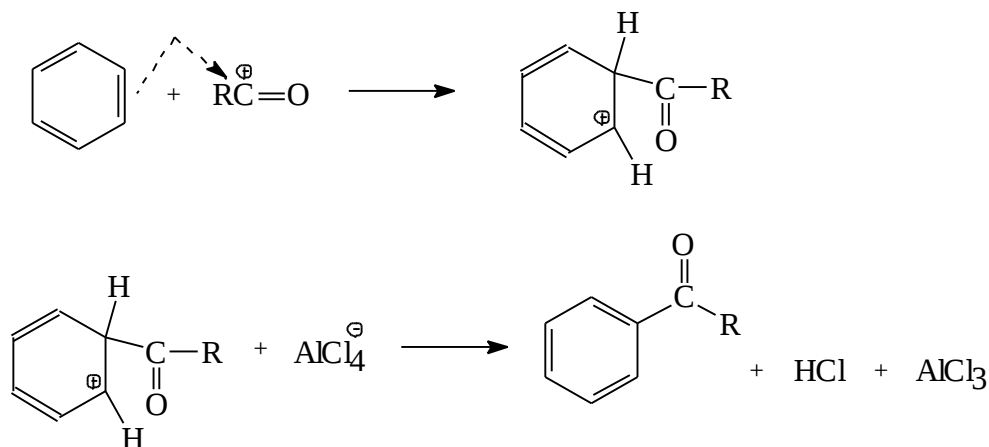
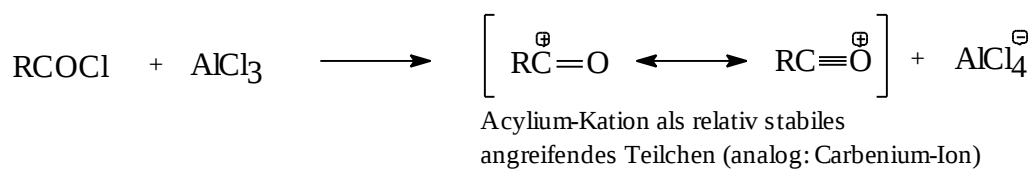
Reaktion 3:



Reaktion 4:



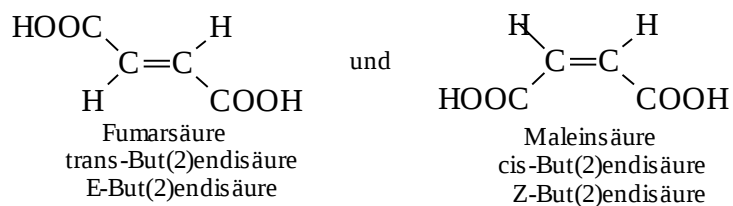
b) Elektrophile Substitution mit nachfolgenden Schritten:



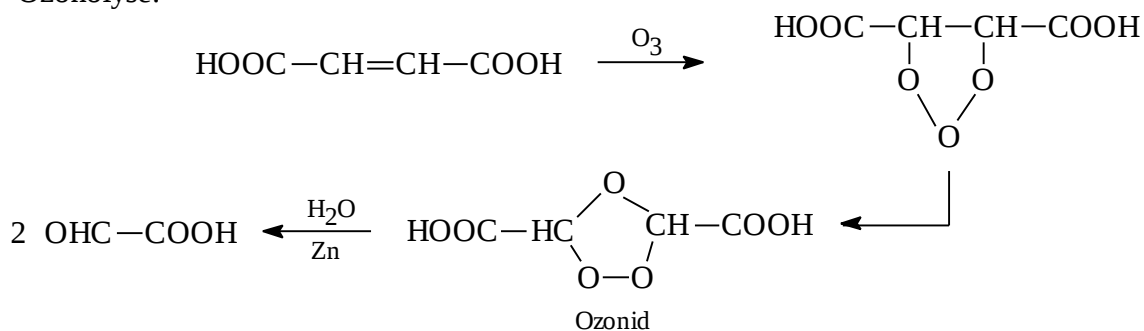
AlCl_3 : Kein Katalysator, sondern Zusatz in stöchiometrischen Mengen zur Komplexi- erung entstehender Produkte.

Lösung Aufgabe 1-5

a) A:

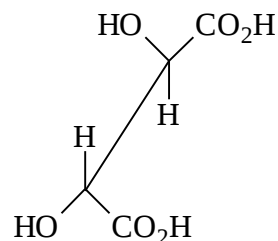
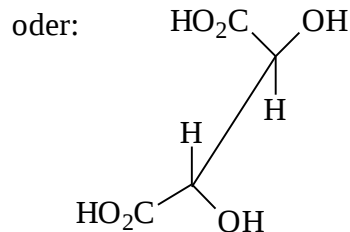
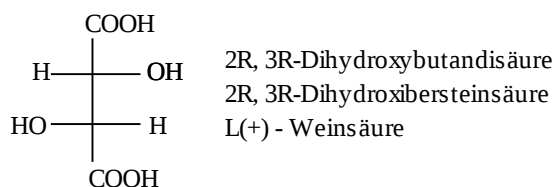
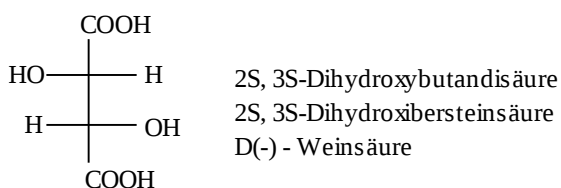


b) Ozonolyse:



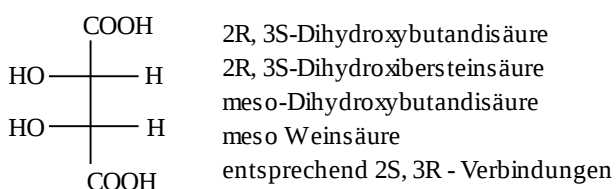
c) Verbindung X bzw. Y:

Fischer-Projektion:

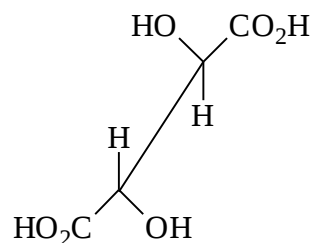


Verbindung Z:

Fischer-Projektion:



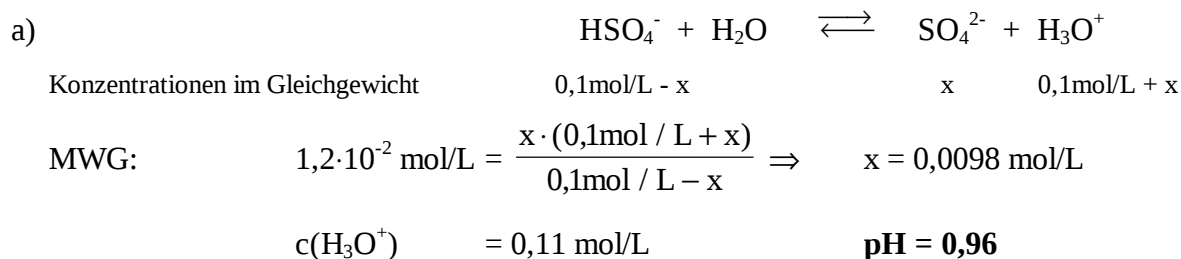
oder:



Lösungen 1.Runde

Die Lösungen der zweiten Runde

Lösung Aufgabe 2-1



b) $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$ ist als Puffersystem nicht brauchbar. Die den pH-Wert bestimmenden Ionen sind SO_4^{2-} und HSO_4^- , da H_2SO_4 vollständig protolysiert.

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{s2}} + \lg \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{HSO}_4^-)} \quad 2,80 = 1,92 + \lg \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{HSO}_4^-)}$$

$$c(\text{HSO}_4^-) = 0,132 \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) \quad (1)$$

$$\text{au\ss} \text{erdem ist } c(\text{HSO}_4^-) + c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,2 \text{ mol/L} \quad (2)$$

aus (1) und (2) folgt für die Konzentrationen in der Lösung

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,177 \text{ mol/L} \quad \text{und} \quad c(\text{HSO}_4^-) = 0,0233 \text{ mol/L}$$

$$\text{Ladungsneutralität: } c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{HSO}_4^-) + 2 \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$$

$$10^{-2,8} \text{ mol/L} + c(\text{Na}^+) = (0,0233 + 2 \cdot 0,177) \text{ mol/L} + 10^{-11,2} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Na}^+) = 0,375 \text{ mol/L},$$

$$\text{d.h. in 2 L Pufferlösung } 0,375 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4, \quad \text{das entspricht } 53,30 \text{ g Na}_2\text{SO}_4.$$

$$\text{und } (0,400 - 0,375) \text{ mol H}_2\text{SO}_4, \quad \text{das entspricht } 2,44 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

c) $\text{SrSO}_{4(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$. $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ wird mit H_3O^+ weiterreagieren und ein Gleichgewicht bilden:

$$\frac{10^{-2,5} \cdot c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{HSO}_4^-)} = 1,20 \cdot 10^{-2} \Rightarrow c(\text{HSO}_4^-) = 0,264 \cdot c(\text{SO}_4^{2-}).$$

$$\text{Es ist } c(\text{Sr}^{2+}) = c(\text{HSO}_4^-) + c(\text{SO}_4^{2-}) = 1,264 \cdot c(\text{SO}_4^{2-}),$$

$$\text{au\ss} \text{erdem } c(\text{Sr}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = K_L,$$

$$1,264 \cdot c(\text{SO}_4^{2-})^2 = 3,9 \cdot 10^{-7} (\text{mol/L})^2$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 5,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Sr}^{2+}) = 7,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{Löslichkeit von SrSO}_4 = 7,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot 183,68 \text{ g/mol} = \mathbf{0,129 \text{ g/L.}}$$

d) $c(\text{Sr}^{2+})$ und $c(\text{SO}_4^{2-})$ bleiben unverändert.

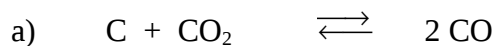
$$\text{Für das sich lösende SrSO}_4 \text{ gilt} \quad n(\text{SrSO}_{4(\text{s})})/\text{L} = c(\text{Sr}^{2+}) + c(\text{SrSO}_{4(\text{aq})})$$

$$\begin{aligned} c(\text{SrSO}_{4(\text{aq})}) &= K_1 \cdot c(\text{Sr}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) \\ &= 1,6 \cdot 10^2 \cdot 5,56 \cdot 10^{-4} \cdot 7,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \\ &= 6,24 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$n(\text{SrSO}_{4(\text{s})})/\text{L} = 7,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} + 6,24 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} = 7,64 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{Löslichkeit von SrSO}_4 = 7,64 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot 183,68 \text{ g/mol} = \mathbf{0,140 \text{ g/L.}}$$

Lösung Aufgabe 2-2



b) $K_p = \frac{p(\text{CO})^2}{p(\text{CO}_2)}$

Die Arbeitsformeln für die Berechnung der einzelnen K_p -Werte sind

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{mit} \quad \Delta H = \Delta H^\circ + \Delta T \cdot \Delta C_p,$$

$$\Delta S = \Delta S^\circ + \Delta C_p \cdot \ln(T/298,15 \text{ K})$$

$$\text{hier ist } \Delta H^\circ = 172,45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta S^\circ = 175,86 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$\Delta C_p = -8,36 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$K_{\text{th}} = e^{-\Delta G/R \cdot T} \quad K_p = K_{\text{th}} \cdot p_o^{\Delta n} \quad \text{hier ist } \Delta n = 1 \text{ und } p_o = 100 \text{ kPa.}$$

Die Ergebnisse sind in der unten stehenden Tabelle zusammen mit den Ergebnissen von c) angegeben.

c) Mit Hilfe von K_p kann $p(\text{CO})$ berechnet werden. Dem Anteil des Partialdrucks am Gesamtdruck entspricht der Anteil der Stoffmenge an der Gesamtstoffmenge und auch der Anteil des Volumens am Gesamtvolumen.

$$p_{\text{gesamt}} = p(\text{CO}) + p(\text{CO}_2) \quad K_p = \frac{p(\text{CO})^2}{p(\text{CO}_2)} \quad \text{mit } p_{\text{gesamt}} = 102,5 \text{ kPa}$$

eingesetzt ergibt sich

$$p^2(\text{CO}) + K_p \cdot p(\text{CO}) - K_p \cdot 102,5 \text{ kPa} = 0$$

$$\Rightarrow p(\text{CO}) = \dots$$

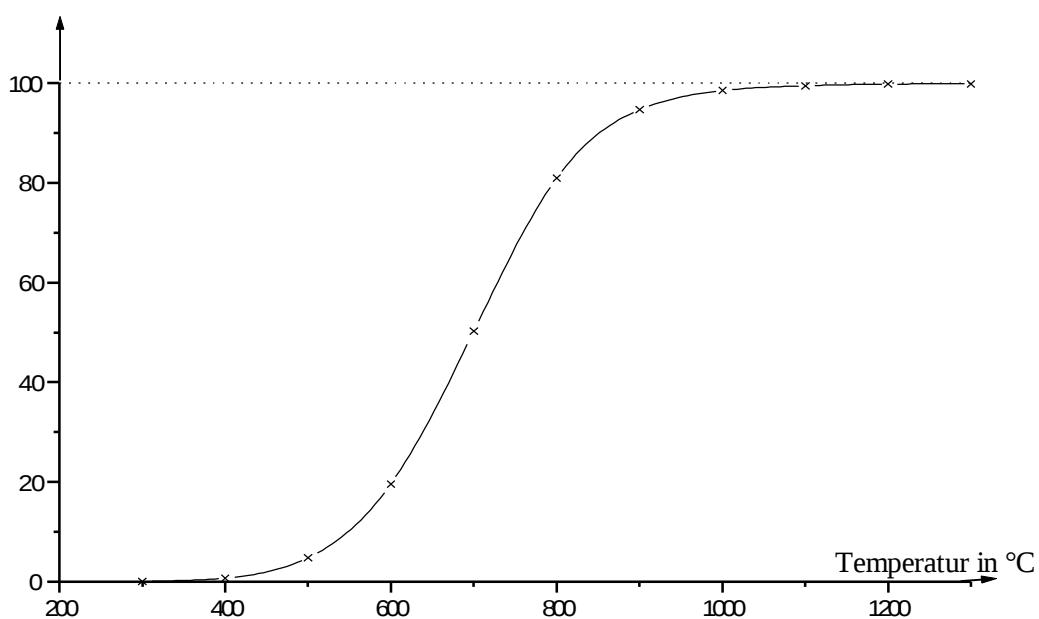
$$\text{Vol\%}(\text{CO}) = \frac{100 \cdot p(\text{CO})}{102,5 \text{ kPa}}$$

Ergebnistabelle von b) und c)

Temp. in °C	ΔH in J	ΔS in J/(K·mol)	ΔG in J/mol	K_{th}	K_p in kPa	% CO
300	170.151	170,40	72.483	$2,48 \cdot 10^{-7}$	$2,48 \cdot 10^{-5}$	0,05
400	169.315	169,05	55.513	$4,93 \cdot 10^{-5}$	$4,93 \cdot 10^{-3}$	0,69
500	168.479	167,89	38.667	$2,44 \cdot 10^{-3}$	0,244	4,76
600	167.643	166,87	21.929	0,0488	4,88	19,6
700	166.807	165,97	5.288	0,520	52,0	50,2
800	165.971	165,15	-11.268	3,54	$3,54 \cdot 10^2$	81,0
900	165.135	164,41	-27.745	17,2	$1,72 \cdot 10^3$	94,7
1000	164.299	163,73	-44.151	64,8	$6,48 \cdot 10^3$	98,5
1100	163.463	163,09	-60.492	200	$2,00 \cdot 10^4$	99,5
1200	162.627	162,50	-76.771	527	$5,27 \cdot 10^4$	99,8
1300	161.791	161,96	-92.994	$1,22 \cdot 10^3$	$1,22 \cdot 10^5$	99,9

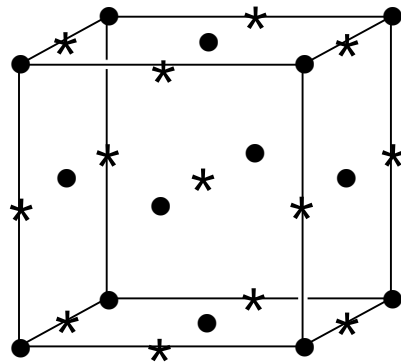
Volumen% CO

Boudouard-Gleichgewicht



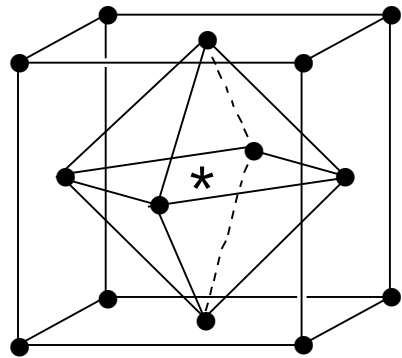


e) und f)



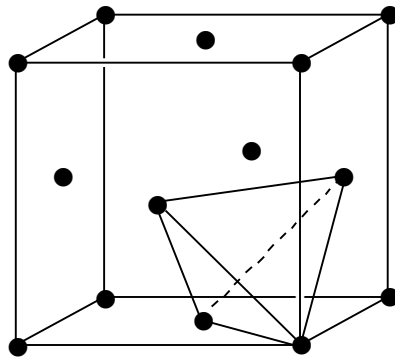
● Sauerstoffionen

* Eisen(II)-ionen



1 Oktaederlücke

(zur besseren Übersicht wurden hier die Eisenionen auf den Kanten weggelassen)



8 Tetraederlücken

g) Für die K_{α} -Linie gilt das Moseleysche Gesetz $\frac{1}{\lambda} = R_{\text{Ryd}} \cdot (Z - 1)^2 \cdot (1 - \frac{1}{4})$

mit λ : Wellenlänge, Z : Kernladungszahl, R_{Ryd} : Rydbergkonstante = $1,09737 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

Mit $Z = 42$ für Molybdän ergibt sich $\lambda = 7,228 \cdot 10^{-9} \text{ cm} = 72,28 \text{ pm}$

h) In einer Elementarzelle befinden sich 3 Ebenen: die linke und die rechte Außenfläche sowie eine parallel dazu genau durch die Mitte.

$\Rightarrow$ Kantenlänge a des Kristalls = $2 \cdot \text{Ebenenabstand } d$

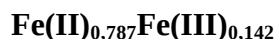
$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta$ (Braggsches Gesetz) ergibt $d = 214 \text{ pm}$, **$a = 429 \text{ pm}$**

i) Es liegen 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle vor

$$\rho = \frac{m(\text{Zelle})}{V(\text{Zelle})} = \frac{4 \cdot M}{N_A \cdot a^3} \quad 5,71 = \frac{4 \cdot (55,85 \cdot x + 16,00)}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot (429 \cdot 10^{-10})^3} \quad x = 0,929$$

k) $u + v = 0,929$ (Stoffmengenbilanz)

$2 \cdot u + 3 \cdot v = 2$ (Ladungsbilanz) $\Rightarrow u = 0,787$ und $v = 0,142$



Lösung Aufgabe 2-3

a) Man kann annehmen, dass das Element bei 2770 K elementar vorliegt. Aus $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ und $n = m/M$ ergibt sich $M = 0,919 \cdot 8,314 \cdot 2770 / (1,013 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-3}) \text{ g/mol} = 208,93 \text{ g/mol}$.

X = Bismut (Bi), Elektronenkonfiguration: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} f^{14} 5s^2 p^6 d^{10} 6s^2 p^3$.

b) 1560°C entspricht $1833\text{K} : M = 468,02 \text{ g mol}^{-1} = 2,24 \cdot M(\text{Bi})$

$2280\text{K} : M = 209,96 \text{ g mol}^{-1} = 1,00 \cdot M(\text{Bi})$

$2770\text{K} : M = 208,93 \text{ g mol}^{-1} = 1,00 \cdot M(\text{Bi})$

Bei 2280K und 2770K liegen Bi-Atome vor, bei 1833K ein Gemisch aus Bi_2 - und Bi_4 -Molekülen.

Aus der Dampfdichte berechnet man die Anzahl der Bi-Atome/ dm^3 , die als Bi_2 - oder Bi_4 -Moleküle vorliegen. Aus dem Gesamtdruck lässt sich dann die Anzahl der Bi_2 - und Bi_4 -Moleküle im Gleichgewicht berechnen. Mit der Verwendung der Gasgleichung lassen sich dann K_p und K_x berechnen. Bei der folgenden Rechnung entspricht der Index 1 den Bi_2 -, der Index 2 den Bi_4 -Molekülen:

$V = 1 \text{ L}$ Gas wiegt bei 1833K 3,111g.

$$\Rightarrow n_{\text{Bi-Atome}} = m/M_{\text{Bi}} = 14,89 \cdot 10^{-3} \text{ mol},$$

$$2n_1 + 4n_2 = 14,89 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (1)$$

$$101,3 \text{ kPa} = p_1 + p_2,$$

$$101,3 \text{ kPa} = n_1 \cdot 10^3 \cdot RT + n_2 \cdot 10^3 \cdot RT$$

$$\Rightarrow n_1 + n_2 = 101,3 \text{ Pa} / (RT) \quad (2)$$

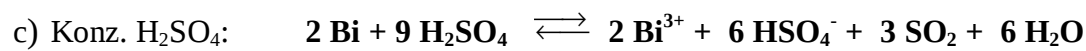
(1) und (2) $\Rightarrow n_1 = 5,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$n_2 = 7,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

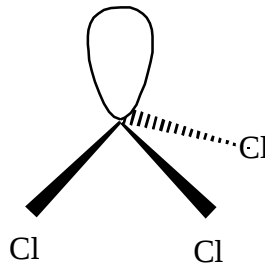
Für $\text{Bi}_4 \rightleftharpoons 2 \text{Bi}_2$ gilt dann $K_p = \frac{p_1^2}{p_2} = \frac{n_1^2}{n_2} \cdot \frac{RT}{V}$ **$K_p = 653,5 \text{ kPa}$**

$K_x = \frac{x_1^2}{x_2} = \frac{n_1^2}{n_2} \cdot \frac{1}{n_1 + n_2}$ **$K_x = 6,45$**

(Bei anderer Schreibweise des Gleichgewichts ergeben sich die reziproken Werte.)

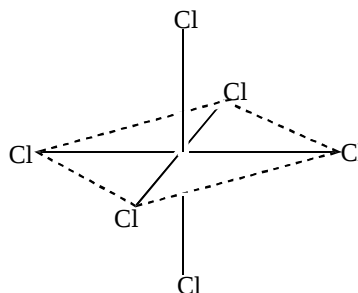


Bei konz. Salpetersäure erfolgt Passivierung durch Bildung einer Oxidschicht.

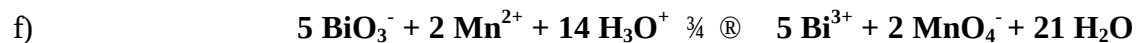
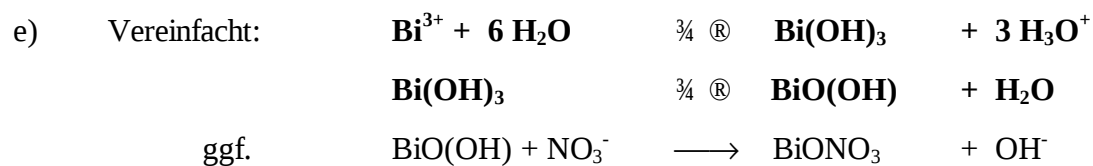


trigonale Pyramide

Winkel Cl-Bi-Cl $\sim 100^\circ$



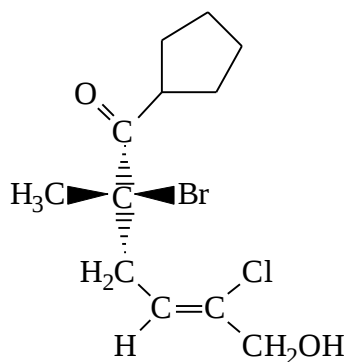
Oktaeder



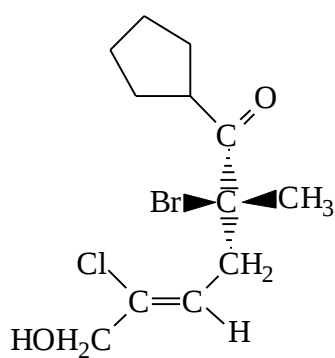
g) Aus Bi_2O_3 durch das Reduktionsverfahren mit Kohlenstoff,
 aus Bi_2S_3 durch Oxidation mit Sauerstoff und anschließen der Reduktion mit Kohlenstoff oder
 Eisen (Röstreduktionsverfahren).

Lösung Aufgabe 2-4

1. und 2.

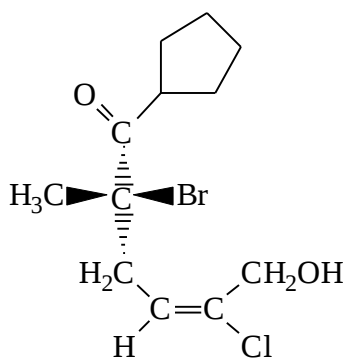


Verbindung A
Bezeichnung: R und Z

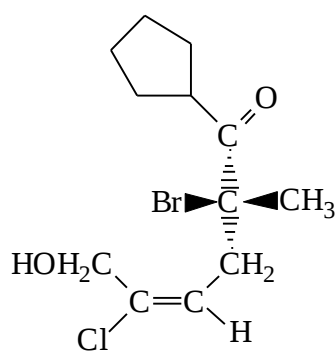


enantiomere Verbindung zu A
Bezeichnung: S und Z

Diastereomere Strukturen zu A:



Bezeichnung: R und E

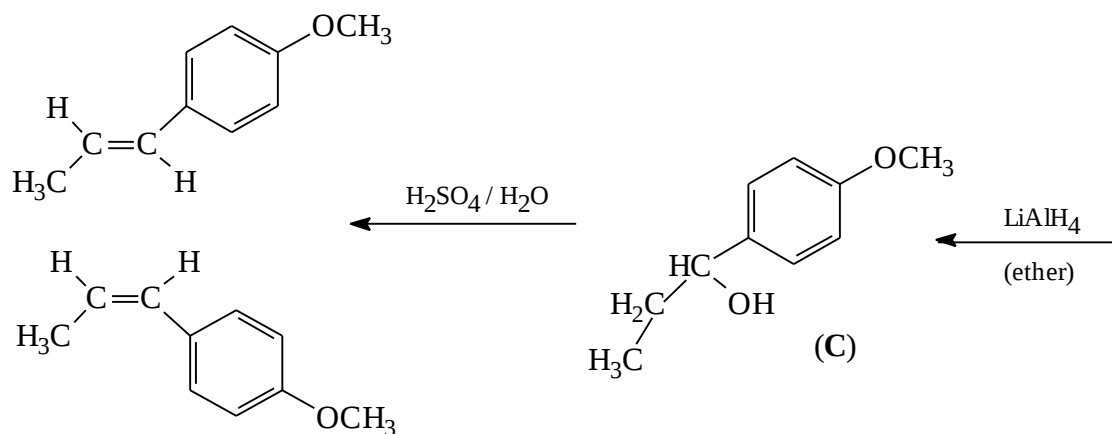
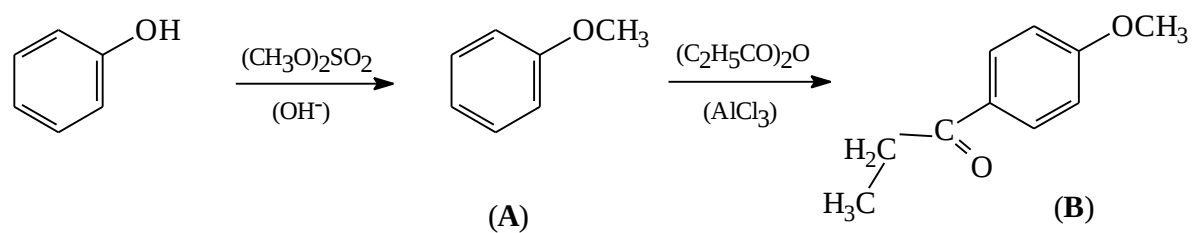


Bezeichnung: S und E

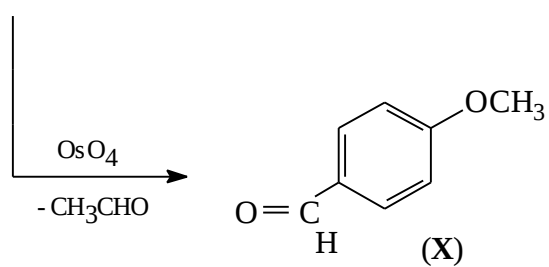
Lösung Aufgabe 2-5

1. Summenformel: $(C_4H_4O)_n$ mit $n > 1$

2.



(D1 und D2)



Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 1

Lösung Aufgabe 3-1

- a) C,F b) D c) C d) B e) A, B f) A
g) D h) B, E i) D

Lösung Aufgabe 3-2

- a)
- $$2 \text{Mg(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow 2 \text{MgO(s)}$$
- $$\text{MgO(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)} \longrightarrow \text{MgSO}_4\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$
- $$\text{MgSO}_4\text{(aq)} + 2 \text{NaOH(aq)} \longrightarrow \text{Mg(OH)}_2\text{(s)} + \text{Na}_2\text{SO}_4$$
- $$\text{Mg(OH)}_2\text{(s)} + 2 \text{HCl(aq)} \longrightarrow \text{MgCl}_2\text{(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$$
- $$\text{MgCl}_2\text{(aq)} + \text{Na}_2\text{CO}_3\text{(aq)} \longrightarrow \text{MgCO}_3\text{(s)} + 2 \text{NaCl(aq)}$$
- $$\text{MgCO}_3\text{(s)} \xrightarrow{\Delta H} \text{MgO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}.$$
- b)
- $$\text{pH} = 1,2 \rightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,063 \text{ mol/L}$$
- $$n(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,063 \text{ mol/L} \cdot 1000 \text{ L/m}^3 \cdot 90000 \text{ m}^3 \quad n(\text{H}_3\text{O}^+) = 5,68 \cdot 10^6 \text{ mol}$$
- $$n(\text{CaCO}_3) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{H}_3\text{O}^+) \quad n(\text{CaCO}_3) = 2,84 \cdot 10^6 \text{ mol}$$
- $$m(\text{CaCO}_3) = n(\text{CaCO}_3) \cdot M(\text{CaCO}_3)$$
- $$m(\text{CaCO}_3) = 2,84 \cdot 10^6 \cdot 100,09 \text{ g} \quad m(\text{CaCO}_3) = 284 \text{ t}$$
- $$n(\text{CO}_2) = n(\text{CaCO}_3)$$
- $$V(\text{CO}_2) = \frac{2,84 \cdot 10^6 \cdot 8,314 \cdot 298}{1,013 \cdot 10^5} \quad V(\text{CO}_2) = 69443 \text{ m}^3$$
- (es wurde erst am Schluss gerundet)

Lösung Aufgabe 3-3

- a) $(\text{COOH})_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CO}$
- b) $5 (\text{COOH})_2 + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 10 \text{CO}_2 + 2 \text{Mn}^{2+} + 14 \text{H}_2\text{O}$
(auch mit H^+ statt H_3O^+ richtig)
- c) Die Lösung färbt sich rosa.

d) Nach b) ist am Äquivalenzpunkt $5 \cdot n(\text{Permanganat}) = 2 \cdot n(\text{Oxalsäure})$

$$\text{mit } n(\text{Permanganat}) = c(\text{Permanganat}) \cdot V(\text{Permanganatlösung})$$

$$\text{und } n(\text{Oxalsäure}) = c(\text{Oxalsäure}) \cdot V(\text{Oxalsäurelösung})$$

Setzt man die gegebenen Werte in die letzte Gleichung ein, erhält man

$$c(\text{Oxalsäure}) = [5/2 \cdot c(\text{Permanganat}) \cdot V(\text{Permanganatlösung})] / 10 \text{ mL}$$

t in Stunden	0	5	10	15	20
c(Oxalsäure) in mol/L	$1,16 \cdot 10^{-1}$	$0,885 \cdot 10^{-1}$	$0,685 \cdot 10^{-1}$	$0,525 \cdot 10^{-1}$	$0,405 \cdot 10^{-1}$

e) Für eine Reaktion 1. Ordnung gilt $c = c_0 \cdot e^{-k \cdot t}$ bzw. $k = 1/t \cdot \ln(c_0/c)$.

Errechnet sich für alle Messungen der gleiche Wert für k, kann man von einer Reaktion 1. Ordnung ausgehen.

$$k_5 = 0,054 \text{ h}^{-1} \quad k_{10} = k_{15} = k_{20} = 0,053 \text{ h}^{-1}.$$

Es handelt sich um eine Reaktion 1. Ordnung mit $k = 0,053 \text{ h}^{-1}$.

Lösung Aufgabe 3-4

$$\text{a) } K_a = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{X}^-)}{c(\text{HX})} \rightarrow \lg K_a = \lg c(\text{H}_3\text{O}^+) + \lg c(\text{X}^-) - \lg c(\text{HX}).$$

Das Gleichgewicht ist bei jedem pH-Wert erfüllt. Liest man die Werte aus dem Diagramm ab, ergibt sich eingesetzt immer $\lg K_a = -5 \rightarrow K_a = 1 \cdot 10^{-5}$.

$$\text{b) } c(\text{HX}) \cdot K_a = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{X}^-) \quad \text{und} \quad c(\text{HX}) + c(\text{X}^-) = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$\rightarrow c(\text{HX}) \cdot K_a = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot (0,1 \text{ mol/L} - c(\text{HX}))$$

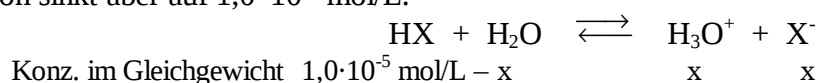
$$c(\text{HX}) = [c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot 0,1 \text{ mol/L}] / [K_a + c(\text{H}_3\text{O}^+)]$$

$$\text{analog} \quad c(\text{X}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) = K_a \cdot (0,1 \text{ mol/L} - c(\text{X}^-))$$

$$c(\text{X}^-) = [K_a \cdot 0,1 \text{ mol/L}] / [K_a + c(\text{H}_3\text{O}^+)]$$

$$\text{c) Es gilt immer, auch bei pH} = 12,5 \quad c(\text{HX}) + c(\text{X}^-) = 0,1 \text{ mol/L}$$

d) Verdünnt man die Ausgangslösung auf das 10^4 -fache bleibt K_a natürlich gleich, die Säurekonzentration sinkt aber auf $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.



$$\begin{aligned} \text{eingesetzt in das MWG ergibt sich} \quad & 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} = x^2 / (1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} - x) \\ & \rightarrow x = 6,2 \cdot 10^{-6}, \quad \text{pH} = 5,2 \\ c(\text{HX}) = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} - x & \rightarrow c(\text{HX}) = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Lösung Aufgabe 3-5

a) Annahme der vollständigen Protolyse: $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,0 \cdot 10^{-3} \rightarrow \text{pH} = 3,00$



$$c_0 \text{ in mol/L} \quad \begin{array}{ccc} 0,0005 & & 0,0005 \quad 0 \end{array}$$

$$c_{\text{Gleichgewicht}} \quad \begin{array}{ccc} 0,0005-x & & 0,0005+x \quad x \end{array}$$

Eingesetzt in die Gleichung für $K_{a2} : 10^{-1,92} = \frac{x \cdot (0,0005 + x)}{(0,0005 - x)}$ ergibt sich

$$x^2 + x \cdot (5 \cdot 10^{-4} + 10^{-1,92}) - 5 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-1,92} = 0$$

$$x = 4,63 \cdot 10^{-4} \rightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+) = 9,63 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.} \quad \text{pH} = 3,02$$

Fehler: $\frac{10 \cdot 10^{-4} - 9,63 \cdot 10^{-4}}{9,63 \cdot 10^{-4}} \cdot 100\% = 3,9\% \text{ Abweichung vom tatsächlichen Wert der Wasserstoffionenkonzentration.}$

b) Annahme der vollständigen Protolyse: $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,0 \cdot 10^{-1} \rightarrow \text{pH} = 1,00$

Für $c_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ ergibt sich bei analoger Rechnung für den 2. Protolyseschritt

$$x^2 + x \cdot (5 \cdot 10^{-2} + 10^{-1,92}) - 5 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-1,92} = 0$$

$$x = 8,52 \cdot 10^{-3} \rightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,059 \text{ mol/L.} \quad \text{pH} = 1,23$$

Fehler: $\frac{10^{-1} - 0,059}{0,059} \cdot 100\% = 70,9\% \text{ Abweichung vom tatsächlichen Wert der Wasserstoffionenkonzentration.}$

(Hier wurde immer erst am Schluss gerundet, anderenfalls ergeben sich leicht abweichende Werte)

c) $\text{Na}^+, \text{PO}_4^{3-}, \text{HPO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-$.

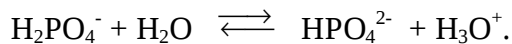
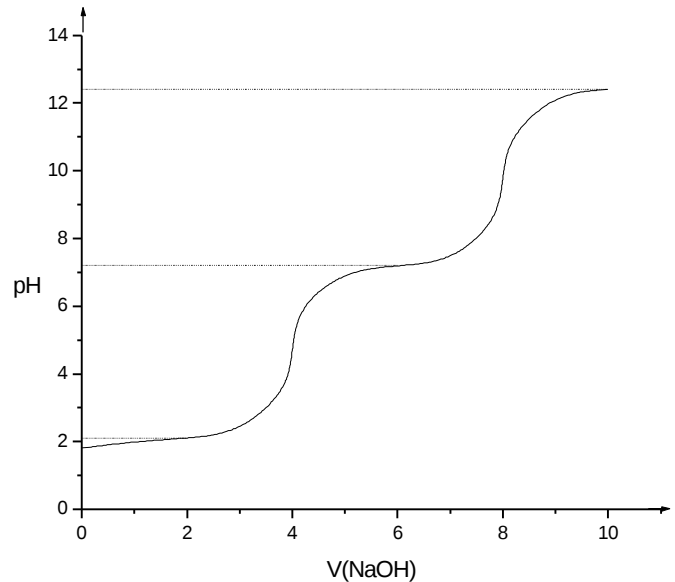
d) Als Lösungshilfe kann die schematische Titrationskurve von Phosphorsäure mit gepunkteten Linien an den Halbäquivalenzpunkten ($\text{pH} = \text{pKs}$) dienen.

Aus der Zeichnung sieht man, dass bei pH = 6,4 von den Phosphatspezies hauptsächlich H_2PO_4^- vorliegt, danach HPO_4^{2-} und kaum PO_4^{3-} .

Damit liegen in der Reihenfolge der Konzentrationen vor

Na^+ , Cl^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , H_3O^+ , OH^- , PO_4^{3-} .

e) Berechnung der Konzentrationen der Phosphatspezies. Dabei wird angenommen, dass $c(\text{PO}_4^{3-})$ sehr klein gegenüber $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ und $c(\text{HPO}_4^{2-})$ ist.



Eingesetzt in das MWG ergibt sich:

$$10^{-7,2} = \frac{c(\text{HPO}_4^{2-}) \cdot 10^{-6,4}}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} \quad \text{Dazu gilt}$$

$$c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + c(\text{HPO}_4^{2-}) = 0,05 \text{ mol/L}$$

$$\rightarrow 10^{-0,8} = \frac{0,05 \text{ mol/L} - c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$$

$$\rightarrow c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0,043 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{HPO}_4^{2-}) = 0,007 \text{ mol/L}$$

$$10^{-12,4} = \frac{c(\text{PO}_4^{3-}) \cdot 10^{-6,4}}{0,007 \text{ mol/L}}$$

$$\rightarrow c(\text{PO}_4^{3-}) = 7 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Na}^+) = 3 \cdot 0,050 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Na}^+) = 0,150 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Cl}^-) = 2 \cdot c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + c(\text{HPO}_4^{2-})$$

$$c(\text{Cl}^-) = 0,093 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-6,4} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{OH}^-) = 10^{-(14-6,4)}$$

$$c(\text{OH}^-) = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

(bei einer Rechnung ohne Abschätzung ergeben sich die gleichen Werte)

Lösung Aufgabe 3-6

- a) $n(\text{Fe}) = 2 \cdot m(\text{Fe}_2\text{O}_3) / M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ $n(\text{Fe}) = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $n(\text{S}) = m(\text{BaSO}_4) / M(\text{BaSO}_4)$ $n(\text{S}) = 4,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $n(\text{Fe}) / n(\text{S}) = 1 / 1,90$ $\rightarrow$ **$\text{FeS}_{1,9}$** .
- b) $2 \text{FeS}_2 + 15 \text{Br}_2 + 38 \text{KOH} \longrightarrow 2 \text{Fe}(\text{OH})_3 + 30 \text{KBr} + 4 \text{K}_2\text{SO}_4 + 16 \text{H}_2\text{O}$ (1)
 $2 \text{FeS} + 9 \text{Br}_2 + 22 \text{KOH} \longrightarrow 2 \text{Fe}(\text{OH})_3 + 18 \text{KBr} + 2 \text{K}_2\text{SO}_4 + 8 \text{H}_2\text{O}$ (2)
- c) Aus der Formel $\text{FeS}_{1,9}$ folgt, dass formal 90% FeS_2 und 10% FeS vorliegen.
 Nach Gleichung (1) werden für 1 mol FeS_2 15/2 mol Br_2 ,
 nach Gleichung (2) werden für 1 mol FeS 9/2 mol Br_2 benötigt.
 $m_1(\text{Br}_2) = 7,5 \cdot 90/100 \cdot n(\text{Fe}) \cdot M(\text{Br}_2) = 7,5 \cdot 0,9 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 159,8 \text{ g} = 2,70 \text{ g}$
 $m_2(\text{Br}_2) = 4,5 \cdot 10/100 \cdot n(\text{Fe}) \cdot M(\text{Br}_2) = 4,5 \cdot 0,1 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 159,8 \text{ g} = 0,18 \text{ g}$.
 $m(\text{Br}_2) = m_1(\text{Br}_2) + m_2(\text{Br}_2) = \mathbf{2,88 \text{ g Brom}}$

Lösung Aufgabe 3-7

- a) Es ist $K = \frac{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{NH}_3)^2}{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}$ $= 1,7 \cdot 10^{-7} (\text{mol/L})^2$.
- Da $c(\text{Ag}^+)$ durch die Komplexbildung sehr viel kleiner als $c(\text{Cl}^-)$ ist, ist $c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) \approx c(\text{Cl}^-)$ und $c(\text{NH}_3) = 1 \text{ mol/L} - 2 \cdot c(\text{Cl}^-)$.
 Außerdem ist $c(\text{Ag}^+) = K_L(\text{AgCl})/c(\text{Cl}^-)$.
 Damit ergibt sich für die obenstehende Gleichung:

$$\frac{[(1,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{L}^2) / c(\text{Cl}^-)] \cdot [1 \text{ mol/L} - 2 \cdot c(\text{Cl}^-)]^2}{c(\text{Cl}^-)} = 1,7 \cdot 10^{-7} (\text{mol/L})^2$$
- $c(\text{Cl}^-) = 0,0306 \text{ mol/L}$.
 Damit lösen sich 0,0306 mol AgCl in 1L dieser Ammoniaklösung,
 das sind $0,0306 \text{ mol} \cdot 143,32 \text{ g/mol} = \mathbf{4,38 \text{ g AgCl}}$.
- b) Es ist $c(\text{Br}^-) = (0,33 \text{ g/L}) / (187,77 \text{ g/mol}) = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ und $c(\text{Ag}^+) = K_L(\text{AgBr})/c(\text{Br}^-)$.
 Damit ergibt sich für die obenstehende Gleichung:

$$\frac{[(K_L(\text{AgBr}) / c(\text{Br}^-)) \cdot [1 \text{ mol/L} - 2 \cdot c(\text{Br}^-)]]^2}{c(\text{Br}^-)} = 1,7 \cdot 10^{-7} (\text{mol/L})^2$$

$$\frac{[(K_L(\text{AgBr}) / 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}) \cdot [1 \text{ mol/L} - 2 \cdot 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}]]^2}{1,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}} = 1,7 \cdot 10^{-7} (\text{mol/L})^2$$

$$K_L(\text{AgBr}) = 5,27 \cdot 10^{-13} (\text{mol/L})^2.$$

Lösung Aufgabe 3-8

a) Die Dichte der Substanz beträgt $\rho = 1,1607 \text{ g/dm}^3$. Es muß sich also um ein Gas handeln.

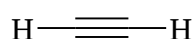
Da ein Mol eines Gases bei Normalbedingungen $22,4 \text{ dm}^3$ Volumen ein-nimmt, beträgt die Molmasse der Substanz $22,4 \cdot 1,1607 = 26 \text{ g/mol}$.

Aus den Massenprozentangaben kann das Atomverhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff berechnet werden:

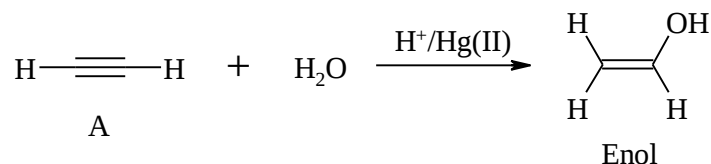
$$n = \frac{m}{M} \quad n(\text{H}) = \frac{m(\text{H})}{M(\text{H})} = \frac{M(\text{ges.}) \cdot \%(\text{H})}{M(\text{H})} = \frac{26 \cdot 0,077}{1} = \frac{2}{1} = 2$$

$$n(\text{C}) = \frac{m(\text{C})}{M(\text{C})} = \frac{M(\text{ges.}) \cdot \%(\text{C})}{M(\text{C})} = \frac{26 \cdot 0,923}{12} = \frac{24}{12} = 2$$

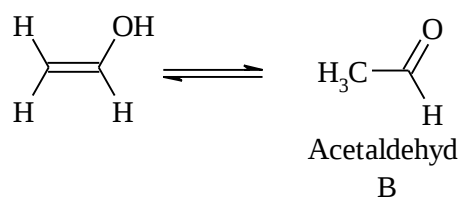
Demnach liegen Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältnis 1:1 vor. Bei der gas-förmigen Substanz handelt es sich um Ethin (Acetylen):



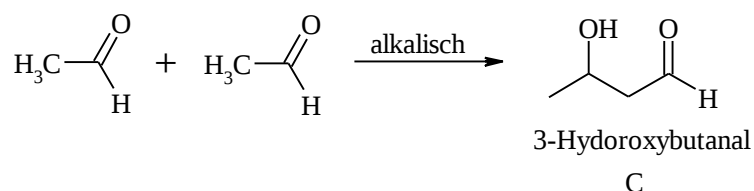
b) Die Umsetzung von Acetylen, durch Säure und Hg(II) katalysiert, führt zu einem Enol:



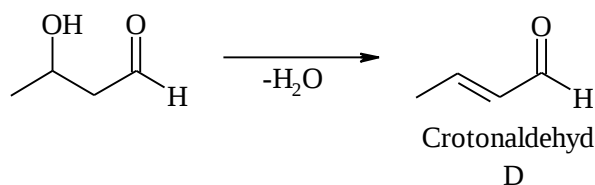
Das Enol tautomerisiert zu Acetaldehyd.



Zwei Moleküle B reagieren in einer Aldolreaktion zu dem instabilen 3-Hydroxy-butanal:

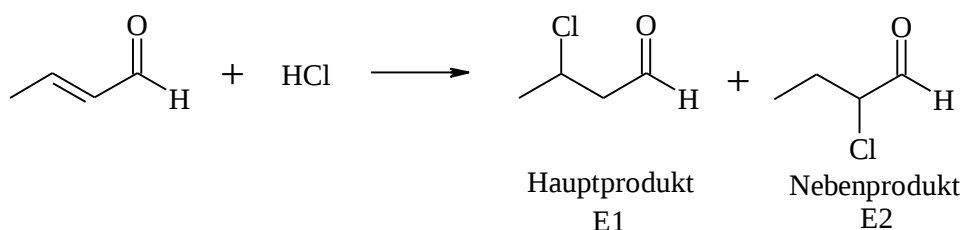


C reagiert beim Erhitzen unter Wasserverlust zu 2-Butenal (Crotonaldehyd):

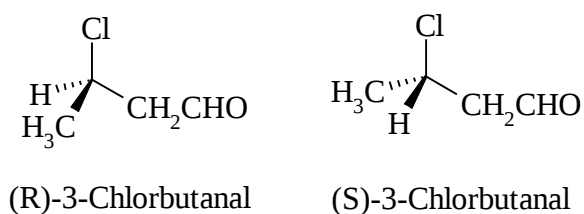


Bei der Umsetzung mit Salzsäure wird diese an die Doppelbindung des Aldehyds addiert.

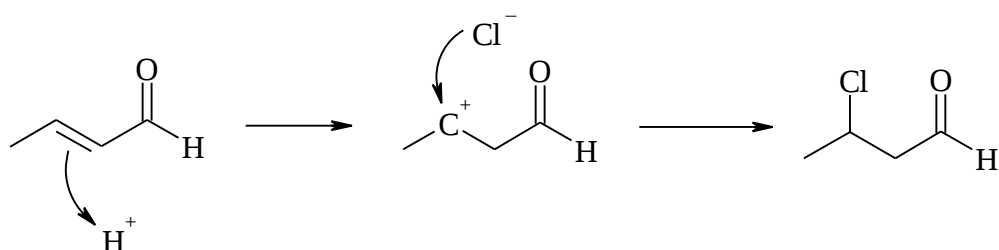
Es entstehen zwei Strukturisomere, wobei eines bevorzugt gebildet wird (Hauptprodukt):



- c) Bei der Addition von Halogenwasserstoffsäuren an Olefine bildet sich ein intermediäres Carbokation, das an dem C-Atom lokalisiert ist, wo die positive Ladung eine größere Stabilisierung durch Elektronendonatoren der Umgebung erfährt. Eine Methylgruppe stabilisiert ein Carbokation stärker als eine Aldehydgruppe:



d)

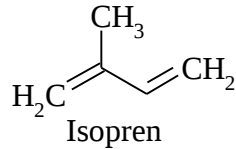


Lösung Aufgabe 3-9

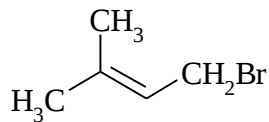
a) Die Absorptionsbanden im IR-Spektrum

entsprechen folgenden Strukturelementen: $R_2C=CH_2$ $R-\underset{H}{C}=CH_2$

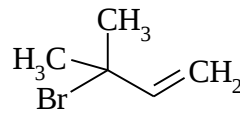
Mit der angegebenen Summenformel erhält man für die Verbindung A folgende Struktur:



b) In einer Additionsreaktion kann sich ein Molekül Bromwasserstoff an eine der Doppelbindungen addieren. Es entstehen zwei Produkte X1 und X2:

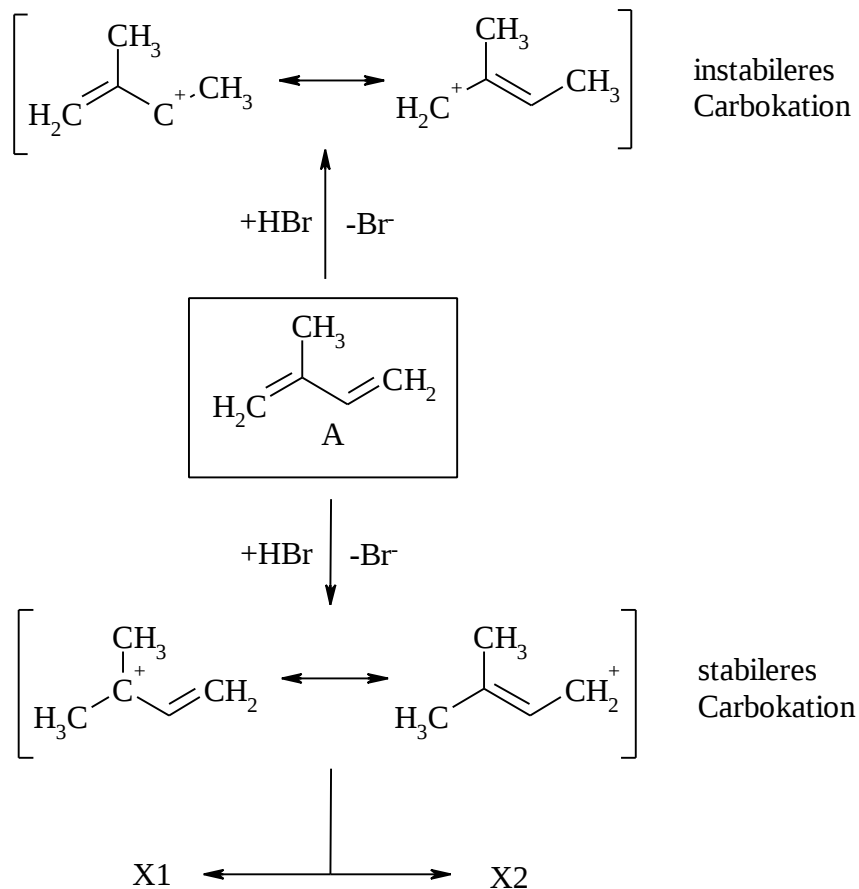


X1: 1-Brom-3-methylbuten(2)



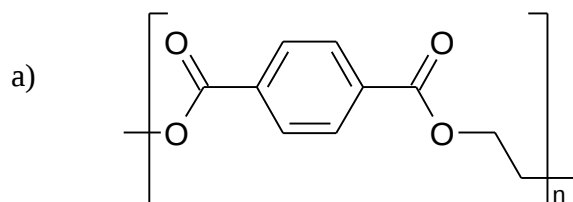
X2: 3-Brom-3-methylbuten(1)

c)

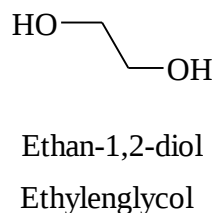
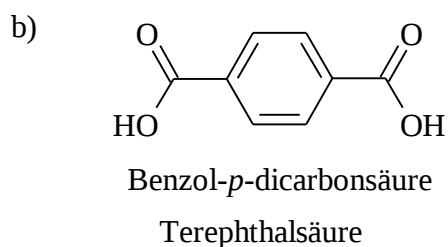


Bei der Reaktion von A mit HBr wird nach Anlagerung eines Protons an eine Doppelbindung eine kationische Zwischenstufe durchlaufen. Je nachdem an welchem Ende des Diensystems das Proton addiert wird, entstehen zwei unterschiedliche, jeweils resonanzstabilisierte Carbeniumionen. Das stabilere der beiden Carbeniumionen ist das, bei dem die positive Ladung durch möglichst viele Alkylreste stabilisiert wird. Wie die jeweils beiden beteiligten Resonanzformeln zeigen, ist dies bei dem unteren Carbeniumion der Fall. Im Gegensatz zum oberen, weniger stabilen Carbeniumion findet man hier eine Resonanzformel, bei der die positive Ladung formal an einem tertiären C-Atom sitzt. Die Protonaddition findet also ausschließlich so statt, dass das thermodynamisch stabilere, also das untere Carbeniumion gebildet wird. Dieses ist dann Ausgangspunkt für die Weiterreaktion zu den beiden bromierten Produkten (X1, X2). Dabei ist das Olefin mit der höher substituierten Doppelbindung stabiler (X1) und wird somit als Hauptprodukt gebildet.

Lösung Aufgabe 3-10

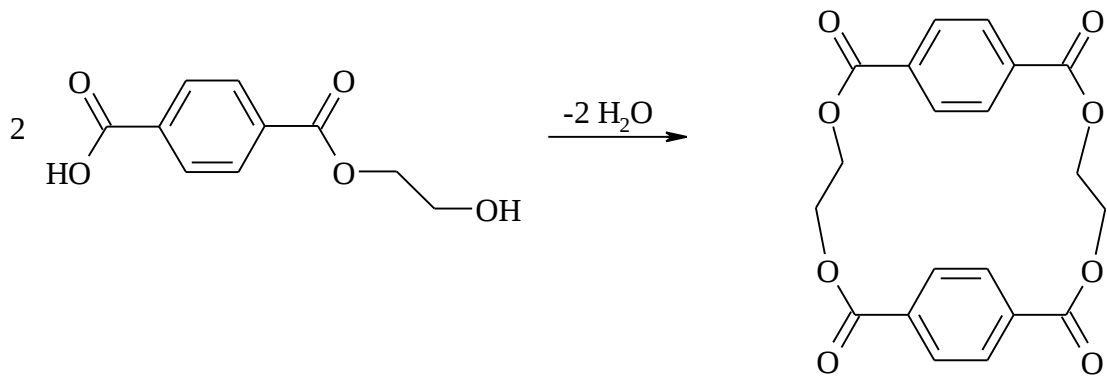


Es handelt sich bei diesem Polymer um einen Polyester.



Die Terephthalsäure bzw. ihr Dimethylester dienen als Ausgangsmaterial für synthetische Chemiefasern. Durch Polykondensation entsteht aus den Monomeren das Polyethylen-terephthalat (PETP), das aus der Schmelze unter Verstrecken in die sogenannten Polyesterfasern (z.B. Terylen, Dacron, Trevira, Grisuten, Diolen) überführt wird.

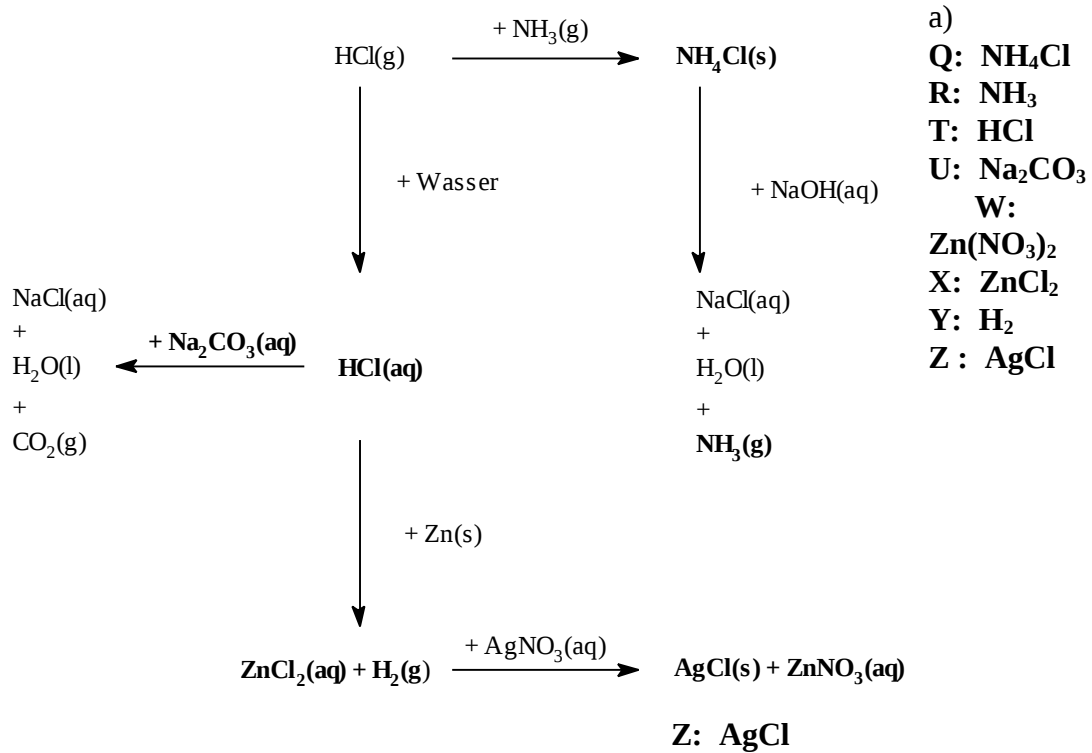
c) Eine mögliche Kettenabbruchreaktion:



Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 2

(Die Lösungen sind ausführlicher dargestellt, als es von den Schülerinnen und Schülern erwartet wird.)

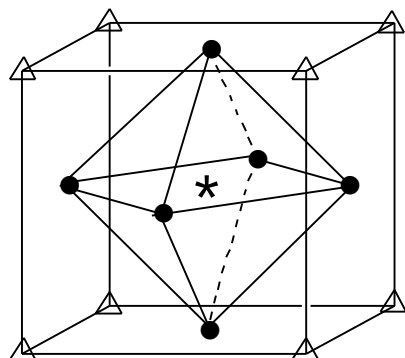
Lösung Aufgabe 3-11



- b) Geruch, Färbung eines Indikators
- c) Verbrennung, im Gemisch mit Luft Knallgasprobe.

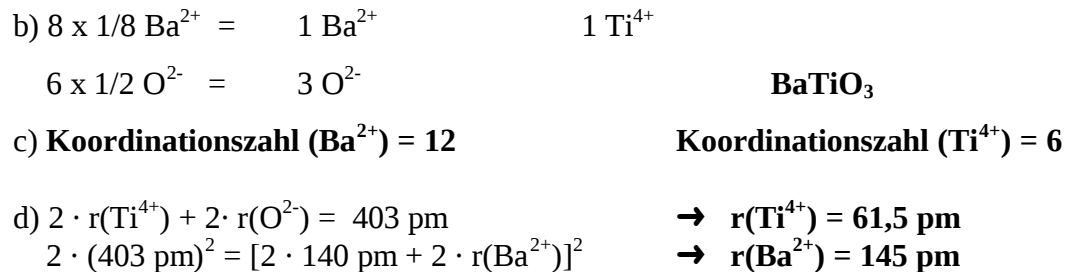
Lösung Aufgabe 3-12

a)



- Sauerstoffionen
- ★ Titan(IV)-ionen
- △ Barium(II)-ionen

(Dieser Gittertyp wird als Perowskittyp bezeichnet)



Lösung Aufgabe 3-13

In der gegebenen Essigsäurelösung ist $c_1(\text{H}_3\text{O}^+) = c_1(\text{CH}_3\text{COO}^-)$,

$$K_a = \frac{c_1^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{c_0(\text{CH}_3\text{COOH}) - c_1(\text{H}_3\text{O}^+)}$$

$$c_1^2(\text{H}_3\text{O}^+) + 1,74 \cdot 10^{-5}(\text{mol/L}) \cdot c_1(\text{H}_3\text{O}^+) - 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 (\text{mol/L})^2 = 0$$

$$c_1(\text{H}_3\text{O}^+) = c_1(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}, \quad c_1(\text{CH}_3\text{COOH}) = 98,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}.$$

Im Aufgabenteil a) wird eine relativ große Menge Acetat hinzugegeben, sodass die Protolyse von Essigsäure noch weiter zurückgedrängt wird. Man kann in a) $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$ annehmen.

a) Durch Zugabe von 0,902 g Natriumacetat (das sind $0,902 \text{ g} / 82,05 \text{ g/mol} = 0,0110 \text{ mol}$) entsteht eine Pufferlösung. In ihr ist $c_2(\text{H}_3\text{O}^+) = K_a \cdot [c(\text{CH}_3\text{COOH}) / c(\text{CH}_3\text{COO}^-)]$

$$c_2(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot [0,1 / 11,0 \cdot 10^{-3}] \text{ mol/L}$$

$$c_2(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \qquad \text{pH}_2 = 3,80$$

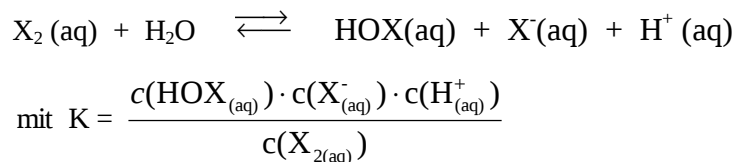
b) Das zugegebene Natriumhydroxid neutralisiert die Essigsäure, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ nimmt zu, $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ nimmt ab ($x = \text{mol NaOH} / \text{L Lösung}$):

$$c_3(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-4,80} \text{ mol/L} = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot [(0,1 \text{ mol/L} - x) / (11,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} + x)]$$

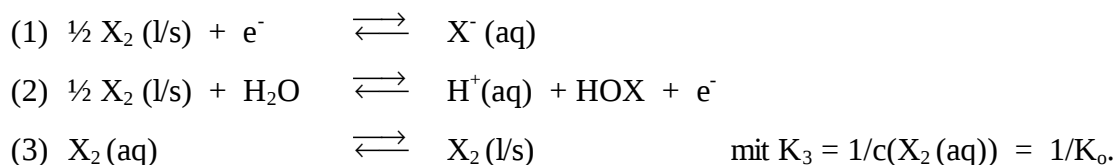
$$x = 0,0471 \text{ mol NaOH}, \qquad \text{das sind } 1,89 \text{ g NaOH}.$$

Lösung Aufgabe 3-14

a) Reaktionsschema für die Disproportionierung:

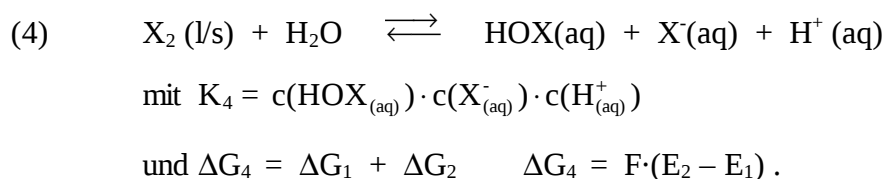


Diese Reaktion kann in drei Einzelreaktionen zerlegt werden, für die dann Daten vorliegen:



Für (1) gilt $\Delta G_1 = -1 \cdot E_1 \cdot F$, für (2) $\Delta G_2 = -1 \cdot (-E_2) \cdot F$

Aus (1) und (2) ergibt sich das Gleichgewicht



$$\text{Dann ist } K_4 = e^{-\frac{F \cdot (E_2 - E_1)}{R \cdot T}} \cdot (\text{mol/L})^3.$$

Wie man leicht sieht, ist $K = K_4/K_0$. Damit ergibt sich

$$\text{für Br}_2: \quad K = e^{-\frac{96487 \cdot 0,52}{8,314 \cdot 298}} \cdot (\text{mol/L})^2 / 0,21 = 7,64 \cdot 10^{-9} (\text{mol/L})^2,$$

$$\text{für I}_2: \quad K = e^{-\frac{96487 \cdot 0,91}{8,314 \cdot 298}} \cdot (\text{mol/L})^2 / 0,0013 = 3,13 \cdot 10^{-13} (\text{mol/L})^2.$$

b) Die gegebenen Protolysekonstanten von HBrO bzw. HIO sind so klein, dass die Protolyse dieser Säuren hier praktisch nichts zum pH-Wert beiträgt. Damit ist im Gleichgewicht für die Disproportionierung $c(\text{HOX}) = c(\text{X}^-) = c(\text{H}^+) = u$. Die Konzentration der Halogene ist 0,21 mol/L bzw. 0,0013 mol/L, da immer noch ungelöstes Halogen als Bodensatz vorhanden ist.

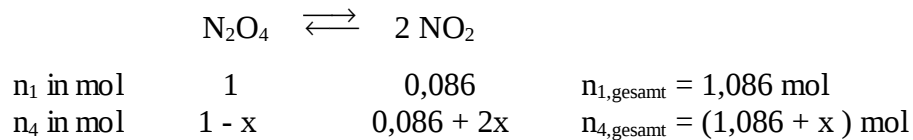
$$K = u^3 / c(\text{X}_2(\text{aq}))$$

$$\text{Für Br}_2: \quad u = \sqrt[3]{7,64 \cdot 10^{-9} \cdot 0,21 \text{ mol/L}} = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 2,9,$$

$$\text{für I}_2: \quad u = \sqrt[3]{3,13 \cdot 10^{-13} \cdot 0,0013 \text{ mol/L}} = 7,41 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 5,1.$$

Lösung Aufgabe 3-15

Der Index 1 wird für den Ausgangszustand (1 L), der Index 4 für den Endzustand (4 L) verwendet.



a) Nach dem Gasgesetz ist

$$p_1(\text{N}_2\text{O}_4) = 2,48 \cdot 10^6 \text{ Pa} \quad p_1(\text{NO}_2) = 0,21 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

$$K_p = \frac{p^2(\text{NO}_2)}{p(\text{N}_2\text{O}_4)} \quad \mathbf{K_p = 18,3 \cdot 10^3 \text{ Pa}}$$

(Wird K_p mit den gerundeten Werten errechnet, ergibt sich $K_p = 17,8 \cdot 10^3 \text{ Pa}$)

$$\text{b) } p_{4,\text{gesamt}} = \frac{(1,086 + x) \text{ mol} \cdot RT}{0,004 \text{ m}^3}$$

$$p_4(\text{N}_2\text{O}_4) = p_{4,\text{gesamt}} \cdot \frac{1 - x}{1,086 + x} = \frac{1 - x}{0,004} \cdot RT \cdot \text{mol/m}^3$$

$$p(\text{NO}_2) = p_{4,\text{gesamt}} \cdot \frac{0,086 + 2x}{1,086 + x} = \frac{0,086 + 2x}{0,004} \cdot RT \cdot \text{mol/m}^3$$

Eingesetzt in die Gleichung für K_p ergibt sich

$$7,396 \text{ RT} \cdot \text{mol/m}^3 = \frac{(0,086 + 2x)^2 \cdot (RT \cdot \text{mol/m}^3)^2}{0,004^2} : \frac{(1 - x) \cdot RT \cdot \text{mol/m}^3}{0,004}$$

$$7,396 = \frac{(0,086 + 2x)^2}{(1 - x) \cdot 0,004} \rightarrow 29,584 \cdot 10^{-3} - 29,584 \cdot 10^{-3} \cdot x = 7,396 \cdot 10^{-3} + 0,344 \cdot x + 4x^2$$

$$4x^2 + 0,374 \cdot x - 0,022 = 0 \rightarrow x = 0,041 \quad (x_2 = -0,135, \text{ nicht sinnvoll})$$

$$n_4(\text{N}_2\text{O}_4) = (1 - x) \text{ mol} \quad \mathbf{n_4(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,959 \text{ mol}}$$

$$n_4(\text{NO}_2) = (0,086 + 2x) \text{ mol} \quad \mathbf{n_4(\text{NO}_2) = 0,168 \text{ mol}}$$

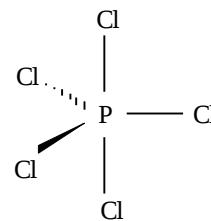
c) Nach dem Gasgesetz ist $p_4(\text{N}_2\text{O}_4) = 5,94 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
 $p(\text{NO}_2) = 1,04 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

d) $K_c = \frac{c^2(\text{NO}_2)}{c(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{(0,086 \text{ mol/L})^2}{1 \text{ mol/L}} \rightarrow K_c = 7,396 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

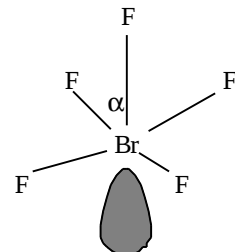
Lösung Aufgabe 3-16

Die Elektronenpaare versuchen sich nach dieser Theorie möglichst weit auszuweichen. Dabei ist zu beachten, dass ungebunden Elektronenpaare einen höheren Platzbedarf haben, was zu verzerrten Strukturen führt.

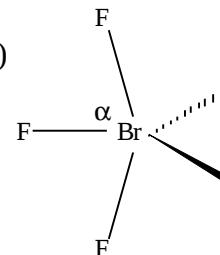
PCl_5 : (5 Bindungselektronenpaare)
 trigonale Bipyramide



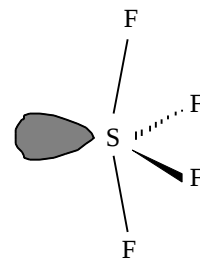
BrF_5 : (5 Bindungselektronenpaare, 1 ungebundenes Elektronenpaar)
 verzerrte vierseitige Pyramide
 Br liegt unter der Ebene, die von den 4 äquatorialen F gebildet wird.
 $\alpha = 84,8^\circ$



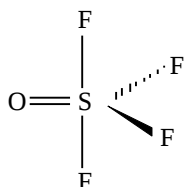
BrF_3 (3 Bindungselektronenpaare, 2 ungebundene Elektronenpaare)
 verzerrte T – Form, die freien Elektronenpaare drücken die axialen F von sich weg.
 $\alpha = 86,2^\circ$



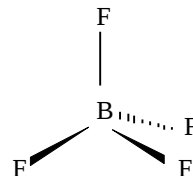
SF_4 (4 Bindungselektronenpaare, 1 ungebundenes Elektronenpaar)
 Winkel SFS (äquatorial) = 101°
 Winkel SFS (axial) = 173°



SF₄O (4 Bindungselektronenpaare,
1 Doppelbindung)



BF₄⁻ (4 Bindungselektronenpaare)
Tetraeder



(Die Lösungen, insbesondere die Winkelangaben werden nicht in dieser Ausführlichkeit erwartet.)

Lösung Aufgabe 3-17

Das Geschwindigkeitsgesetz lautet $dc(C)/dt = k \cdot c(A)^x \cdot c(B)^y \cdot c(OH^-)^z$.

Zeile 1 → Zeile 2 $c(A)$ verdoppelt sich, $c(B)$ und $c(OH^-)$ bleiben konstant,
 $dc(C)/dt$ nimmt um den Faktor 4,2/3 = 1,4 ($= \sqrt{2} = 2^{1/2}$) zu
→ $x = 1/2$

Zeile 1 → Zeile 4 $c(A)$ vervierfacht sich, $dc(C)/dt$ müsste sich dadurch verdoppeln,
 $c(B)$ bleibt konstant und $c(OH^-)$ halbiert sich,
 $dc(C)/dt$ nimmt aber um den Faktor $4 = 2 \cdot (1/2)^{-1}$ zu
→ $z = -1$

Zeile 3 → Zeile 5 $c(A)$ geht auf 1/3 zurück, $dc(C)/dt$ müsste dadurch um $(1/3)^{1/2}$ verändern,
 $c(OH^-)$ halbiert sich, $dc(C)/dt$ müsste sich dadurch verdoppeln,
zusammen müsste sich $dc(C)/dt$ dadurch um $2 \cdot (1/3)^{1/2} = 1,15$ verändern,
 $c(B)$ verdoppelt sich,
 $dc(C)/dt$ nimmt um den Faktor $8/3,5 = 2,3$ ($= 2^1 \cdot 1,15$) zu
→ $y = 1$

Das Geschwindigkeitsgesetz lautet $dc(C)/dt = k \cdot c(A)^{1/2} \cdot c(B) \cdot c(OH^-)^{-1}$.

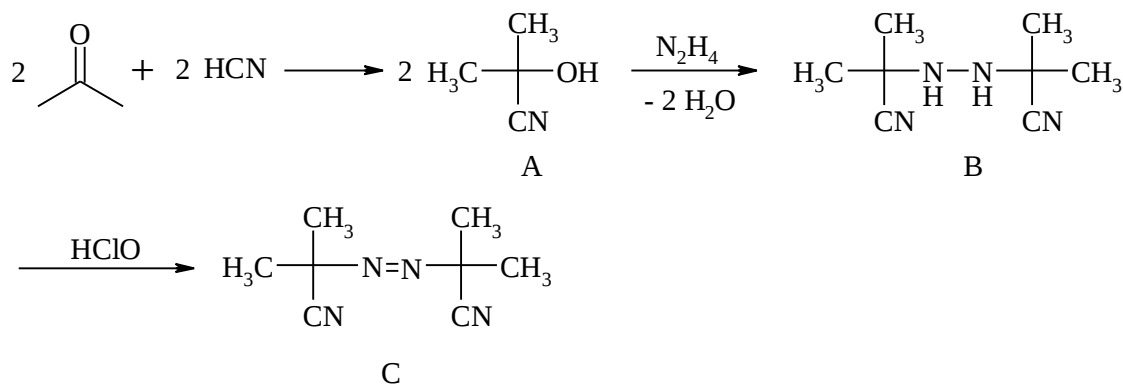
k wird berechnet, indem man die Zahlenwerte einer Zeile einsetzt und die Gleichung nach k auflöst, etwa Zeile 1:

$$k = (3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) / (\sqrt{0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \cdot 0,3/0,5)$$

$$k = 1,58 \cdot 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

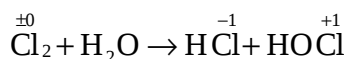
Lösung Aufgabe 3-18

a)

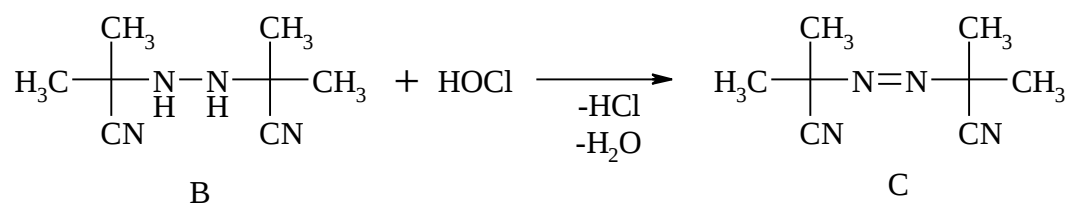


Aceton reagiert mit Blausäure in einer nucleophilen Addition zu Acetoncyanhydrin (A). Die Umsetzung mit Hydrazin führt unter Wasserabspaltung zum Hydrazinderivat B. Die beim Lösen von Chlorgas in Wasser entstehende Hypochlorige Säure ist ein Oxidationsmittel und oxidiert B zu Azobisisobutyronitril (AIBN) C.

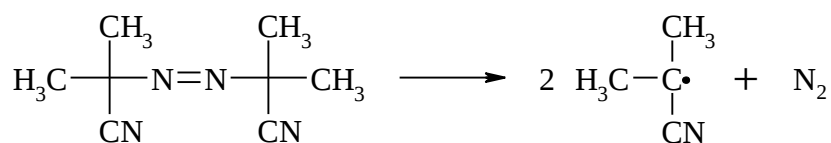
b) Chlorgas löst sich in Wasser unter Disproportionierung. Dabei entstehen Salzsäure und Hypochlorige Säure.



Reaktion der Hypochlorigen Säure mit dem Hydrazinderivat B:



c) Die C=N-Bindung des AIBN hat bei 25 °C die sehr geringe molare Standardbindungsdissoziationsenthalpie von 131 kJ/mol, was zur Folge hat, daß sie thermisch sehr leicht zu brechen ist. Dabei entstehen Stickstoff und zwei Radikale:



Wegen des leichten Zerfalls in Stickstoff und Radikale wird AIBN bei Radikal-

kettenreaktionen als Radikalbildner (Radikalstarter) eingesetzt.

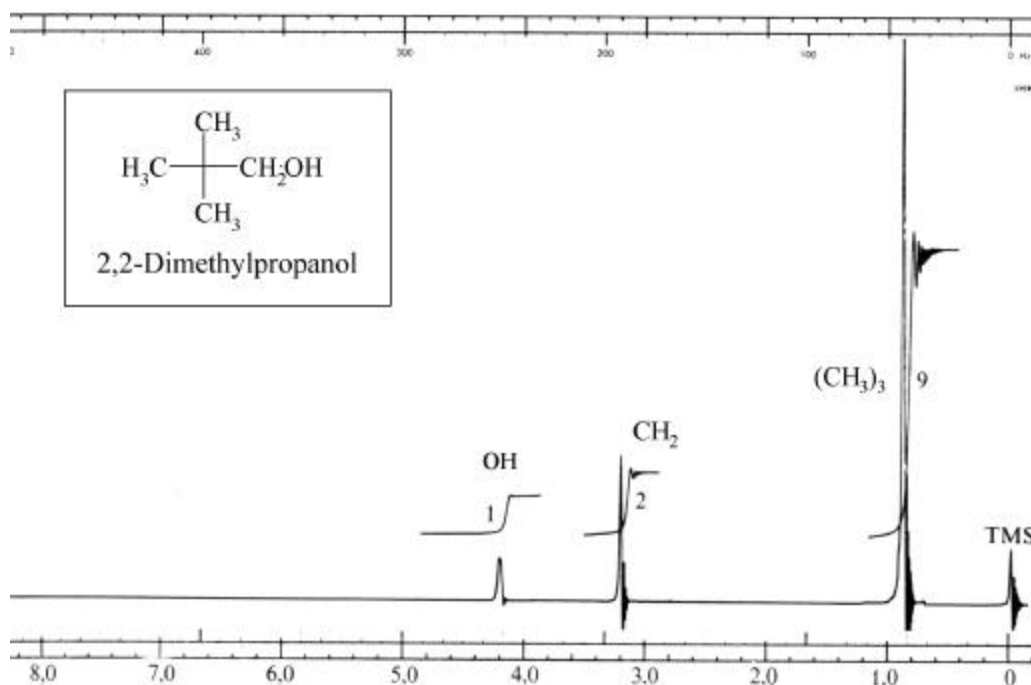
- d) Das Verhältnis der molaren Massen von Gasen verhält sich wie die Dichten dieser Gase (Grund: 1 Mol eines Gases nimmt unter gleichen Bedingungen immer das gleiche Volumen

ein). Es folgt daher:

$$\frac{M(O_2)}{M(G)} = \frac{1}{0,875} \rightarrow M(G) = 32 \frac{g}{mol} \cdot 0,875 = 28,0 \frac{g}{mol}$$

Lösung Aufgabe 3-19

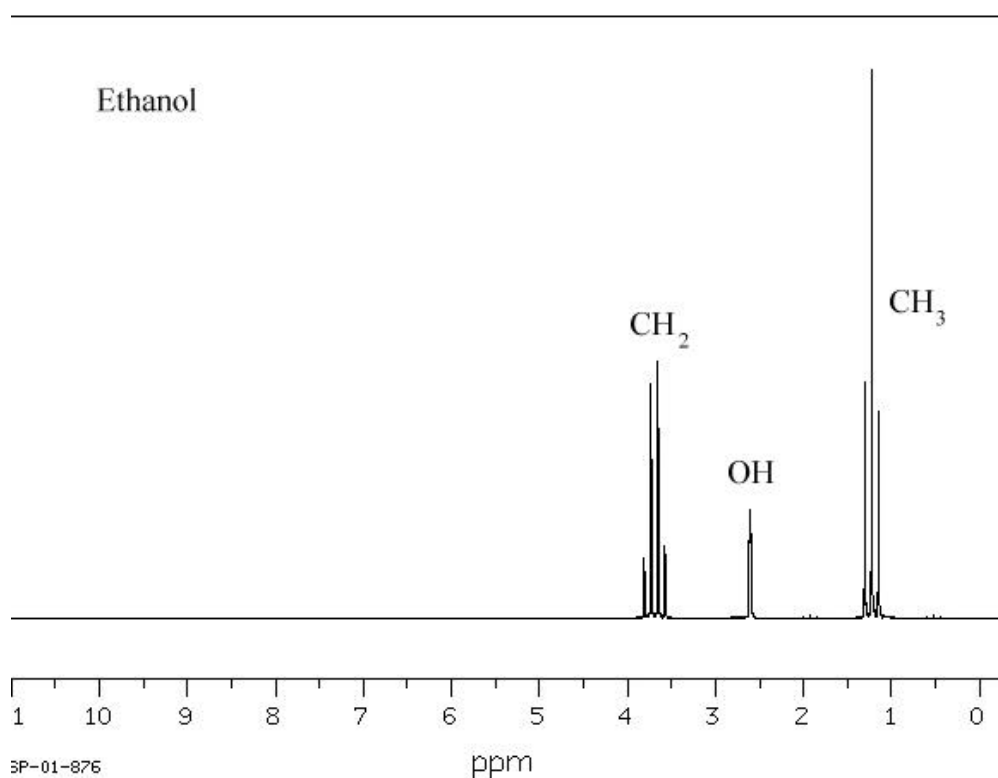
- a) 1H -NMR-Spektroskopie beruht darauf, daß sich die Protonen aufgrund ihres Kern-spins in einem homogenen Magnetfeld entweder parallel (günstiger) oder antiparallel (ungünstiger) ausrichten (die Protonen können anschaulich als winzige Magnete aufgefaßt werden). Führt man von außen Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung zu, welche exakt den Betrag hat, welcher notwendig ist, um eine Spinumkehr einzuleiten, so geht das Proton von der parallelen in die antiparallele Spinorientierung über. Diese Energieaufnahme aus dem elektromagnetischen Feld kann als Absorptionssignal detektiert werden. Bei welchen Frequenzen (bzw. welcher chemischer Verschiebung δ) ein Proton absorbiert, ist von seiner „Umgebung“ abhängig. Elektronegative Bindungspartner erniedrigen die Elektronendichte am Kern, welche die Kernladung abschirmt. Das hat zur Folge, daß das Proton stärker „entschirmt“ wird, wodurch es bei höheren δ -Werten absorbiert. Aus dem Spektrum ist ersichtlich, daß das OH-Proton, welches am elektronegativen Sauerstoffatom sitzt, bei einem Wert $\delta = 4,2$ absorbiert. Die Methylenprotonen sind vom O-Atom etwas weiter entfernt



und absorbieren bei $\delta = 3,2$. Die drei Methylgruppen sind am wenigsten entschirmt und absorbieren bei $\delta = 0,8$.

- b) Die Fläche unter der Kurve (das Integral) ist ein Maß für die Stärke der Absorption und somit der Anzahl der Protonen. Durch Ausmessen der Stufenhöhe des OH-Protons weiß man, welche Höhe genau einem Proton entspricht. Durch Ausmessen der anderen Integrale läßt sich die Anzahl der jeweils äquivalenten Protonen bestimmen. Allein anhand der Integrale kann man bereits die Signale eindeutig zuordnen (zumindest in diesem Fall).

c)

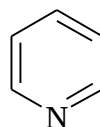


Es gibt beim Ethanol drei Gruppen von chemisch und magnetisch äquivalenten Protonen. Die Protonen der Methyl-, der Methylen- und der Hydroxygruppe. Durch magnetische Kopplung der Kerne untereinander kommt es hierbei zusätzlich zu

einer Aufspaltung der Signale (Feinstruktur). Eine – allerdings nicht immer anwendbare – Faustregel besagt, daß ein Absorptionssignal in $n+1$ Signale aufspaltet, wenn n die Anzahl der benachbarten Protonen ist. Die vom Sauerstoffatom am weitesten entfernten Protonen sind auch hier wieder am wenigsten entschirmt und absorbieren bei kleinstem δ .

- d) Das Quartett (Aufspaltung in vier Signale) der Methylenprotonen hat eine Stufenhöhe von „zwei“. Das Singulett der Hydroxygruppe hat eine Höhe von „eins“ und das Triplett (Aufspaltung in drei Signale) die Höhe „drei“.

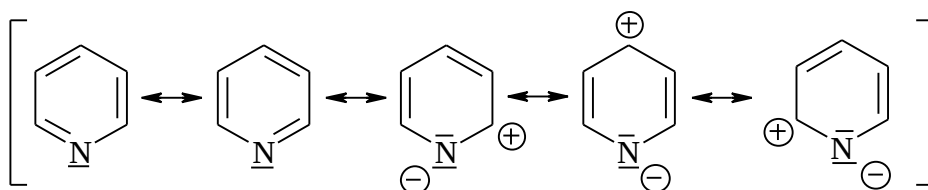
Lösung Aufgabe 3-20



a) Strukturformel des Pyridins:

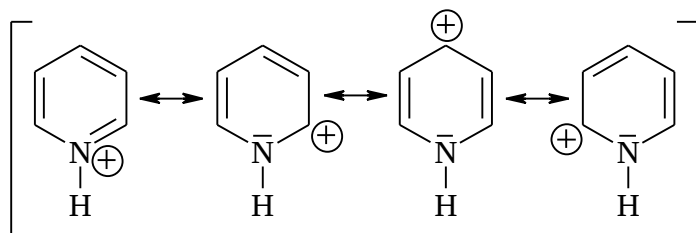
Pyridin findet sich im Steinkohlenteer (ca. 0,1 %) und im Knochenöl und wird daraus technisch gewonnen. Pyridin ist farblos, hygroskopisch und brennbar. Es besitzt einen scharfen, stechenden Geruch und seine Dämpfe reizen Augen, Atemwege und Haut.

b) Das Pyridinmolekül besitzt wie Benzol sechs cyclisch-delokalisierte π -Elektronen und lässt sich durch folgende Grenzformeln beschreiben:



Die Anwendung der Hückelregel ergibt, daß Pyridin aromatischen Charakter besitzt. Die ersten beiden Formulierungen entsprechen den Kekulé-Formeln des Benzolkerns, jedoch zieht das elektroneγαivere Stickstoffatom im Pyridin π -Elektronen aus dem Ring ab, was eine Abnahme der Elektronendichte an den C-Atomen im Ring zur Folge hat. Pyridin gehört daher zu den π -elektronenarmen Heteroaromaten.

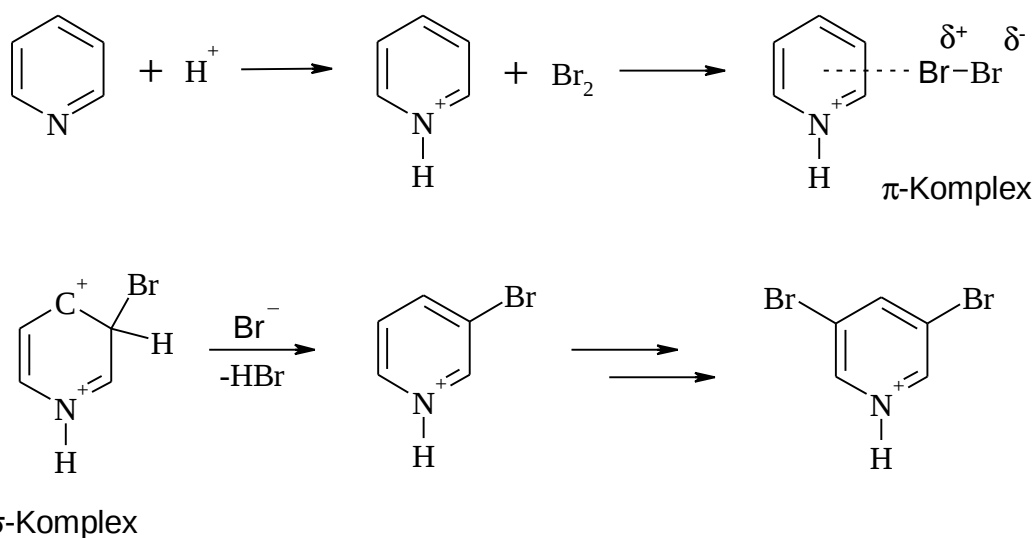
c) Bei der Einwirkung elektrophiler Reagenzien (wie z.B. eines Protons) wird das Stickstoffatom unter Bildung von Pyridiniumsalzen positiviert. Der dadurch verstärkte Elektronen-sog (positive Ladung!) wirkt sich besonders auf die C-Atome 2,4 und 6 aus, was aus den folgenden Resonanzstrukturen hervorgeht:



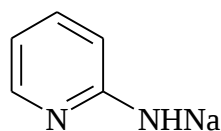
Die Desaktivierung des gesamten Ringes ist die Ursache für die benötigten hohen Temperaturen. An den C-Atomen 3 und 5 ist die Deaktivierung gegenüber elektrophilen Substituenten am geringsten.

Der Reaktionstyp ist eine elektrophile Substitution (S_E) am Aromaten.

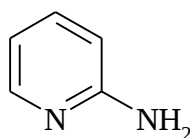
Mechanismus: Die Reaktion verläuft über einen π und einen σ -Komplex.



d) Die Verbindungen A und X besitzen folgende Struktur:



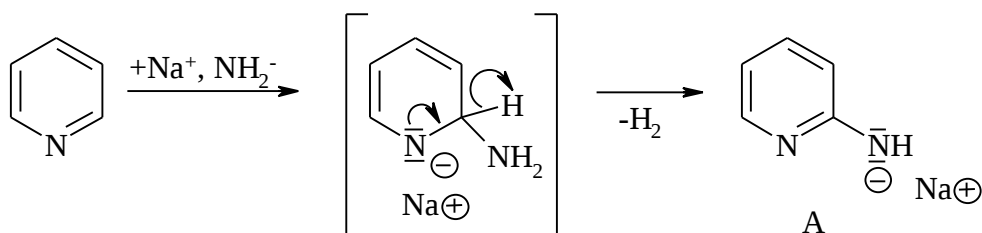
A



X

2-Aminopyridin

e) Mechanismus:



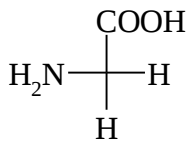
Dieser Mechanismus kann als nucleophile Substitution (S_N) am Aromaten aufgefaßt werden.

Bei dieser Reaktion handelt es sich um die 1914 entdeckte Tschitschibabin-Reaktion. Bei dieser direkten Aminierung erhitzt man Pyridin mit Natriumamid in Dimethylanilin oder flüssigem Ammoniak so lange, bis kein Wasserstoff mehr entweicht. In einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus erfolgt primär ein nucleophiler Angriff des NH_2^- -Anions am C-Atom 2 unter gleichzeitiger Abspaltung eines Hydrid-Ions, das sofort mit einem Proton der NH_2 -Gruppe elementaren Wasserstoff bildet. Somit entsteht zunächst die Natriumverbindung A des 2-Aminopyridins, die erst bei der Hydrolyse die Base liefert.

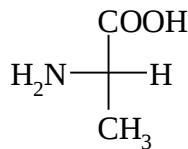
Lösung Aufgabe 3-21

a) Sequenz des Peptids: Lys-Val-Phe-Gly-Arg-Cys-Glu-Leu-Ala-Ala

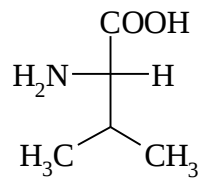
b)



Glycin (Gly)



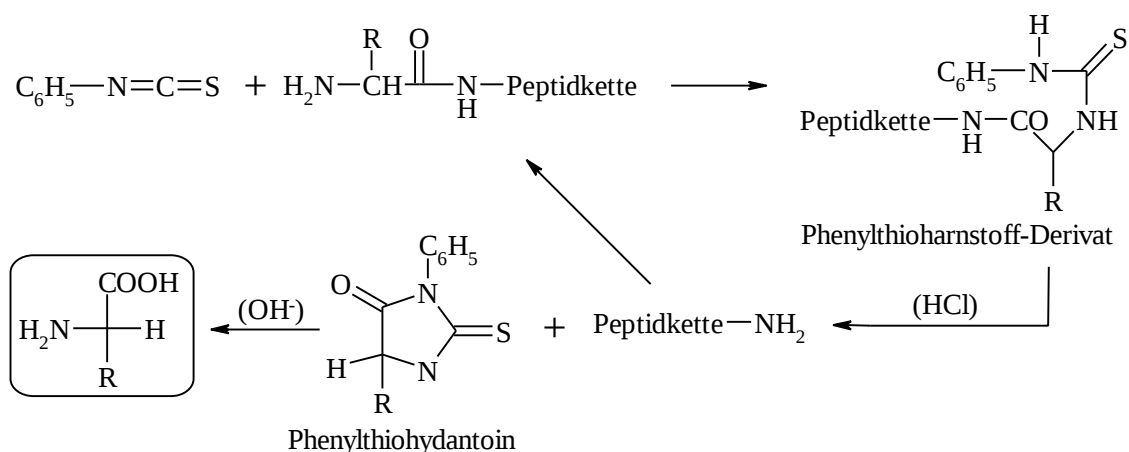
Alanin (Ala)



Valin (Val)

c) Das Prinzip des Edman-Abbaus ist der gezielte Abbau von N-terminalen Aminosäuren in einem Peptid. Dieses Verfahren wurde 1950 von Edman entwickelt und wird auch als Phenylthiohydantoin-Methode des Peptidabbaus bezeichnet.

- 1) Bei der Einwirkung von Phenylisothiocyanat auf Peptide oder Proteine entsteht das entsprechende Phenylthioharnstoff-Derivat, das durch Salzsäure zu dem betreffenden Phenylthiohydantoin cyclisiert wird, wobei die um eine Aminosäure verkürzte Peptidkette freigesetzt wird.
- 2) Durch alkalische Hydrolyse erhält man aus dem Phenylthiohydantoin die freie Aminosäure. Deren Bestimmung erlaubt somit die Identifizierung der ursprünglich im Peptid vorhandenen N-terminalen Aminosäure.
- 3) Die verbleibende Peptidkette kann erneut diesem Abbau unterworfen werden.



Die Lösungen der vierten Runde

Lösung Aufgabe 4-1

a) Es gilt das Lambert-Beersche Gesetz: $E = \epsilon \cdot c \cdot d$. Da hier d bei allen Versuchen gleich ist, kann $d \cdot \epsilon = \epsilon'$ gesetzt werden.

In Salzsäure liegt nur das Säuremolekül vor $\rightarrow \lambda_1: \epsilon_2'(HA) = 0$

x = Konzentration HA in der Pufferlösung, y = Konzentration A^- in der Pufferlösung

Da in der Natronlauge nur A^- vorliegt, errechnet sich aus der Extinktion bei $pH = 9,2$

$$c(A^-) = \frac{0,0981}{2950} = 3,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{Es ist } pK_a = -\lg \frac{c(A^-) \cdot c(H^+)}{c_0(HA) - c(A^-)}$$

$$pK_a = -\lg \frac{3,33 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-9,2}}{6,67 \cdot 10^{-5}} \quad \quad \quad \mathbf{pK_a = 9,5}$$

b) $c(HAc) + c(Ac^-) = 0,400 \text{ mol/L} \rightarrow c(Ac^-) = 0,400 \text{ mol/L} - c(HAc)$

$$pH = pK_a + \lg \frac{c(Ac^-)}{c(HAc)} \quad \rightarrow \quad 4,00 = 4,76 + \lg \frac{0,400 \text{ mol/L} - c(HAc)}{c(HAc)}$$

$\rightarrow c(HAc) = 0,341 \text{ mol/L}$ entspricht $0,239 \text{ mol/700 mL}$,

das sind **14,3 g Essigsäure/700 mL**.

$c(Ac^-) = 0,059 \text{ mol/L}$ entspricht $0,041 \text{ mol/700mL}$,

das sind **3,40 g Natriumacetat**.

c) $0,729 \text{ g Magnesium sind } \frac{0,729 \text{ g}}{24,3 \text{ g/mol}} = 0,030 \text{ mol Magnesium}$. Diese Stoffmenge reagiert

mit der doppelten Stoffmenge $HAc = 0,060 \text{ mol}$. Damit sind in 700 mL die Stoffmengen

$n(HAc) = (0,239 - 0,060) \text{ mol} = 0,179 \text{ mol}$ und $n(Ac^-) = (0,041 + 0,060) \text{ mol} = 0,101 \text{ mol}$.

$$pH = pK_a + \lg \frac{c(Ac^-)}{c(HAc)} = pK_a + \lg \frac{n(Ac^-)}{n(HAc)} \quad \rightarrow \quad pH = 4,76 + \lg \frac{0,101}{0,179} \quad \mathbf{pH = 4,51.}$$

- d) Durch Zugabe von Säure wird HAc gebildet. Der pH-Wert soll nicht tiefer als auf 4,21 sinken, d.h.

$$4,21 = 4,76 + \lg \frac{0,101 - x}{0,179 + x}, \quad \frac{0,101 - x}{0,179 + x} = 10^{-0,55}, \quad 0,101 - x = 0,282 \cdot (0,179 + x)$$

$$x = 0.0394.$$

Es können 0,0394 mol Salzsäure ($c = 2 \text{ mol/L}$) hinzugegeben werden, das sind **19,7 mL**

Lösung Aufgabe 4-2

- a) 1. Schritt: ${}^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + {}^4_2\text{He}$ α -Zerfall

$$Q = [m({}^{238}_{92}\text{U}) - m({}^{234}_{90}\text{Th}) - m({}^4_2\text{He})] \cdot c^2$$

$$Q = (4,59 \cdot 10^{-3} \text{ u}) \cdot 931,5 \text{ MeV/u}$$

$$Q = \mathbf{4,28 \text{ MeV}}$$

2. Schritt ${}^{234}_{90}\text{Th} \longrightarrow {}^{234}_{91}\text{Pa} + {}^0_{-1}\text{e}$ β -Zerfall

$$Q = [m({}^{234}_{90}\text{Th}) - m({}^{234}_{91}\text{Pa})] \cdot c^2$$

$$Q = (2,8 \cdot 10^{-4} \text{ u}) \cdot 931,5 \text{ MeV/u}$$

$$Q = \mathbf{0,26 \text{ MeV}}$$

- b) Da der Zerfall einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung gehorcht, gilt

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad \text{mit} \quad \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.$$

Im stationären Zustand bildet sich soviele (N_1) Radium wie gleichzeitig zerfällt (N_2).

$$\text{Bildung: } N_1 = \lambda(\text{Radium}) \cdot N(\text{Radium}) \quad \text{Zerfall: } N_2 = \lambda(\text{Radon}) \cdot N(\text{Radon})$$

$$\text{Für } {}^{226}\text{Ra} \text{ ist } \lambda(\text{Radium}) = 1,17 \cdot 10^{-6} / \text{d}, \quad \text{für } {}^{222}\text{Rn} \text{ ist } \lambda(\text{Radon}) = 0,181 / \text{d}.$$

$$\text{Die Anzahl } N \text{ der Radiumteilchen beträgt } N(\text{Radium}) = \frac{1000 \text{ g}}{226 \text{ g/mol}}$$

$$N_1 = N_2 \rightarrow N(\text{Radon}) = \frac{\lambda(\text{Radium}) \cdot N(\text{Radium})}{\lambda(\text{Radon})}$$

$$N(\text{Radon}) = 2,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol}.$$

$$\text{Für das Volumen gilt dann } V = 2,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 25 \text{ L/mol} \quad \mathbf{V = 7,15 \cdot 10^{-4} \text{ L.}}$$

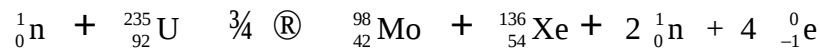
$$\text{c) } N = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \rightarrow \frac{N_1}{N_2} = \frac{N_0 e^{-\lambda t_1}}{N_0 e^{-\lambda t_2}} = e^{\lambda(t_2 - t_1)}, \quad \text{dazu gilt } 10 = e^{\lambda(12,80 \text{ d})}$$

$$\lambda = \frac{\ln 10}{12,80 \text{ d}}$$

$$\lambda = 0,180 / \text{d}$$

$$t_{1/2} = \mathbf{3,85 \text{ d}}$$

d) Aus der Bilanz der Protonen und der Summe der Protonen und Neutronen ergibt sich



Es werden 2 Neutronen und 4 Elektronen abgegeben.

e) Eingesetzte Masse $235,04393 \text{ u} + 1,00867 \text{ u} = 236,05260 \text{ u}$

erhaltene Masse $97,90551 \text{ u} + 135,90722 \text{ u} + 2 \cdot 1,00867 \text{ u} = 235,83007 \text{ u}$

$$\Delta m = 0,22253 \text{ u}$$

$$E/\text{Spaltung} = 0,22253 \text{ u} \cdot 931,5 \text{ MeV/u} = \mathbf{207,3 \text{ MeV}}$$

$$E/\text{Spaltung} = 207,3 \text{ MeV} \cdot 1,602 \cdot 10^{-13} \text{ J/MeV} = \mathbf{3,32 \cdot 10^{-11} \text{ J}}$$

$$E/1\text{g } {}_{92}^{235}\text{U} = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{235 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot 3,32 \cdot 10^{-11} \text{ J} = \mathbf{8,51 \cdot 10^{10} \text{ J/g}}$$

$$E/1\text{g } {}_{92}^{235}\text{U} = \frac{8,51 \cdot 10^{10} \text{ J/g}}{3,60 \cdot 10^6 \text{ J/kWh}} = \mathbf{2,36 \cdot 10^4 \text{ kWh/g}}$$

Lösung Aufgabe 4-3



lässt sich formulieren
$$K_a = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{Enz}^-)}{c(\text{HEnz})} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [c_0 - c(\text{HEnz})]}{c(\text{HEnz})}$$

(c_0 = Gesamtkonzentration an Enzym).

$$\rightarrow K_a \cdot c(\text{HEnz}) = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c_0 - c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{HEnz})$$

$$\rightarrow c(\text{HEnz}) = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{H}_3\text{O}^+) + K_a} \cdot c_0$$

$$\rightarrow F = \frac{c(\text{HEnz})}{c_0} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{H}_3\text{O}^+) + K_a}$$

b) Wenn nur die protonierte Form des Enzyms katalytisch wirksam ist, bestimmt der Anteil F an protoniertem Enzym auch die Reaktionsgeschwindigkeit v . Je größer dieser Anteil ist, desto höher ist auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Ist alles Enzym protoniert ($F = 1$), wäre $v = v_{\max}$. Es gilt dann $v = F \cdot v_{\max}$,

$$v = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{H}_3\text{O}^+) + K_a} \cdot v_{\max} \quad (1)$$

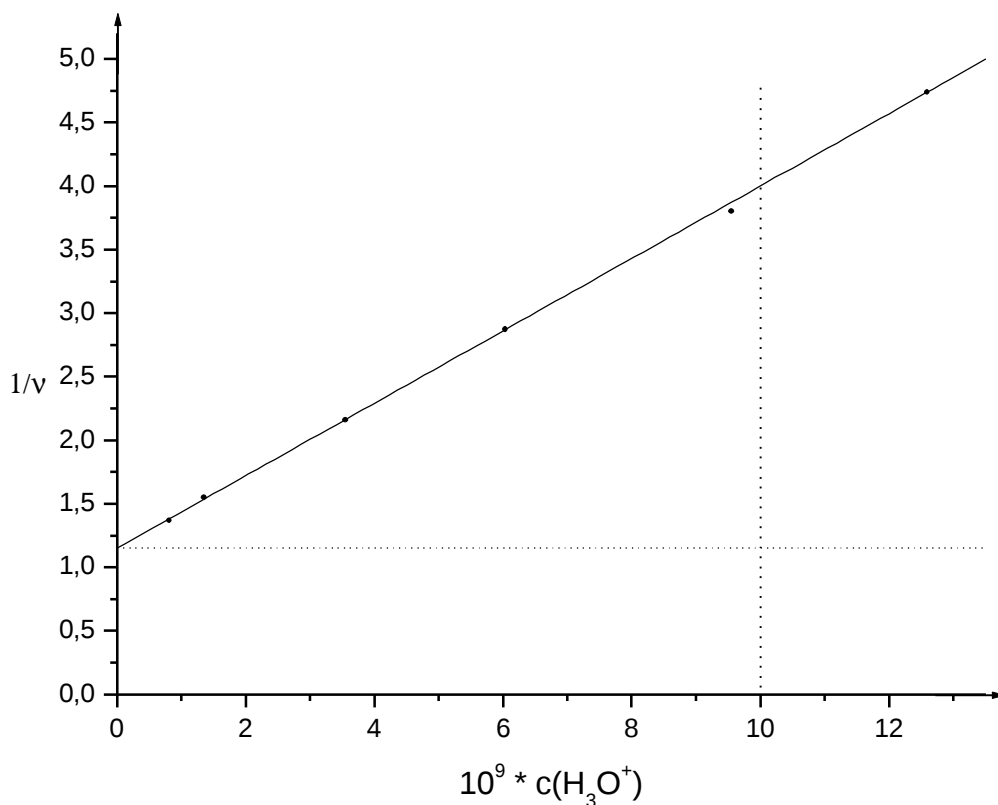
c) Zur grafischen Auswertung der Messergebnisse kann man die Gleichung (1) in eine Geradenform umwandeln, indem man den Kehrwert bildet:

$$\frac{1}{v} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) + K_a}{c(\text{H}_3\text{O}^+)} \cdot \frac{1}{v_{\max}} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{v} = \frac{K_a}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{c(\text{H}_3\text{O}^+)} + \frac{1}{v_{\max}}$$

Gilt Gleichung (1), so müsste man beim Auftragen von $\frac{1}{v}$ gegen $\frac{1}{c(\text{H}_3\text{O}^+)}$ eine Gerade

mit der Steigung $\frac{K_a}{v_{\max}}$ und dem y-Achsenabschnitt $\frac{1}{v_{\max}}$ erhalten.

$\frac{1}{c(\text{H}_3\text{O}^+)} \text{ in } 10^9 \text{ L/mol}$	0,81	1,35	3,55	6,03	9,55	12,59
$\frac{1}{v} \text{ in L}\cdot\text{s/mol}$	1,37	1,55	2,16	2,87	3,80	4,74



Der y-Achsenabschnitt kann bei 1,15 abgelesen werden, $\frac{1}{v_{\max}} = 1,15 \text{ L}\cdot\text{s/mol}$

→ $v_{\max} = 0,87 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$.

Die Säurekonstante kann z.B. in dem eingezeichneten Steigungsdreieck bestimmt werden:

$$\frac{K_a}{v_{\max}} = \frac{2,85 \text{ L}\cdot\text{s/mol}}{10 \cdot 10^9 \text{ L/mol}} = 2,85 \cdot 10^{-10} \text{ s} \quad \rightarrow \quad K_a = 2,48 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}, \quad \text{p}K_a = 9,6$$

d) Man setzt die K_a -Werte mit den zugehörigen Temperaturen in die van't Hoff-

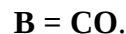
Gleichung ein: $\ln \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = -\frac{\Delta H_{\text{prot}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

$$\ln \frac{9 \cdot 10^{-10}}{2,48 \cdot 10^{-10}} = -\frac{\Delta H_{\text{prot}}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{308 \text{ K}} - \frac{1}{293 \text{ K}} \right)$$

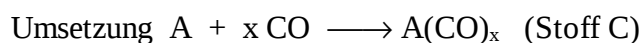
→ $\Delta H_{\text{prot}} = 64,5 \text{ kJ/mol}$.

Lösung Aufgabe 4-4

a) Gas B: $M = \frac{R \cdot T}{p} \cdot \rho \quad M = \frac{8,314 \cdot 273}{101300} \cdot 1,250 \text{ kg/mol} \quad M = 28 \text{ g/mol}$



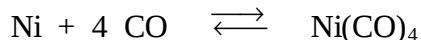
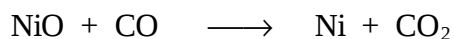
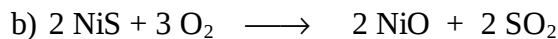
Für $50 \cdot 0,7 \text{ kg} = 35 \text{ kg}$ Metall werden $n = \frac{101300 \cdot 88,70}{8,31 \cdot 453} \text{ mol} = 2387 \text{ mol CO}$ gebraucht.



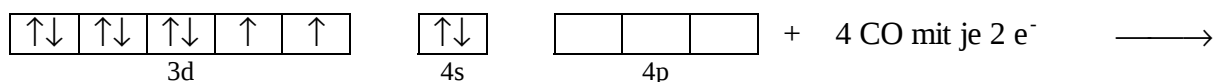
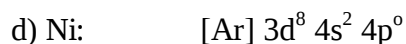
Gesucht sind x und M(A). $170,7 \text{ g/mol} = M(\text{A}) + x \cdot 28 \text{ g/mol}$

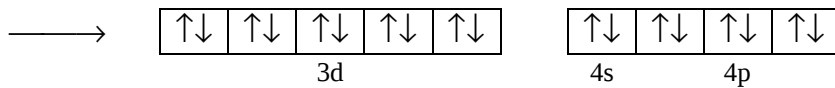
$$35000 \text{ g} = \frac{2387 \text{ mol}}{x} \cdot M(\text{A})$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt $x = 4$ und $M(\text{A}) = 58,7 \text{ g/mol}$



c) Metallcarbonyle

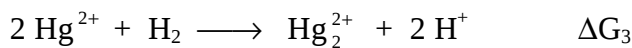
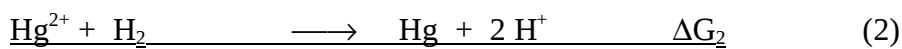
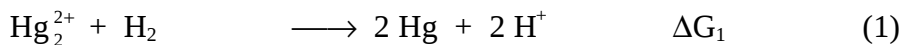




sp^3 –Hybridisierung $\rightarrow$ tetraedrische Struktur, diamagnetisch

Lösung Aufgabe 4-5

a) Über $\Delta G = -n \cdot F \cdot E^0$ hängt ΔG der Reaktion der oxidierten Form mit Wasserstoff mit dem Standardpotential zusammen:



$$\Delta G_3 = 2 \cdot \Delta G_2 - \Delta G_1 \quad n_1 = n_2 = n_3 = 2$$

$$-n \cdot F \cdot E_3^0 = -2 \cdot n \cdot F \cdot E_2^0 + n \cdot F \cdot E_1^0$$

$$E_3^0 = 2 \cdot E_2^0 - E_1^0 \quad \mathbf{E(2 \text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}) = 0,906 \text{ V}}$$

b) Die gesuchte Gleichgewichtsreaktion $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}$ ergibt sich als Differenz der Reaktionen (1) und (2) $\rightarrow \Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2$
 $\Delta G = 2 \cdot F \cdot 0,055 \text{ V}$.

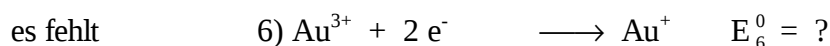
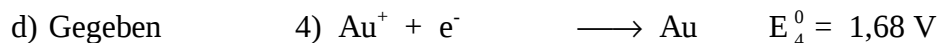
Mit $R \cdot T \cdot \ln K = -\Delta G$ ergibt sich

$$\ln K = -\frac{2 \cdot F \cdot 0,055 \text{ V}}{R \cdot 298 \text{ K}}$$

$$\ln K = -4,28 \quad \rightarrow K = 1,38 \cdot 10^{-2}$$

c) $\frac{c(\text{Hg}^{2+})}{c(\text{Hg}_2^{2+})} = 1,38 \cdot 10^{-2}$ und $c(\text{Hg}^{2+}) + c(\text{Hg}_2^{2+}) = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

$\rightarrow c(\text{Hg}_2^{2+}) = 9,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ und $c(\text{Hg}^{2+}) = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.



$$6) = 5) - 4) \rightarrow 2 E_6 = 3 \cdot E_5^0 - E_4^0$$

$$E_6 = 1,41 \text{ V}$$

Da $E_4^0 > E_6^0$ ist, tritt Disproportionierung von Au^+ ein.

Nach den gleichen Überlegungen wie in b) ergibt sich für $3 \text{Au}^+ \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 2 \text{Au}$

$$\ln \frac{c(\text{Au}^{3+})}{c(\text{Au}^+)^3} = \ln K = \frac{(1,68 - 1,50) \text{V} \cdot 3 \cdot F}{R \cdot T} \rightarrow K = 1,36 \cdot 10^9 (\text{mol/L})^{-2}.$$

$$\frac{c(\text{Au}^{3+})}{c(\text{Au}^+)^3} = 1,36 \cdot 10^9 (\text{mol/L})^{-2} \text{ und } c(\text{Au}^{3+}) = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\rightarrow c(\text{Au}^+) = 9,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}.$$

e) Es herrschen die Gleichgewichte $\text{AuX}_2^- \rightleftharpoons \text{Au}^+ + 2 \text{X}^-$

$$\text{mit } K_1 = \frac{c(\text{Au}^+) \cdot c(\text{X}^-)^2}{c(\text{AuX}_2^-)} \rightarrow c(\text{Au}^+) = K_1 \cdot \frac{c(\text{AuX}_2^-)}{c(\text{X}^-)^2} \quad (1),$$

und $\text{AuX}_4^- \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 4 \text{X}^-$

$$\text{mit } K_2 = \frac{c(\text{Au}^{3+}) \cdot c(\text{X}^-)^4}{c(\text{AuX}_4^-)} \rightarrow c(\text{Au}^{3+}) = K_2 \cdot \frac{c(\text{AuX}_4^-)}{c(\text{X}^-)^4} \quad (2).$$

Das System $\text{AuX}_2^- + \text{e}^- \rightarrow \text{Au} + 2 \text{X}^-$ hat das Normalpotential E_4^0 und

das System $\text{AuX}_4^- + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{AuX}_2^- + 2 \text{X}^-$ hat das Normalpotential E_6^0 .

Der Komplex AuX_2^- ist stabil, wenn $E_4^0 < E_6^0$ ist. (3)

$$\text{Es ist } E_4 = E_4^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln c(\text{Au}^+).$$

$$\text{Mit (1) ergibt sich } E_4 = E_4^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln K_1 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{c(\text{AuX}_2^-)}{c(\text{X}^-)^2}$$

$$\text{dabei ist } E_4^0 = E_4^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln K_1.$$

$$\text{Es ist } E_6 = E_6^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Au}^{3+})}{c(\text{Au}^+)}.$$

Mit (1) und (2) ergibt sich

$$E_6 = E_6^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln K_2 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln K_1 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{AuX}_4^-)}{c(\text{AuX}_2^-) \cdot c(\text{X}^-)^2}$$

$$\text{dabei ist } E_6^0 = E_6^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln K_2 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln K_1$$

Nimmt man nun Bedingung (3) und setzt ein, so ergibt sich

$$E_4^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln K_1 < E_6^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln K_2 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln K_1$$

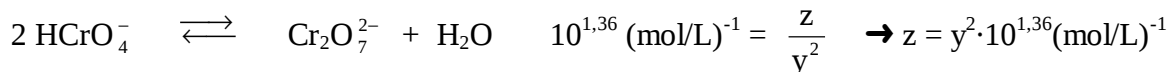
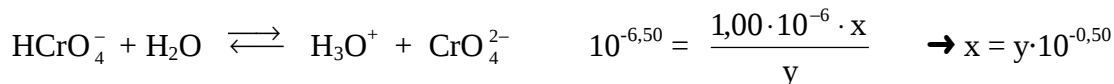
$$\text{mit } \ln K = -pK \cdot \ln 10 \quad \frac{2 \cdot (E_4^0 - E_6^0) \cdot F}{R \cdot T \cdot \ln 10} < 3 \cdot pK_1 - pK_2 \quad \mathbf{3 \cdot pK_1 - pK_2 > 9,1}$$

Folgerung: **AuBr_2^- wird disproportionieren** (3 · pK₁ – pK₂ = 4)

AuCN_2^- wird nicht disproportionieren (3 · pK₁ – pK₂ = 58)

Lösung Aufgabe 4-6

a) Es sei $c(\text{CrO}_4^{2-}) = x$, $c(\text{HCrO}_4^-) = y$ und $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = z$, $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$



Stoffmengenbilanz: $x + y + 2 \cdot z = 0,8 \text{ mol/L}$

eingesetzt $y \cdot 10^{-0,50} + y + y^2 \cdot 2 \cdot 10^{1,36} (\text{mol/L})^{-1} = 0,8 \text{ mol/L}$

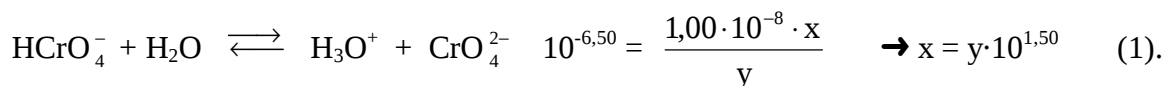
Die quadratische Gleichung $y^2 + y \cdot \frac{(1 + 10^{-0,5}) \text{ mol/L}}{2 \cdot 10^{1,36}} - \frac{0,80 (\text{mol/L})^2}{2 \cdot 10^{1,36}} = 0$

hat die sinnvolle Lösung $y = c(\text{HCrO}_4^-) = 0,119 \text{ mol/L}$

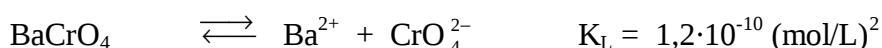
$\rightarrow x = y \cdot 10^{-0,50} \quad x = c(\text{CrO}_4^{2-}) = 0,037 \text{ mol/L}$

$z = y^2 \cdot 10^{1,36} (\text{mol/L})^{-1} \quad z = c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,322 \text{ mol/L}$

b) Es seien dieselben Setzungen wie in a) vorgenommen. Es stellen sich zwischen den Cr(VI)-Spezies dieselben Gleichgewichte wie in a) ein. Allerdings ändert sich die Beziehung zwischen x und y wegen des unterschiedlichen pH-Wertes:



Erhalten bleibt $z = y^2 \cdot 10^{1,36} (\text{mol/L})^{-1}$, zusammen mit (1) $z = 0,023 \cdot x^2 \quad (2).$



Es lösen sich L mol/L Bariumchromat, einige Chromationen werden aber nach den oben angeführten Gleichungen weiterreagieren.

$$L = x + y + 2 \cdot z \quad \text{und} \quad L \cdot x = K_L = 1,2 \cdot 10^{-10} (\text{mol/L})^2$$

$$L = x + x \cdot 10^{-1,5} + 0,023 \cdot x^2 \quad (x + x \cdot 10^{-1,5} + 0,023 \cdot x^2) \cdot x = 1,2 \cdot 10^{-10}.$$

Wegen des kleinen Löslichkeitsproduktes wird x auch recht klein sein, sehr viel kleiner als 1 mol/L. Damit wird z ($= 0,023 \cdot x^2$) aber so klein, dass seine Größe gegenüber x vernachlässigt werden kann.*

$$\rightarrow (x + x \cdot 10^{-1,5}) \cdot x = 1,2 \cdot 10^{-10} \quad x^2 = 1,2 \cdot 10^{-10} / (1 + 10^{-1,5}) \quad x = 1,08 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{und mit (1) und (2)} \quad y = 3,41 \cdot 10^{-7} \quad z = 2,66 \cdot 10^{-12}$$

$$L = 1,11 \cdot 10^{-5}$$

Damit ergeben sich die Konzentrationen

$$c(\text{Ba}^{2+}) = 1,11 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = 1,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{HCrO}_4^-) = 3,41 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 2,66 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

(* Einige einfache Zahlenbeispiele belegen diese Vernachlässigung:

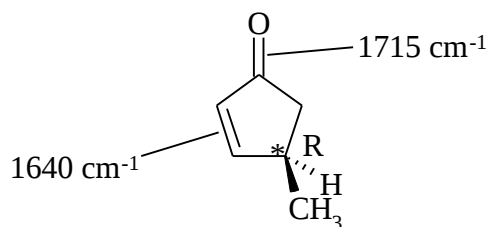
$$c(\text{CrO}_4^{2-}) \text{ in mol/L} \quad 10^{-1} \quad 10^{-2} \quad \text{usw.}$$

$$c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \text{ in mol/L} \quad 2,3 \cdot 10^{-4} \quad 2,3 \cdot 10^{-6} \quad \text{usw.}$$

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) / c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \quad 430 : 1 \quad 4300 : 1 \quad \text{usw.})$$

Lösung Aufgabe 4-7

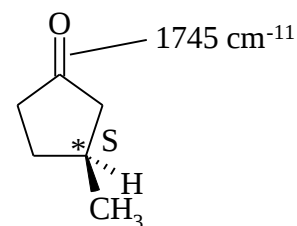
1.



Verbindung A

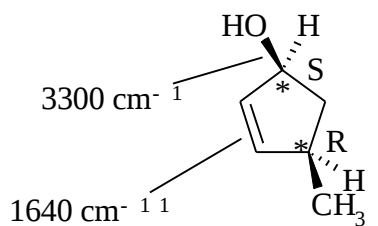
2. Die Substanz A enthält fünf chemisch nicht äquivalente H-Atome, entsprechend sind fünf Signale im ^1H -NMR zu erwarten.

3. Durch die Reaktion mit Wasserstoff am Pd-Katalysator wird die C-C-Doppelbindung hydriert. Die nicht-konjugierte C-O-Streckschwingung absorbiert im IR bei 1745 cm^{-1} .

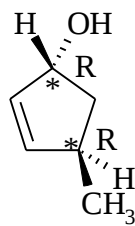


Verbindung B

4.



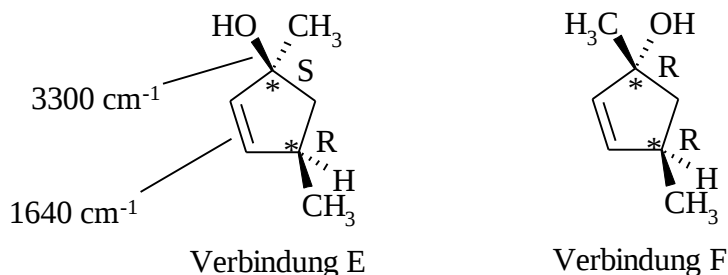
Verbindung C



Verbindung D

Durch Lithiumaluminiumhydrid wird die Carbonylgruppe hydriert. Die entstehende C-OH – Streckschwingung absorbiert bei 3300 cm^{-1} . Bei den Verbindungen C und D handelt es sich um Diastereomere.

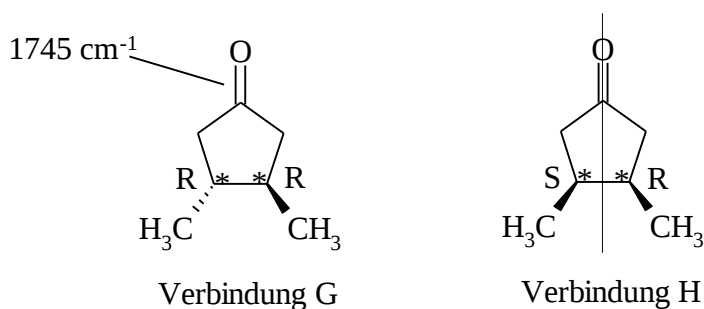
5.



Bei der Reaktion mit Methylmagnesiumbromid handelt es sich um eine Grignard-Reaktion. Im Alkylmagnesiumbromid ist der Alkylrest stark nucleophil und greift das Carbonyl-C-Atom an.

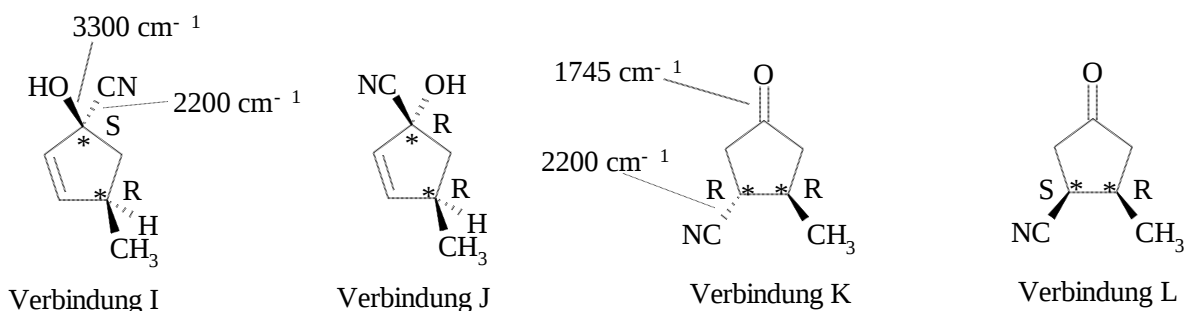
6. siehe 1. bis 5.

7.



Führt man die Grignard-Reaktion in Gegenwart von Cu(I) durch, so wird das Grignard-Reagenz bei α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen in 1,4-Stellung addiert. Verbindung H ist nicht optisch aktiv, da man eine Symmetrieebene durch das Molekül legen kann.

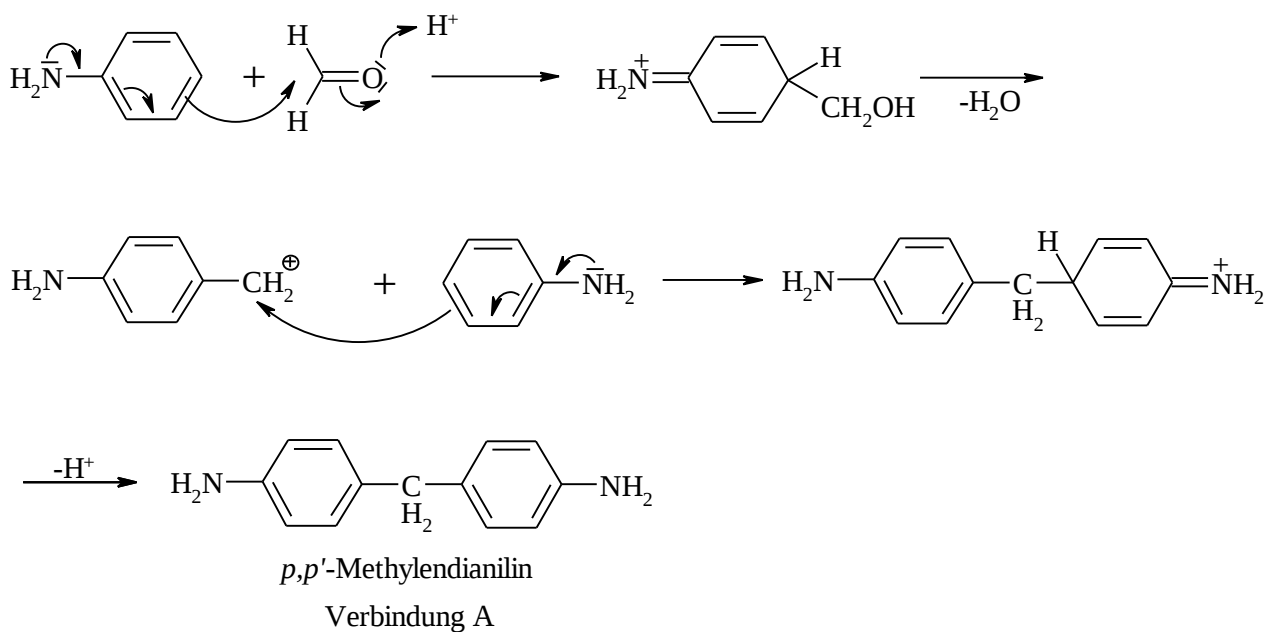
8.



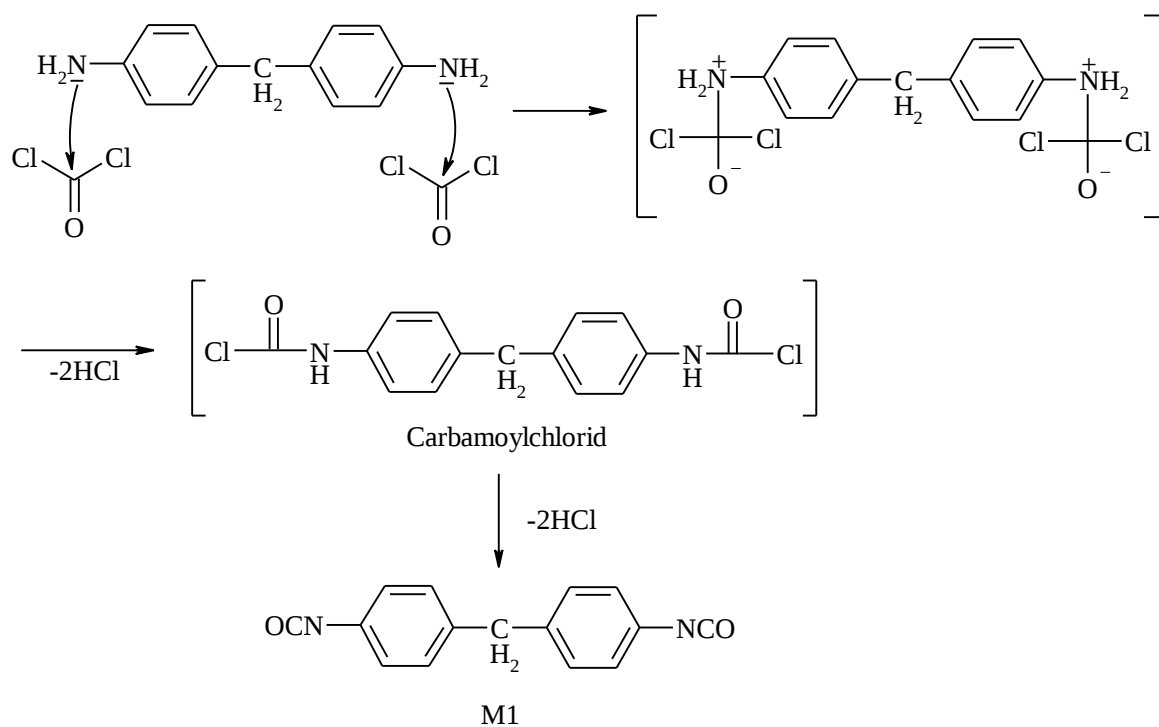
Blausäure kann sich entweder an die Carbonyl- oder an die C-C-Doppelbindung addieren. Dabei entstehen die optisch aktiven Substanzen I, J, K und L. Die Absorptionsbande im IR bei 2200 cm^{-1} kann der C-N-Streckschwingung zugeordnet werden.

Lösung Aufgabe 4-8

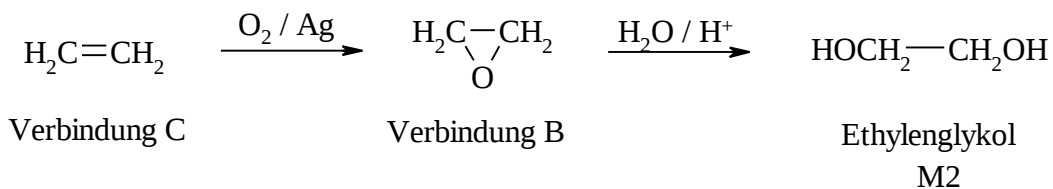
1. + 2. Formaldehyd reagiert mit Anilin in einer elektrophilen aromatischen Substitution. Nach erfolgter Rearomatisierung kann ein weiteres Anilinmolekül angreifen, was zur Verbindung A führt.



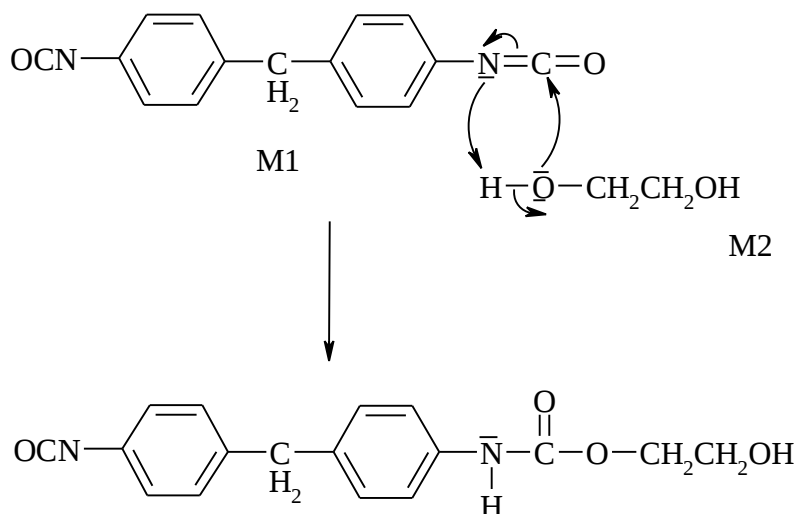
Eine Aminolyse von Phosgen führt über das intermediär gebildete Carbamoylchlorid unter HCl -Abspaltung zu Isocyanaten:



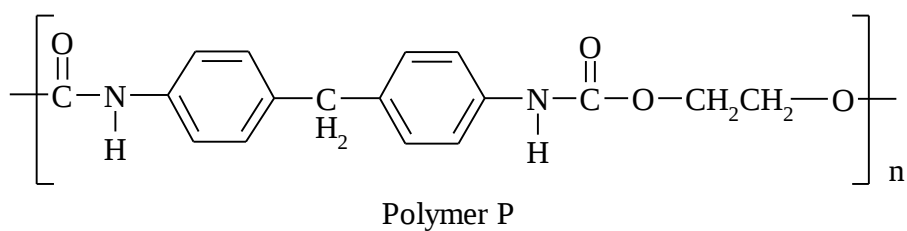
Technisch wird Ethylenglykol aus Ethylenoxid durch Erhitzen mit Wasser unter Druck gewonnen:



3. M1 und M2 reagieren zu einem Urethan.



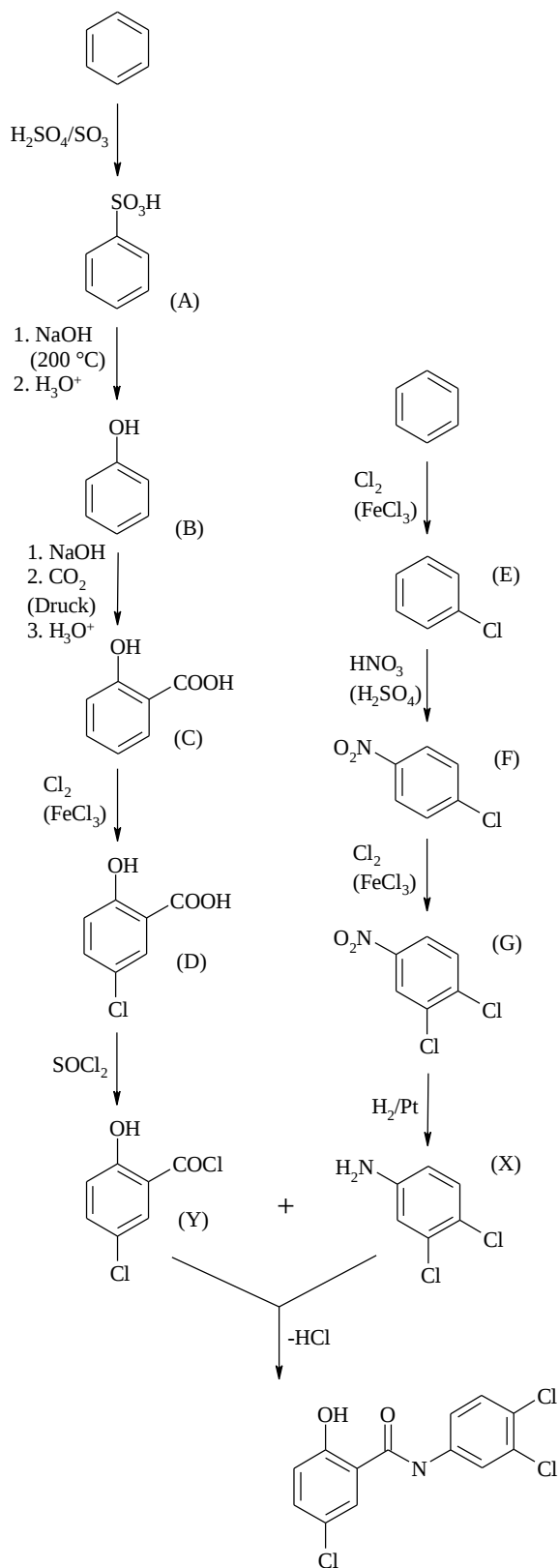
Diese Reaktion setzt sich kettenartig fort. Das Produkt ist ein Polyurethan.



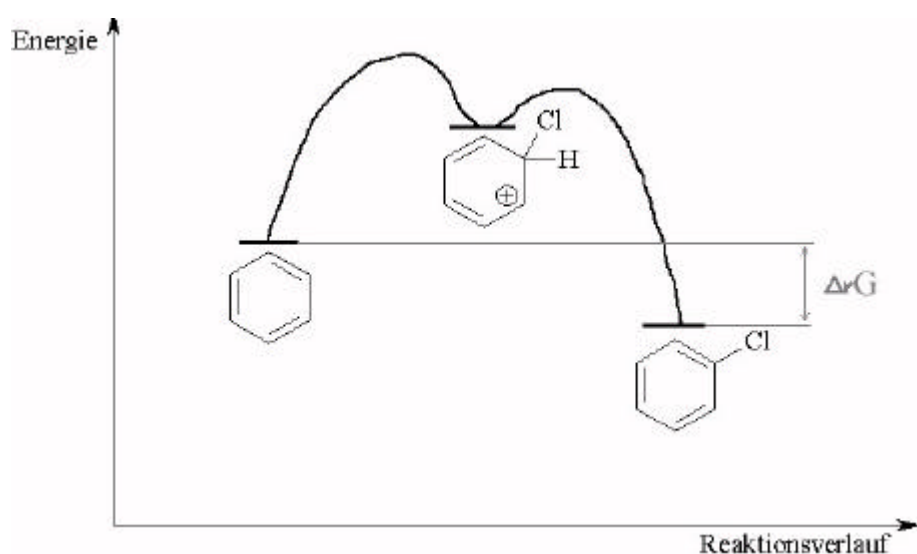
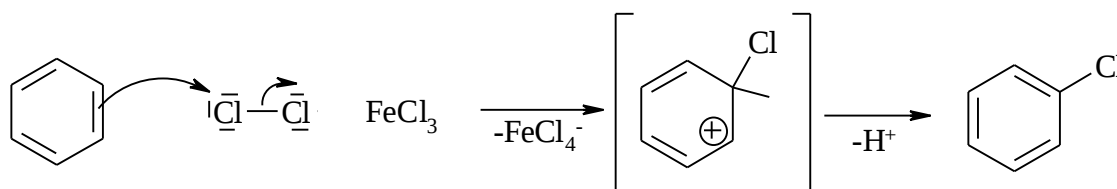
Lösung Aufgabe 4-

9

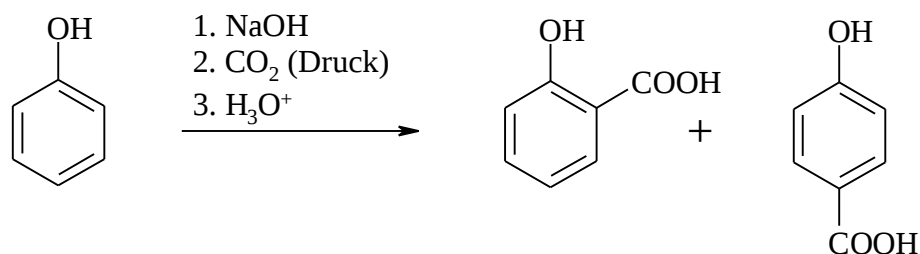
1.



2. Bei der Reaktion zur Verbindung E handelt es sich um eine elektrophile aromatische Substitution. Diese wird durch Eisen(III)chlorid katalysiert, indem sich ein $\text{FeCl}_4^- \rightleftharpoons \text{Cl}^+$ Komplex bildet, der wie elektrophiles Cl^+ reagiert.

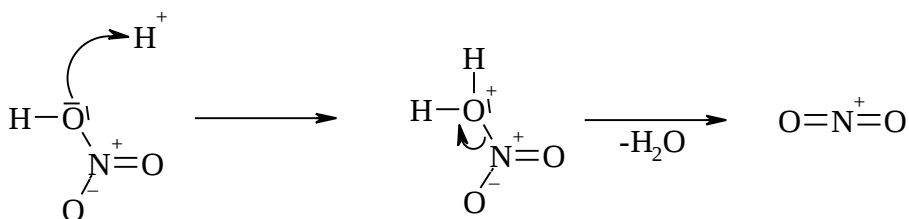


4. Bei dieser als Kolbe-Schmidt-Synthese bekannten Reaktion erfolgt eine direkte Carboxylierung des mesomeren Phenols. Die phenolische Hydroxygruppe dirigiert den Zweisubstituenten sowohl in ortho- als auch in para-Stellung:

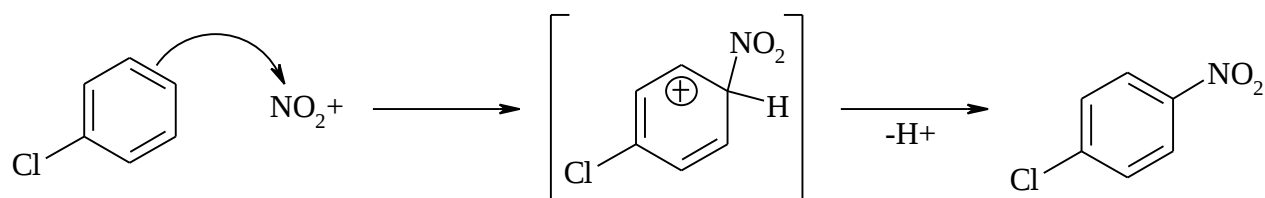


Das para-substituierte Produkt ist bei dieser Reaktion ein unerwünschtes Nebenprodukt, jedoch findet es noch als Konservierungsmittel Verwendung.

5. Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine elektrophile aromatische Substitution. In einem ersten Schritt wird die als Brönstedt-Base reagierende Salpetersäure durch die konz. Schwefelsäure protoniert:

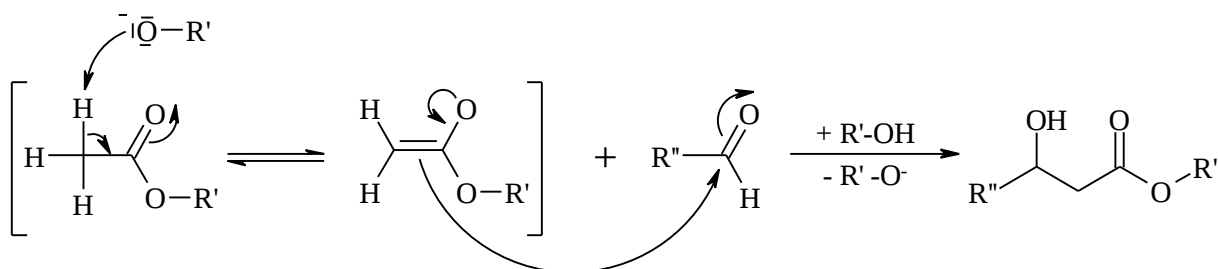


Das gebildete Nitroniumion reagiert als Elektrophil und greift den Aromaten an:

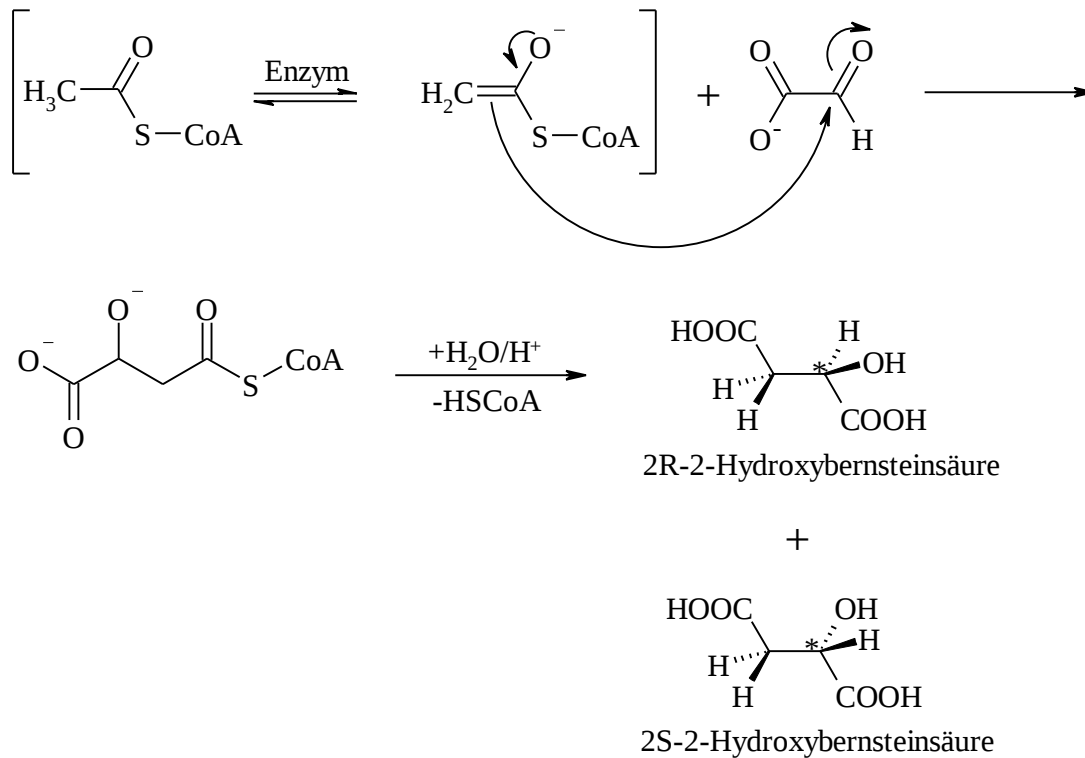


Lösung Aufgabe 4-10

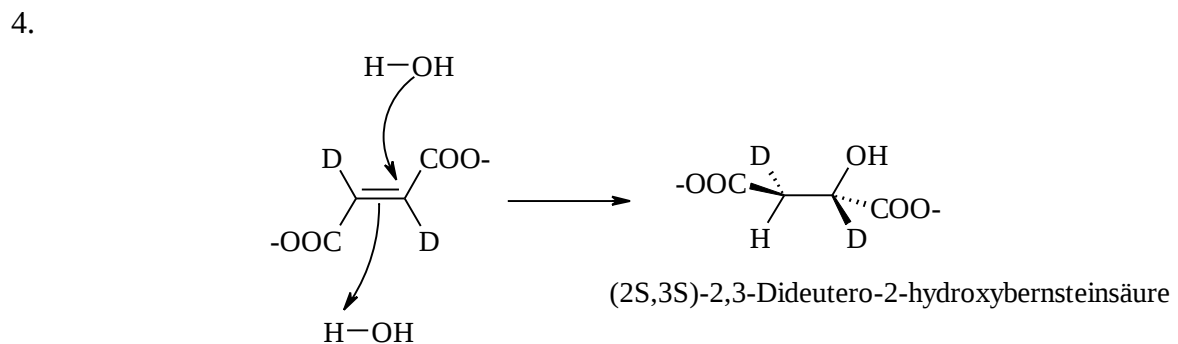
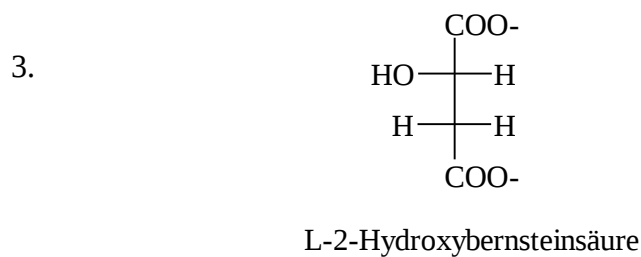
1. Bei dem Ester handelt es sich um eine C-H-azide Verbindung. Das Alkoholat ist in der Lage, die Methylgruppe des Esters zu deprotonieren. Das entstehende Carbanion greift den Aldehyd dann nucleophil an. Der Ester und das Alkoholat haben den gleichen Rest R' , damit es zu keiner Umesterung kommt.



2. Der Mechanismus ist der gleiche wie bei 1.



Es entstehen die beiden Enantiomere 2R-2-Hydroxybernsteinsäure und 2S-2-Hydroxybernsteinsäure.



Die Reaktion verläuft als anti-Addition.

Teil 3



Bombay, 6. bis 15. Juli 2001

Theoretische Klausur

Avogadrokonstante $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Gaskonstante $R = 8,315 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ Ladung des Elektrons $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ 1 Dalton = $1,661 \times 10^{-27} \text{ kg}$ Plancksche Konstante $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$ 1 eV = $1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$ Lichtgeschwindigkeit (im Vakuum) $c = 2,998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ 1 Å = 10^{-10} m 1 atomare Masseneinheit (1u) = $931,5 \text{ MeV}/c^2$ 1 bar = $10^5 \text{ Pa} = 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ Für Folgereaktionen 1. Ordnung $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ gilt: $[B]_t = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$

Außerdem stand ein Periodensystem zur Verfügung.

Theorie 1: Wasserstoffatom und Wasserstoffmolekül

Die beobachteten Wellenlängen im Linienspektrum des Wasserstoffatoms wurden erstmals von Johann Jakob Balmer, einem Schweizer Lehrer, mathematisch beschrieben:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad \text{Dabei ist } R_H = \frac{m_e \cdot e^4}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^3 \cdot c} = 109678 \text{ cm}^{-1} \text{ die Rydberg-}$$

konstante.

Niels Bohr leitete diese Gleichung 1913 theoretisch her. Sie kann leicht für jedes Ein-Elektron-Atom(oder Ion) verallgemeinert werden.

1.1 Berechnen Sie in der Balmerreihe die größte Wellenlänge in Å ($1\text{Å} = 10^{-10} \text{ m}$) von einfach ionisiertem Helium (He^+). Vernachlässigen Sie bei Ihrer Berechnung die Bewegung der Kerne.

1.2 Eine der Balmerformel analoge Formel läßt sich auf eine Serie von Spektrallinien anwenden, die auftreten, wenn Übergänge von höheren zum niedrigsten Energieniveau des Wasserstoffatoms stattfinden. Schreiben Sie diese Formel an und benutzen Sie sie, um die Energie des Grundzustandes eines Wasserstoffatoms in eV zu berechnen.

Ein "müonisches Wasserstoffatom" gleicht einem Wasserstoffatom, in dem das Elektron durch eine schwereres Teilchen, dem Müon, ausgetauscht wurde. Die Masse eines Müons ist 207 Mal größer als die des Elektrons, die Ladung ist aber identisch. Ein Müon ist sehr kurzlebig, diese Instabilität soll hier jedoch ignoriert werden.

1.3 Berechnen Sie die Energie des Grundzustandes und den Radius der ersten Bohrschen Bahn eines "müonisches Wasserstoffatoms". Vernachlässigen Sie bei Ihrer Berechnung die Bewegung der Kerne. Der Radius der ersten Bahn des Wasserstoffatoms

$$(\text{Bohrradius, } a_0 = \frac{\epsilon_0 \cdot h^2}{m_e \cdot e^2 \cdot \pi}) = 0,53 \text{ Å.}$$

Das klassische Bild einer Bahn in der Theorie von Bohr ist heute durch den quantenmechanischen Begriff "Orbital" ersetzt. Das Orbital $\psi_{1s}(r)$ des Grundzustandes eines Wasserstoffatoms ist gegeben durch:

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot a_0^3}} \cdot e^{-r/a_0} \quad \text{wobei } r \text{ der Abstand des Elektrons vom Kern und } a_0 \text{ der Bohrradius}$$

sind.

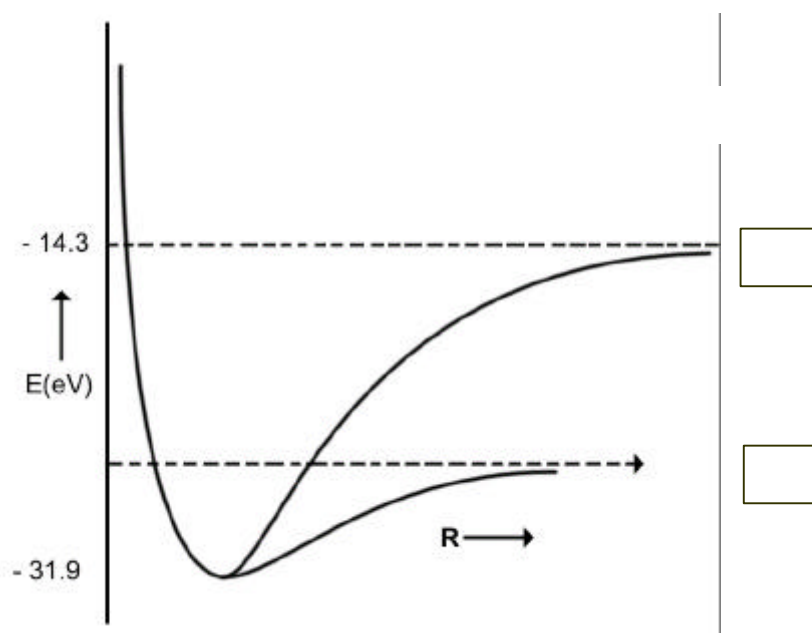
- 1.4** Betrachten Sie eine Kugelsschale mit dem Radius a_0 und der Dicke $0,001a_0$. Bestimmen Sie die Wahrscheinlichkeit, mit der das Elektron in dieser Kugelsschale zu finden ist. Das Volumen einer Kugelsschale mit dem inneren Radius r und einer geringen Dicke Dr ist $4\pi r^2 Dr$.

Das H_2 -Molekül kann auf zwei Arten dissoziieren:

- (i) $H_2 \rightarrow H + H$ (zwei getrennte Wasserstoffatome)
 (ii) $H_2 \rightarrow H^+ + H^-$ (ein Proton und ein Hydridion)

Der Graph Energie(E) in Abhängigkeit vom Kernabstand(R) im H_2 ist in der Abbildung schematisch dargestellt. Die atomaren und molekularen Energien sind im selben Maßstab angegeben.

- 1.5** Schreiben Sie die richtigen Dissoziationsarten (i) oder (ii) in die Kästchen.



- 1.6** Bestimmen Sie die Werte der Dissoziationsenergien (D_E in eV) für das H_2 -Molekül für Dissoziationsart (i) und Dissoziationsart (ii)
- 1.7** Berechnen Sie aus den gegebenen Daten die Energieänderung des Prozesses $H^- \rightarrow H + e^-$
- 1.8** H^- ist ein Zwei-Elektronen-System. Nehmen Sie an, dass die Bohrsche Energieformel für jedes Elektron gültig ist, wenn man Z durch Z_{eff} ersetzt. Berechnen Sie Z_{eff} für H^- .

Theorie 2: Phosphorsäure

Phosphorsäure hat eine große Bedeutung bei der Herstellung von Düngemitteln. Daneben finden Phosphorsäure und ihre verschiedenen Salze eine Vielzahl von Anwendungen in der Behandlung von Metallen, Lebensmitteln, Detergentien und Zahnpasta.

- 2.1 Die pK -Werte der drei aufeinander folgenden Protolyseschritte der Phosphorsäure betragen bei 25 °C: $pK_{a1} = 2,12$ $pK_{a2} = 7,21$ $pK_{a3} = 12,32$
Schreiben Sie die konjugierte Base des Dihydragenphosphations an und berechnen Sie deren pK_b -Wert.

Kleine Mengen Phosphorsäure werden benutzt, um den sauren Geschmack bei vielen soft drinks wie Coca Cola oder Rootbeer zu verursachen. Ein Cola mit der Dichte $1,00 \text{ g mL}^{-1}$ enthält 0,050 % Massenprozent Phosphorsäure.

- 2.2 Berechnen Sie den pH-Wert der Cola, wenn Sie annehmen, dass die Acidität nur von Phosphorsäure verursacht wird (vernachlässigen Sie den 2. und 3. Protolyseschritt).
- 2.3 Phosphorsäure wird in der Düngemittelindustrie gebraucht. $1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ ist die Gesamtkonzentration von Phosphorsäure in einer wässrigen Suspension eines Bodens. Der pH der Suspension beträgt 7,00
Berechnen Sie den jeweiligen Bruchteil der Konzentration der verschiedenen Phosphatspezies bezogen auf die Gesamtkonzentration. Nehmen Sie an, dass keine Bodenkomponente mit einer der Phosphatspezies reagiert.
- 2.4 Zink ist ein essenzielles Spurenelement. Pflanzen können Zink nur aus einer wässrigen Lösung aufnehmen. In einem gegebenen Bodenwasser mit $\text{pH} = 7,0$ wurde Zinkphosphat als einzige Quelle für Zink und Phosphat gefunden. Berechnen Sie die Konzentrationen von Zn^{2+} und PO_4^{3-} . K_{sp} für Zinkphosphat beträgt $9,1 \cdot 10^{-33}$.

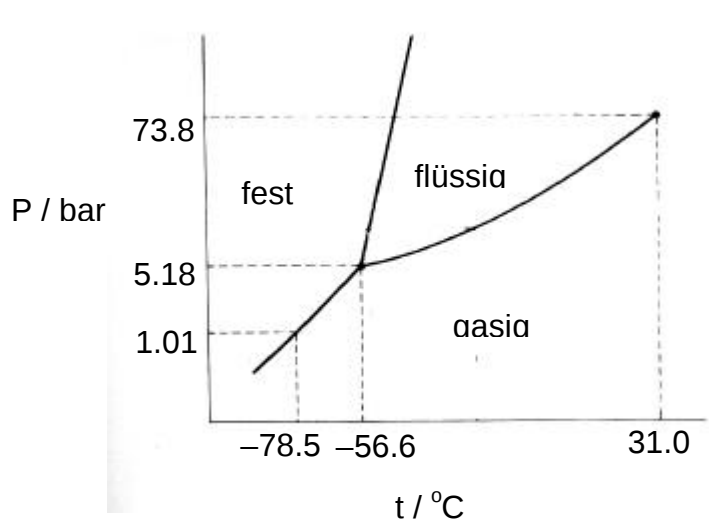
Theorie 3: Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik ist ein fundamentales Gesetz der Naturwissenschaften. In diesem Beispiel betrachten wir die Thermodynamik eines idealen Gases, Phasenübergänge und das Gleichgewicht.

3,00 mol CO_2 expandieren isotherm (im thermischen Kontakt mit der Umgebung; Temperatur = 15,0°C) gegen einen konstanten äußeren Druck von 1,00 bar. Das Ausgangsvolumen des Gases betrug 10,0 L, das Endvolumen 30,0 L.

- 3.1 Wählen Sie die korrekte Aussage für die Entropieänderungen des Systems (ΔS_{sys}) und der Umgebung (ΔS_{sur}):
- | | | | |
|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| a) $\Delta S_{\text{sys}} > 0$ | $\Delta S_{\text{sur}} = 0$ | b) $\Delta S_{\text{sys}} < 0$ | $\Delta S_{\text{sur}} > 0$ |
| c) $\Delta S_{\text{sys}} > 0$ | $\Delta S_{\text{sur}} < 0$ | d) $\Delta S_{\text{sys}} = 0$ | $\Delta S_{\text{sur}} = 0$ |
- 3.2 Berechnen Sie ΔS_{sys} , unter der Annahme, dass CO_2 ein ideales Gas ist.
- 3.3 Berechnen Sie ΔS_{sur}
- 3.4 Berechnen Sie die Entropieänderung des Universums. Stimmt Ihre Antwort mit dem 2. Hauptsatz überein?

Das Druck-Temperatur Phasendiagramm von CO_2 ist hier schematisch angegeben.
Es ist nicht maßstabsgerecht.

Phasendiagramm von CO_2

- 3.5 CO_2 -Gas unter 4,0 bar und $10,0^\circ\text{C}$ wird bei konstantem Druck abgekühlt. In diesem Prozess
a) wird es zunächst flüssig und dann fest b) wird es fest ohne flüssig zu werden.
- 3.6 Beginnend mit denselben Bedingungen wie in 3.5 wird CO_2 isotherm komprimiert. In diesem Prozess,
a) wird es zunächst flüssig und dann fest b) wird es fest ohne flüssig zu werden.
- 3.7 Berechnen Sie mit Hilfe der Daten des Phasendiagramms die molare Enthalpieänderung für die Sublimation von CO_2 . Geben Sie die Formel, die Sie benutzt haben, an.
- 3.8 CO -Gas wird häufig in der organischen Synthese benutzt. Es kann durch die Reaktion von CO_2 mit Graphit hergestellt werden. Zeigen Sie mit Hilfe der unten genannten Daten, dass die Gleichgewichtskonstante bei 298,15 K kleiner als eins ist.
- Bei 298,15 K $\text{CO}_2(\text{g}) : \Delta H^\circ = -393,51 \text{ kJ mol}^{-1} ; S^\circ = 213,79 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 $\text{CO}(\text{g}) : \Delta H^\circ = -110,53 \text{ kJ mol}^{-1} ; S^\circ = 197,66 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 $\text{C} (\text{Graphit}) : S^\circ = 5,74 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- 3.9 Bestimmen Sie die Temperatur, bei der die Reaktion die Gleichgewichtskonstante eins hat. Vernachlässigen Sie die geringen Änderungen der thermodynamischen Daten.
- 3.10 Die obige Reaktion (in 3.8) wird zwischen CO_2 und einem Überschuss von heißem Graphit bei 800°C und einem Gesamtdruck von 5,0 bar ausgeführt. Die Gleichgewichtskonstante K_p beträgt unter diesen Bedingungen 10,0. Berechnen Sie den Partialdruck von CO im Gleichgewicht.

Theorie 4: Beach Sand Mineral in Kerala

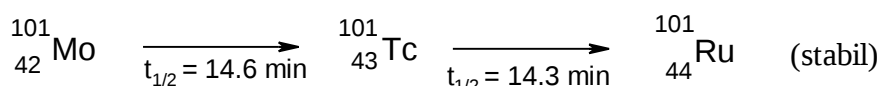
Monazit, ein Mineral, das in Strandsand vorkommt, ist eine reiche Quelle für Thorium. Eine typische Monazitprobe enthält etwa 9% ThO_2 und 0,35% U_3O_8 . ^{208}Pb bzw. ^{206}Pb sind die sta-

bilen Endprodukte der Zerfallsreihen von ^{232}Th bzw. ^{238}U . Das gesamte Blei im Monazit ist durch radioaktiven Zerfall entstanden.

Das massenspektrometrisch bestimmte Isotopenverhältnis $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ in einer Monazitprobe betrug 0,104. Die Halbwertszeiten von ^{232}Th bzw. ^{238}U betragen $1,41 \times 10^{10}$ Jahre bzw. $4,47 \times 10^9$ Jahre. Nehmen Sie an, dass ^{208}Pb , ^{206}Pb , ^{232}Th und ^{238}U vollständig seit ihrer Bildung im Monazitsand verblieben sind.

- 4.1 Berechnen Sie das Alter (Zeit seit der Entstehung) der Monazitprobe.
- 4.2 Berechnen Sie das Isotopenverhältnis $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ in der Monazitprobe.
- 4.3 Thorium-232 wird in der nuklearen Energiegewinnung genutzt. Bei der Bestrahlung mit thermischen Neutronen absorbiert ^{232}Th ein Neutron und das entstehende Isotop bildet nach mehreren aufeinander folgenden β^- -Zerfällen ^{233}U . Schreiben Sie die Kernreaktionen für die Bildung von ^{233}U aus ^{232}Th .

Bei der Kernspaltung von ^{235}U wird eine komplexe Mischung von Spaltprodukten gebildet. Das Spaltprodukt ^{101}Mo zerfällt wie folgt:



- 4.4 Eine frisch hergestellte reine radiochemische Probe von ^{101}Mo enthält zu Beginn 50000 Atome von ^{101}Mo . Wieviele Atome
 i) ^{101}Mo ii) ^{101}Tc iii) ^{101}Ru
 werden nach 14,6 min in der Probe sein?

Theorie 5: Halogenchemie

Halogene ergeben in Reaktionen untereinander oder mit anderen Elementen eine Vielzahl von Verbindungen mit unterschiedlichen Strukturen, Bindungsarten und chemischen Eigenschaften. Metallhalogenide, Halogenderivate und Interhalogenverbindungen sind die wichtigsten Vertreter von Halogenverbindungen.

(A) Photographie

Ein Schwarz-Weiß-Photofilm hat eine Beschichtung bestehend aus Silberbromid in einem Trägermittel wie z.B. Celluloseacetat.

- 5.1 Schreiben Sie die photochemische Reaktion auf, die stattfindet, wenn Licht auf AgBr(s) fällt.
- 5.2 Während des Entwicklungsprozesses wird das unbelichtete AgBr herausgewaschen. Dabei wird Ag(I) mit Natriumthiosulfatlösung komplexiert. Schreiben Sie die abgestimmte Reaktionsgleichung für diesen Vorgang auf.
- 5.3 Dieses Waschwasser wird oft als Abfall entsorgt. Man kann aber das Silber zurückgewinnen, indem man zuerst Cyanid und dann Zink zusetzt. Formulieren Sie die abgestimmten Reaktionsgleichungen für die Reaktionen, die dabei ablaufen.

(B) Molekülgeometrien, Spektren und Reaktivität

Fluor ist das reaktivste Halogen. Es reagiert mit den anderen drei Halogenen Cl_2 , Br_2 und I_2 unter definierten Bedingungen zu einem vieratomigen, bzw. einem sechsatomigen bzw. einem achtatomigen Molekül.

- 5.4** Schreiben Sie die Formeln und die 3-dimensionalen Strukturen dieser Interhalogenverbindungen unter Berücksichtigung der VSEPR-Theorie auf. Geben Sie die Lage der Freien Elektronenpaare am Zentralatom an, sofern welche vorhanden sind.

Ioddampf und Chlorgas werden gemischt und in ein Massenspektrometer eingebracht. Man beobachtet zwei verschiedene Sets (A und B) von Peaks (m/z), die die Molekülpeaks von zwei verschiedenen chemischen Spezies darstellen.

A : (162,164)

B : (464, 466, 468, 470, 472, 474, 476)

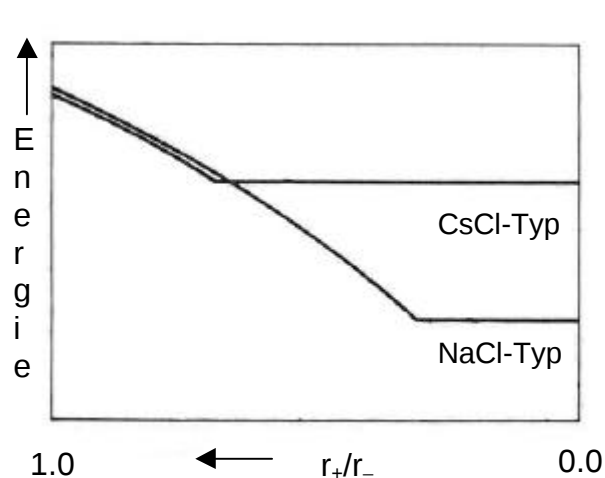
- 5.5** Identifizieren Sie die Molekülspezies, die den m/z -Werten $m/z = 162, 164, 466$ und 476 entsprechen. Zeichnen Sie die Struktur der schwersten Spezies ($m/z = 476$) und geben Sie eindeutig die Lage der freien Elektronenpaare des/der Iodatoms/e an. Geben Sie die Isotopenzusammensetzung jeder Spezies an.

Im wässrigen Milieu oxidiert Chlorgas Natriumthiosulfat zu einem Ion mit Schwefel in der höchst möglichen Oxidationsstufe.

- 5.6** Schreiben Sie die abgestimmte Reaktionsgleichung für diese Reaktion auf.
- 5.7** Zeichnen Sie die Lewisstrukturformel des Thiosulfations. Markieren Sie mit einem Kreis das Schwefelatom mit dem niedrigeren Oxidationszustand.
- 5.8** Chlordioxid reagiert mit Natriumhydroxid wie unten gezeigt. Identifizieren Sie die Produkte X und Y (beide enthalten Chloratome) und stimmen Sie die Gleichung ab.
- $$() \text{ClO}_2 + () \text{NaOH} \rightarrow () \text{X} + () \text{Y} + \text{H}_2\text{O}$$
- 5.9** Die Reaktion von Chlor mit Alkalilauge wird bei der Herstellung von Bleichmitteln eingesetzt. Schreiben Sie die abgestimmte Reaktionsgleichung für diese Umsetzung.
- 5.10** Geben Sie die Oxidationszahl/-en von Chlor im Bleichmittel an.

(C) Alkalimetallhalogenide und Röntgenstrukturkristallographie

Röntgenstrukturkristallographie dient zur Bestimmung der Struktur von Metallhalogeniden. Das Verhältnis der Radien (r_+/r_-) ist ein nützlicher Parameter um die Struktur und Stabilität zu erklären. Eine Tabelle mit den Radienverhältnissen (r_+/r_-) einiger Alkalihalogenide finden Sie weiter unten. Für die Kristallstrukturen des NaCl-Typs und des CsCl-Typs werden die Änderung des elektrostatischen Anteils an der Gitterenergie von Alkalihalogeniden mit dem Radiusverhältnis (wobei r_- konstant gehalten wird) schematisch gezeigt.



	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Cl ⁻	0,33	0,52	0,74	0,82	0,93
Br ⁻	0,31	0,49	0,68	0,76	0,87
I ⁻	0,28	0,44	0,62	0,69	0,78

- 5.11 Für ein gegebenes Anion erreicht die Energie im NaCl-Typ bei sinkendem r_+/r_- - Verhältnis einen stabilen Wert, wegen....
- Kation-Kation-Kontakt entlang der Flächendiagonale.
 - Anion-Anion-Kontakt entlang der Flächendiagonale.
 - Kation-Anion-Kontakt entlang der Zellkante.
- 5.12 Welches der folgenden Halogenide (LiBr, NaBr und RbBr) durchläuft wahrscheinlich die Phasenumwandlung vom NaCl-Typ zum CsCl-Typ, wenn man Temperatur und/oder Druck verändert?
- 5.13 Berechnen Sie das r_+/r_- -Verhältnis, bei dem die Energie im CsCl-Typ beginnt, konstant zu bleiben.
- 5.14 Man verwendet Cu K α Röntgenstrahlung ($\lambda = 154$ pm). Beugung tritt an einem KCl-Kristall (kubisch-flächenzentriert) bei einem Winkel $\theta = 14,2^\circ$ auf. Berechnen Sie die Gitterkonstante a für KCl unter der Voraussetzung, dass Beugung a) an den Ebenen mit $h^2 + k^2 + l^2 = 4$, und b) in einem kubischen Kristall mit $d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ stattfindet, wobei 'd' den Abstand zwischen benachbarten hkl- (Miller)-Ebenen bezeichnet, und c) Reflexionen im kfz-Gitter nur an Ebenen stattfinden, die Millerindizes haben, die entweder alle gerade oder alle ungerade sind.
- 5.15 Füllen Sie die Tabelle für die übernächsten und überübernächsten Nachbarn eines K⁺-Ions im KCl-Gitter aus.

Übernächste Nachbarn			Überübernächste Nachbarn		
Anzahl	Vorzeichen der Ladung	Abstand (pm)	Anzahl	Vorzeichen der Ladung	Abstand (pm)

- 5.16 Bestimmen Sie den geringsten Beugungswinkel q , der für die KCl-Struktur möglich ist.

Theorie 6: Organische Chemie der Indischen Gewürze

Der Wurzelstock des Ingwers (*Zingiber officinale*) ist für seine geschmacklichen und medizinischen Eigenschaften bekannt. Ayurveda, die traditionelle indische Medizin, verwendet Ingwer für die Behandlung von Magendarmproblemen, Erkältungen und anderen Beschwerden. Verschiedene Verbindungen sind für die Schärfe des Ingwers verantwortlich. Darunter befinden sich viele einfache, substituierte Aromaten mit unterschiedlichen Seitenketten. Drei von ihnen, Zingeron, (+)[6] Gingerol (im weiteren als "Gingerol" bezeichnet) und Shogaol sind besonders wichtig.

Zingeron $C_{11}H_{14}O_3$ **Gingerol** $C_{17}H_{26}O_4$ **Shogaol** $C_{17}H_{24}O_3$

6.1 Zingeron gibt mit $FeCl_3$ und 2,4-DNP (2,4-Dinitrophenylhydrazin) positive Reaktionen.

Es reagiert nicht mit Tollen's-Reagens. Welche der folgenden funktionellen Gruppen sind demnach in Zingeron enthalten:

- | | |
|---------------------------|----------------|
| a) Alkoholisches Hydroxyl | e) Ester |
| b) Carbonyl (Aldehyd) | f) Alkoxy |
| c) Carbonyl (Keton) | g) ungesättigt |
| d) Phenolisches Hydroxyl | |

Tabelle 1 : 1H NMR Spektraldaten von Zingeron

Chem. Verschieb. (δ)	Multiplizität	Relative Intensität
2.04	Singulett	3
2.69, 2.71	zwei (nahbeieinanderliegende) Triplets gleicher Intensität	4
3.81	Singulett	3
5.90	breites Singulett (mit D_2O austauschbar)	1
6.4 – 6.8	zwei Dubletts mit ähnlichen chem. Verschiebungen und ein Singulett	3

Tabelle 2 : Ungefähre 1H chemische Verschiebungen (δ)

alkyl - H	0.9 - 1.5	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}-\text{C}- \\ \end{array}$	3.4 - 3.6
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH} < \end{array}$	2.0 - 2.7	$\begin{array}{c} > \text{C} = \text{C} < \text{H} \\ < \end{array}$	4.0 - 7.0
Ph - CH <	2.3 - 2.9	Ph - H	6.0 - 8.0
- O - CH <	3.3 - 3.9	Ar - OH	4.0 - 11.0

Spin-Spin-Kopplungskonstanten (J) einiger Protonen.

Alkene	<i>cis</i>	5 – 14 Hz (meistens ca. 6 – 8 Hz)
	<i>trans</i>	11– 19 Hz (meistens ca. 14 – 16 Hz)

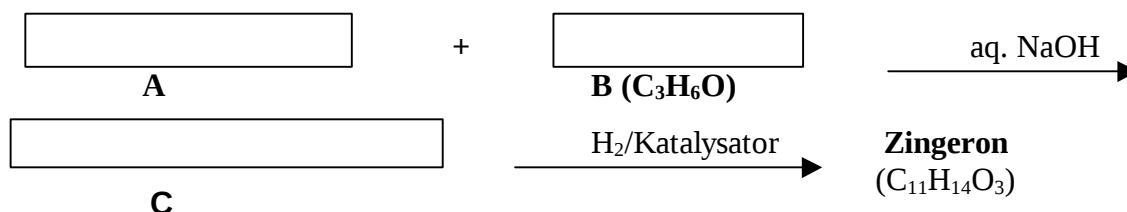
Bei der Bromierung mit Bromwasser liefert Zingeron nur ein einziges am Ring einfach-bromiertes Produkt. Das IR-Spektrum von Zingeron weist auf die Anwesenheit einer schwachen intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung hin. Diese bleibt auch nach einer Clemmenson-Reduktion (Zn–Hg/HCl) bestehen.

6.2 Mit den obigen Informationen leiten Sie Folgendes ab :

- Die Seitenkette des Zingeron
- Übrige Substituenten am aromatischen Ring
- Relative Positionen der Substituenten am Ring

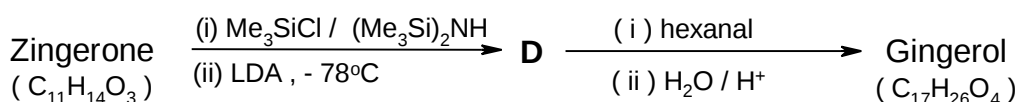
6.3 Zeichnen Sie damit eine mögliche Struktur des Zingeron.

6.4 Vervollständigen Sie folgendes Syntheschema von Zingeron.



[Kopieren Sie die Struktur A in Aufgabe 6.6]

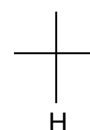
6.5 Zingeron kann man leicht mit folgender Reaktionsfolge in Gingerol umwandeln.



Anmerkungen :

- Me₃SiCl / (Me₃Si)₂NH wird benutzt, um –OH in –OSiMe₃ umzuwandeln; die –SiMe₃-Gruppe kann durch saure Hydrolyse entfernt werden.
- LDA steht für Lithium-diisopropylamid, eine starke, sterisch stark gehinderte, nicht-nukleophile Base.

- Zeichnen Sie die Struktur von **D**.
- Zeichnen Sie die Struktur von Gingerol.
- Vervollständigen Sie die Fischer-Projektion des *R*- Enantiomeren von Gingerol.



- iv. In obiger Reaktionsfolge (6.5) entstehen 2–3% eines anderen Konstitutionisomeren (**E**) des Gingerol. Zeichnen Sie die wahrscheinliche Struktur von **E**.
- v. Wird die Verbindung **E** gebildet als....
 (a) ein Enantiomerenpaar? (b) ein Gemisch von Diastereomeren?
 (c) einem Gemisch von einem Enantiomerenpaar und einem MesoIsomeren?
- vi. Erhitzt man Gingerol ($C_{17}H_{26}O_4$) mit einer milden Säure (wie z.B. $KHSO_4$) erhält man Shogaol ($C_{17}H_{24}O_3$). Zeichnen Sie die Struktur von Shogaol.
- 6.6** Turmeric (*Curcuma longa*) ist in der Indischen Küche ein weitverbreitetes Gewürz, das auch in der Ayurveda-Medizin verwendet wird. Curcumin ($C_{21}H_{20}O_6$), ein Wirkstoff des Turmeric, ist dem Gingerol strukturell verwandt. Es zeigt eine Keto-Enol-Tautomerie. Curcumin ist verantwortlich für die gelbe Farbe und den scharfen Geschmack von Turmeric.
- Das 1H NMR-Spektrum der Ketoform des Curcumin zeigt aromatische Signale, die denen des Gingerol ähnlich sind. Es zeigt auch ein Singulett bei etwa $\delta = 3.5$ (2H) und zwei Dubletts (jeweils 2H) bei $\delta = 6-7$ mit $J = 16$ Hz. Man erhält es durch Kondensation von **ZWEI** Molekülen **A** (siehe 6.4) mit einem Molekül Pentan-2,4-dion.
- i. Zeichnen Sie die stereochemische Struktur von Curcumin.
- ii. Zeichnen Sie die Enolform von Curcumin
- iii. Curcumin ist aufgrund welches Strukturelementes gelb?
 a) Phenylring b) Carbonylgruppe
 c) Ausgedehntes konjugiertes System d) Hydroxylgruppe

Theorie 7: Peptide und Proteine

Proteinfaltung

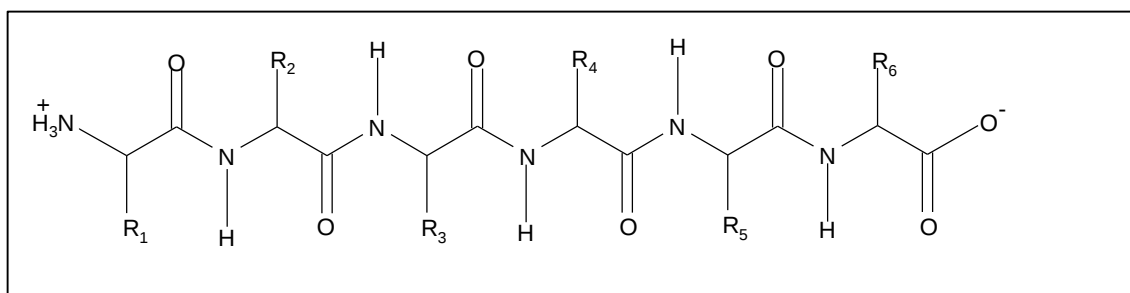
Von Proteinen (Polypeptiden) ist bekannt, dass sie verschiedene Raumstrukturen (Konformationen) bilden. In einer Konformation ist das Gerüst nahezu vollständig gestreckt (wie z.B. in einer parallelen oder antiparallelen β -Faltblattstruktur) und in einer anderen Konformation liegt eine vollständig gefaltete Struktur vor (wie in einer α -Helix).

7.1 Die Gesamtlänge eines Hexapeptids, wenn es vollständig gestreckt vorliegt, beträgt etwa:

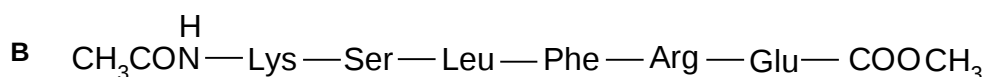
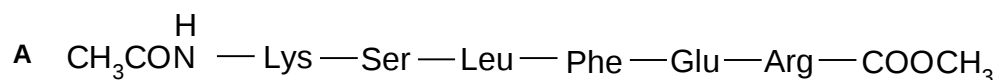
- a) 10 Å b) 15 Å c) 20 Å d) 25 Å

Aminosäuren	Struktur	Molekül- masse(Da)
Glu – Glutaminsäure	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	147
Hms – Homoserin	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	119
Leu – Leucin	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array}$	131
Met – Methionin	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	149
Lys – Lysin	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	146
Phe – Phenylalanin	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{array}$	165
Arg – Arginin	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{NH} \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array}$	174
Ser – Serin	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	105

7.2 Nehmen Sie an, dass das folgende Hexapeptid in einer α -Helix-Konformation vorliegt. Verbinden Sie mit einem Pfeil mögliche Sauerstoffatome und zugehörige Amid-NH-Gruppe, die eine Wasserstoffbrückenbindung eingehen können.



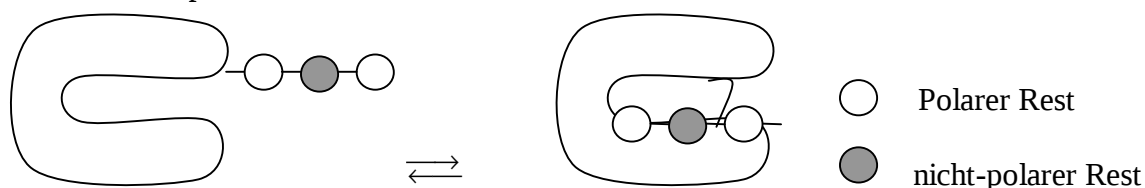
- 7.3** Die folgenden zwei Hexapeptide (**A** und **B**) zeigen unterschiedliche räumliche Strukturen in Wasser bei pH 7,0, besonders wenn die Hydroxylgruppe des Serins phosphoryliert wird. **A** zeigt eine nicht sehr ausgeprägte α -Helixstruktur, die sich aber nach der Serin-Phosphorylierung verstärkt. **B** hat eine schwache helicale Struktur und liegt nach der Serin-Phosphorylierung vollständig ungeordnet vor. Zeichnen Sie Verbindungspfeile, die die Wechselwirkungen zwischen den Aminosäureresten angeben, die für das unterschiedliche Verhalten nach der Phosphorylierung verantwortlich sind.



Untersuchen Sie den nachfolgenden Prozess einer Faltung/Entfaltung eines Tripeptid-Segmentes in einem großen Protein. Die Änderung der freien Enthalpie (ΔG) hängt ab von der Wechselwirkung des ungefalteten Tripeptids mit dem Lösungsmittel Wasser und mit dem Rest des Proteins im gefalteten Zustand (siehe Zeichnung unten).

Nehmen Sie an, dass das Tripeptid einen nicht-polaren (hydrophoben, in der Abb. dunkel unterlegt) und zwei polare (hydrophile, in der Abb. weiß) Aminosäurereste enthält. Für Ihre Berechnungen benutzen Sie die nachfolgenden genäherten ΔG -Werte:

- | | | |
|-----|--|--------------------------------------|
| (a) | von einem nicht-polaren Rest und dem Lösemittel (Wasser) | $\Delta G = +8 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| (b) | von einem nicht-polaren Rest und dem Rest des Proteins | $\Delta G = -4 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| (c) | von einem polaren Rest und dem Lösemittel (Wasser) | $\Delta G = -16 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| (d) | von einem polaren Rest und dem Rest des Proteins | $\Delta G = -14 \text{ kJ mol}^{-1}$ |



Tripeptid- Segment in ungefalteter Form

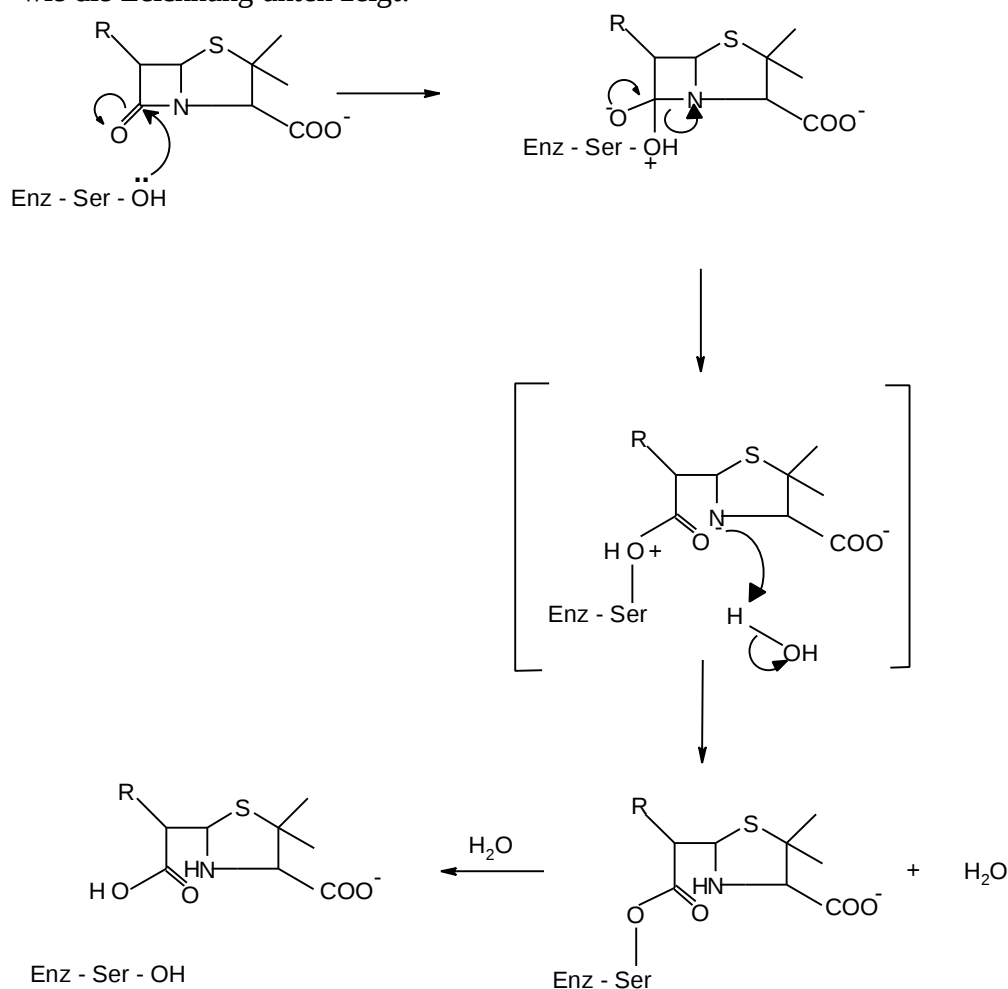
Tripeptid- Segment in gefalteter Form

7.4 Berechnung von ΔG für die Faltung des Tripeptid-Segments.

7.5 Berechnung von ΔG für die Faltung des Tripeptid-Segments, wenn alle drei Reste polar sind.

b - Lactamase und Medikamenten- Resistenz

Penicilline sind effektive Medikamente zur Bekämpfung bakterieller Infektionen. Eine alarmierende Entwicklung der letzten Jahre war aber das Auftreten von medikamentenresistenten Bakterien. Penicillinresistenz entsteht durch die Ausschüttung eines Enzyms mit Namen β -Lactamase (auch bekannt als Penicillinase), das Penicillin durch Öffnung des β -Lactamringes inaktiviert. Der Mechanismus für diese Öffnung des β -Lactam-Ringes besteht aus einem nucleophilen Angriff durch die OH-Gruppe des Serins auf das aktive Zentrum des Enzyms, wie die Zeichnung unten zeigt.



Es wurden Versuche zur Charakterisierung der β -Lactamase aus *Staphylococcus aureus* durchgeführt. Behandelt man das reine Enzym mit radioaktiv markiertem $[^{32}\text{P}]$ Phosphorylierungs-Reagens, wird nur das aktive Zentrum des Serins markiert. Eine Analyse zeigte, dass

der Serinanteil {Molekülmasse = 105 Masseneinheiten (Da)} 0,35% der Gesamtmasse der β -Lactamase ausmacht.

7.6 Berechnen Sie die minimale Molekülmasse der β -Lactamase.

7.7 Die ungefähre Anzahl an Aminosäuren in einem typischen Protein dieser Größe beträgt: a) 100 b) 150 c) 275 d) 375

7.8 Um das aktive Zentrum zu sequenzieren wurde die β -Lactamase mit Trypsin, einem spezifischen Enzym hydrolysiert. Dabei ergab sich ein Hexapeptid P1, welches das aktive Zentrum Serin enthielt. Eine Analyse ergab die folgenden Aminosäuren in äquimolarer Menge: Glu, Leu, Lys, Met, Phe und Ser.

Die Behandlung von P1 mit Edman-Reagens (Phenylisothiocyanat) liefert das Phenylthiohydantoin (PTH) - Derivat von Phenylalanin und ein Peptid P2.

Umsetzung von P1 mit Bromcyan (CNBr) ergibt ein saures Tetrapeptid P3 und ein Dipeptid P4.

Behandlung von P2 mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzen und nachfolgender vollständiger Hydrolyse führt zu N-2,4-Dinitrophenyl-Glu.

P1, P2, und P3 enthalten das aktive Zentrum Serin.

Leiten Sie aus den obigen Informationen die Aminosäuresequenz von P1, P2, P3 und P4 ab.

7.9 Berechnen Sie die Molekülmasse von P3 mit Hilfe der Aminosäuretafel in Masseneinheiten (Da).

7.10 Das aktive Zentrum der β -Lactamase bildet eine einzigartige Mikroumgebung, die die katalytische Serin-OH-Gruppe zu einem äußerst reaktiven Nucleophil macht. Die Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung für die durch β -Lactamase katalysierte Reaktion beträgt 350 s^{-1} . Für die Hydrolyse von Penicillin durch die freie Serin-OH-Gruppe (bei 1M) beträgt die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion mit pseudo-erster Ordnung $0,5 \text{ s}^{-1}$.

Berechnen Sie aus den gegebenen Informationen die effektive Konzentration des Nucleophils im aktiven Zentrum des Enzyms.

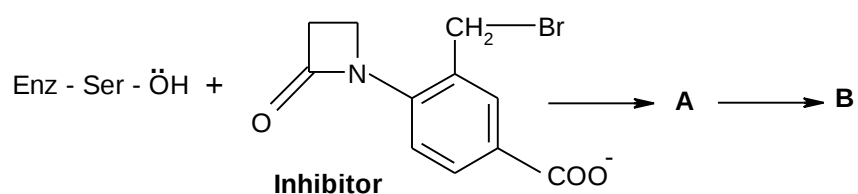
7.11 Ein Molekül, das mit Penicillin um die Bindung an das aktive Zentrum der β -Lactamase konkurriert, kann das Enzym hemmen. Die Dissoziationskonstanten (K_D) für den Inhibitor-Lactamase-Komplex von drei verschiedenen Inhibitoren werden nachfolgend gegeben:

Inhibitor	Dissoziationskonstante (K_D)
A	2.0×10^{-3}
B	1.0×10^{-6}
C	5.0×10^{-9}

Geben Sie an, welcher der Inhibitoren der effektivste ist, um Penicillin gegen β -Lactamase zu schützen.

Ein β -Lactamase-Hemmer wurde theoretisch entwickelt. Bei der Bindung an das aktive Zentrum des Enzyms erfolgt ein nucleophiler Angriff der OH-Gruppe des Serins, was zu einer Öffnung der β -Lactamringeinheit des Inhibitors und der Eliminierung von Br^- führt. Als Ergebnis wird ein reaktives Elektrophil gebildet, welches einen aktiven Rest X angreift und dadurch das Enzym inaktiviert.

- 7.12** Mit den obigen Informationen identifizieren Sie das Elektrophil (A) und das Endprodukt (B), das bei der Enzym-Desaktivierung durch den gezeigten Inhibitor gebildet wird.



Die Lösungen der theoretischen Klausur

Lösung Aufgabe 1

1.1 Längste Wellenlänge für $n = 3$, eingesetzt in die gegebene Formel: $\lambda = 1641,1 \text{ \AA}$

$$1.2 \quad \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ für } n = 2, 3, \dots \quad E = h \cdot c \cdot R_H \quad E = -13,6 \text{ eV}$$

$$1.3 \text{ Energie im Grundzustand} \quad = -207 \cdot 13,6 \text{ eV} = -2,82 \text{ keV}$$

$$\text{Radius der ersten Bohrschen Bahn} \quad = 0,53 \text{ \AA} / 207 = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$$

$$1.4 \text{ Wahrscheinlichkeit} = |\psi_{1s}(a_0)|^2 \cdot 4\pi a_0^2 \cdot 0,001 a_0 = 0,004 \cdot e^{-2} = 5,41 \cdot 10^{-4}$$

1.5 Oberes Kästchen (ii), unteres Kästchen (i)

$$1.6 \quad D_E(i) = 2 \cdot (-13,6 \text{ eV}) - (-31,9 \text{ eV}) = 4,7 \text{ eV} \quad D_E(ii) = -14,3 \text{ eV} - (-31,9 \text{ eV}) = 17,6 \text{ eV}$$

$$1.7 \text{ Elektronenaffinität} = -13,6 \text{ eV} - (-14,3 \text{ eV}) = 0,7 \text{ eV}$$

$$1.8 \quad -13,6 + 27,2 \cdot Z_{\text{eff}}^2 = 0,7 \quad Z_{\text{eff}} = 0,7$$

Lösung Aufgabe 2

2.1 Die konjugierte Base zu $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ ist HPO_4^{2-}

$$\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{b2} = 14 \quad \rightarrow \quad \text{p}K_{b2} = 6,79$$

$$2.2 \quad c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,5/98 \text{ mol/L} = 0,0051 \text{ mol/L}$$

$$\begin{array}{ccc} \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} & \rightleftharpoons & \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+ \\ 0,0051 - x & & x \quad x \\ 10^{-2,12} = \frac{x^2}{0,0051 - x} & \rightarrow & x = 3,49 \cdot 10^{-3} \quad \rightarrow \quad \text{pH} = 2,46 \end{array}$$

2.3 C sei die Gesamtkonzentration von Phosphorsäure. Setzt man

$$f_0 = \frac{\text{H}_3\text{X}}{C} \quad f_1 = \frac{\text{H}_2\text{X}^-}{C} \quad f_2 = \frac{\text{HX}^{2-}}{C} \quad f_3 = \frac{\text{X}^{3-}}{C} \text{ so ist}$$

$$f_0 + f_1 + f_2 + f_3 = 1 \quad \text{Außerdem ist dann} \quad K_{a1} = \frac{f_1}{f_0} \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+),$$

$$K_{a1} = \frac{f_2}{f_1} \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) \quad \text{und} \quad K_{a2} = \frac{f_3}{f_2} \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+). \text{ Diese Gleichungen führen zu}$$

$$f_0 = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)^3}{D}, \quad f_1 = \frac{K_{a1} \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)^2}{D}, \quad f_2 = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{D}, \quad f_3 = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}}{D}$$

$$\text{wobei } D = K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) + K_{a1} \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)^2 + c(\text{H}_3\text{O}^+)^3 \text{ ist.}$$

Mit $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-7}$ und den Werten für K_a ergibt sich für den jeweiligen Bruchteil von

$$\begin{array}{llll} \text{H}_3\text{PO}_4 & f_0 = 8,15 \cdot 10^{-6} & \text{H}_2\text{PO}_4^- & f_1 = 0,619 \\ \text{HPO}_4^{2-} & f_2 = 0,381 & \text{PO}_4^{3-} & f_3 = 1,83 \cdot 10^{-6} \end{array}$$

2.4 Es sei S mol/L die Löslichkeit von $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ in Wasser. Dann ist $c(\text{Zn}^{2+}) = 3 \cdot S$ mol/L.

Die Gesamtkonzentration der Phosphatspezies beträgt $2 \cdot S$ mol/L.

$$c(\text{PO}_4^{3-}) = f_3 \cdot 2 \cdot S \text{ mol/L}, \quad f_3 \text{ ist in 2.3 berechnet } f_3 = 1,83 \cdot 10^{-6}.$$

$$K_{\text{sp}} = c(\text{Zn}^{2+})^3 \cdot c(\text{PO}_4^{3-})^2 \quad 9,1 \cdot 10^{-33} = (3S)^3 \cdot (f_3 \cdot 2S)^2$$

$$\rightarrow \text{Löslichkeit von } \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \quad S = 3,0 \cdot 10^{-5} \quad \rightarrow \quad c(\text{Zn}^{2+}) = 9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

Lösung Aufgabe 3

3.1 c)

3.2 Da ΔS_{sys} unabhängig vom Weg ist, kann es auch für die isotherme reversible Expansion berechnet werden:

$$\Delta S_{\text{sys}} = n \cdot R \cdot \ln(V_{\text{Ende}}/V_{\text{Anfang}}) \quad \Delta S_{\text{sys}} = 27,4 \text{ JK}^{-1}.$$

$$3.3 \quad q = p_{\text{außen}} \cdot \Delta V \quad \Delta S_{\text{sur}} = -q/T \quad \Delta S_{\text{sur}} = -6,94 \text{ JK}^{-1}.$$

$$3.4 \quad \Delta S_{\text{uni}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} \quad \Delta S_{\text{uni}} = 20,5 \text{ JK}^{-1}. \text{ Das stimmt mit dem 2. Hauptsatz überein.}$$

3.5 b) 3.6 a)

$$3.7 \quad \ln(p_2/p_1) = \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \Delta H_{\text{sub}} = 26,1 \text{ kJ/mol}$$

$$3.8 \quad \Delta H^0 = 172,45 \text{ kJ/mol} \quad \Delta S^0 = 176 \text{ JK}^{-1} \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = 120 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^0 > 0 \rightarrow K < 1$$

$$3.9 \quad \Delta G^0 = 0 \text{ genau dann wenn } \Delta H^0 = T \cdot \Delta S^0 \rightarrow T = 980 \text{ K}$$

$$\begin{array}{llll} 3.10 & \text{CO}_2 & + & \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{CO} \\ & 1 - \alpha & & 2\alpha \\ \text{Partialdruck} & \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot 5 & & \frac{2\alpha}{1 + \alpha} \cdot 5 \\ K_p = p^2(\text{CO})/p(\text{CO}_2) & & & p(\text{CO}) = 3,7 \text{ bar} \end{array}$$

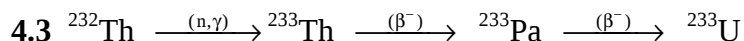
Lösung Aufgabe 4

$$4.1 \quad N = N_0 \cdot e^{-t \cdot \ln 2 / t_{1/2}} \quad \frac{N_0 - N}{N} = e^{t \cdot \ln 2 / t_{1/2}} - 1$$

mit $(N_0 - N)$ = Gesamtzahl der zerfallenen ^{232}Th – Atome
= Gesamtzahl der gebildeten ^{206}Pb – Atome

$$\frac{N_0 - N}{N} = 0,104 \quad e^{t \cdot \ln 2 / 1,41 \cdot 10^{10}} = 1,104 \quad t = 2,23 \cdot 10^9 \text{ Jahre}$$

4.2 x sei das gesuchte Verhältnis $x = e^{t \cdot \ln 2 / t_{1/2}} - 1$
mit $t = 2,01 \cdot 10^9$ Jahre und $t_{1/2} = 4,47 \cdot 10^9$ Jahre $x = 0,366$

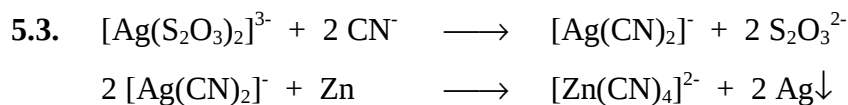
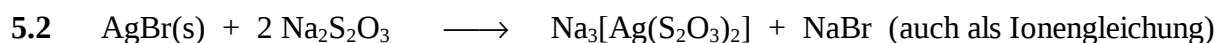
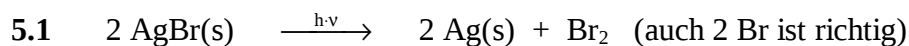


4.4 i) Nach Ablauf der Halbwertszeit $N_1 = 25000$ Atome Mo

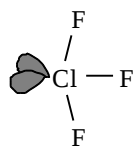
ii) $N_2 = \frac{\lambda_1 N_0}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})$ bei $t = 14,6$ min $N_2 = 1710$ Atome Tc
mit $N_0 = 50000$, $\lambda_1 = \ln 2 / (14,6 \text{ min})$, $\lambda_2 = \ln 2 / (14,3 \text{ min})$

iii) $N_3 = N_0 - N_1 - N_2$ $N_3 = 790$ Atome Ru

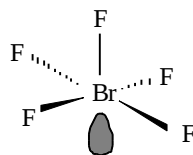
Lösung Aufgabe 5



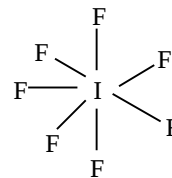
5.4



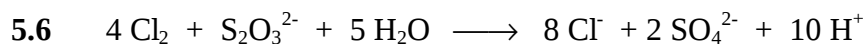
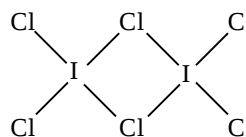
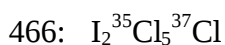
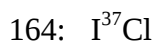
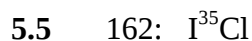
ClF_3



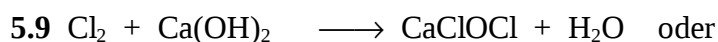
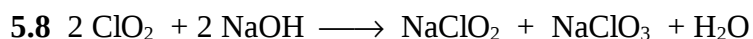
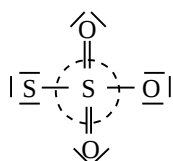
BrF_5



IF_7



5.7



5.10 -1 und +1

5.11 (b)

5.12 RbBr

5.13 In der CsCl-Struktur ist die Kantenlänge $a = 2 \cdot r^-$.

Die Raumdiagonale beträgt $\sqrt{3} \cdot a = 2 \cdot (r^+ + r^-) \rightarrow r^+/r^- = \sqrt{3} - 1 = 0,732$

5.14 $\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ $d_{200} = \lambda / (2d \cdot \sin\theta) = 314 \text{ pm}$

$$d_{200} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{2^2 + 0^2 + 0^2}} = \frac{a}{2} \rightarrow a = 628 \text{ pm}$$

5.15

Übernächste Nachbarn			Überübernächste Nachbarn		
Anzahl	Vorzeichen der Ladung	Abstand (pm)	Anzahl	Vorzeichen der Ladung	Abstand (pm)
12	+	444	8	-	544

5.16 Der kleinste Winkel θ tritt bei der Ebene mit $hkl = (111)$ auf.

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = \frac{628 \text{ pm}}{\sqrt{3}} = 363 \text{ pm}$$

$$\sin\theta_{111} = \frac{\lambda}{2d_{111}} = \frac{154 \text{ pm}}{2 \cdot 363 \text{ pm}} = 0,212 \rightarrow \theta_{111} = 12,2^\circ$$

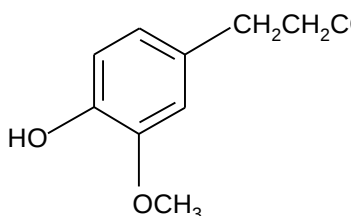
Lösung Aufgabe 6

6.1 c) und d)

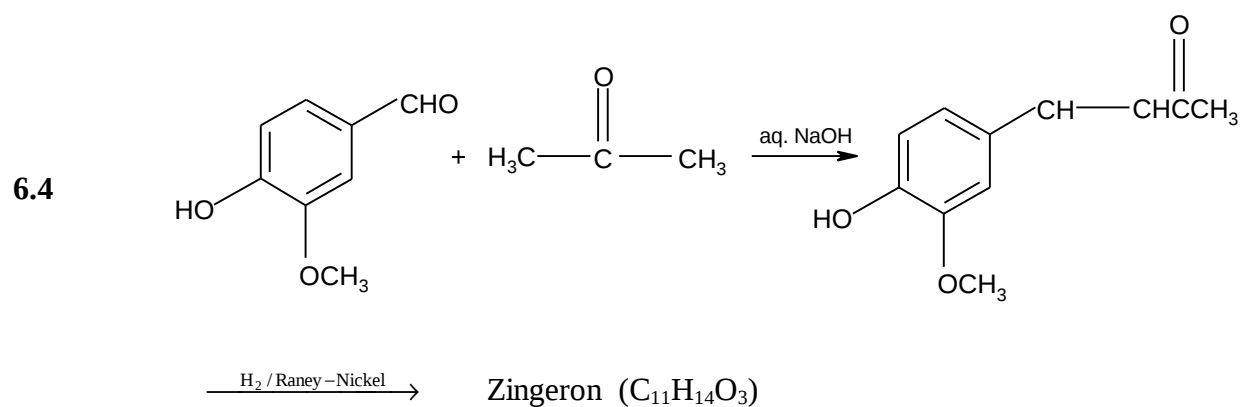
6.2 i) Seitenkette in Zingeron: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ ii) übrige Substituenten: OH, OCH_3

iii) relative Positionen der Substituenten am Ring: 1, 2, 4

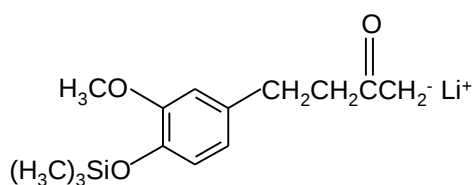
6.3



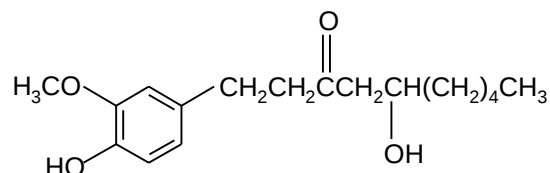
Es ist auch in Ordnung, wenn die Positionen von OH und OCH_3 vertauscht sind.



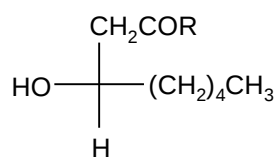
6.5 i.



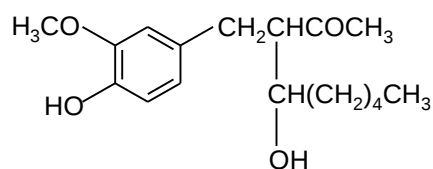
ii.



iii

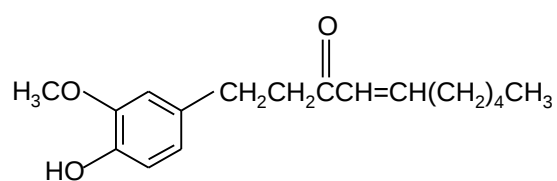


iv.

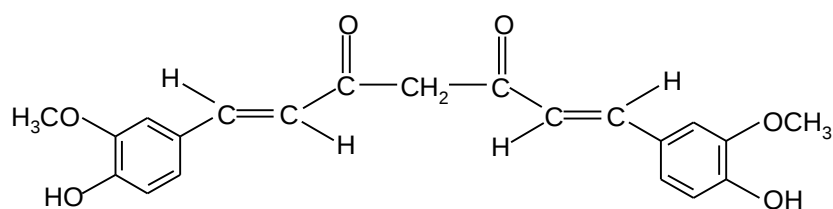


v. b)

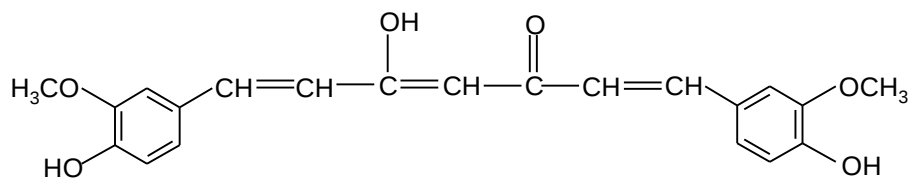
vi.



6.6 i.



ii.

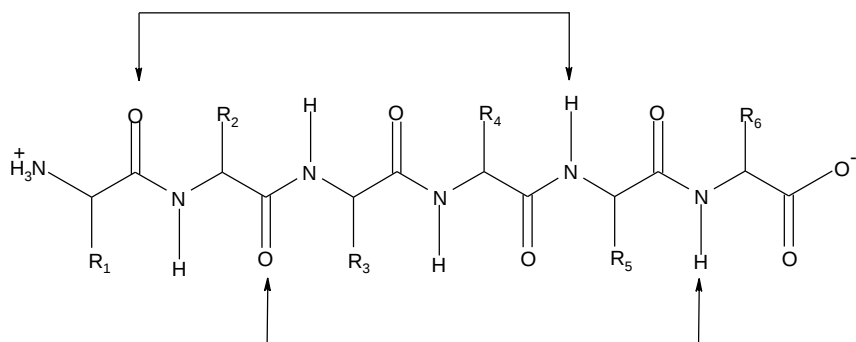


iii. c)

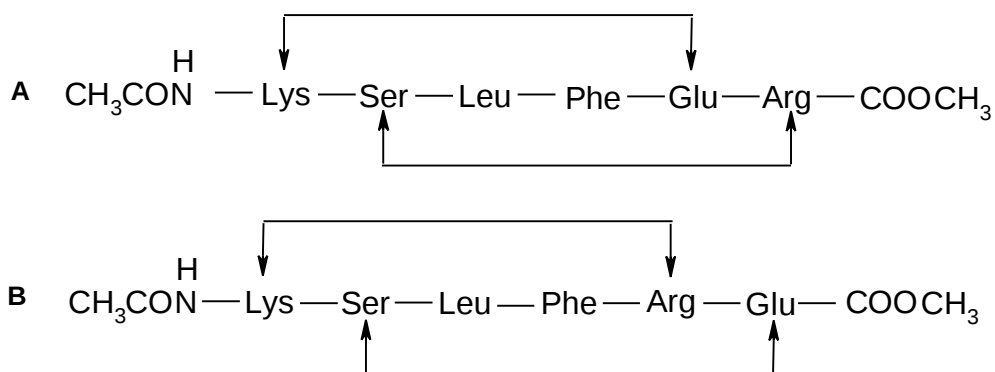
Lösung Aufgabe 7

7.1 c)

7.2



7.3



7.4 $\Delta G = [-8 - (-16 \cdot 2) + (-4 \cdot 1) + (-14 \cdot 2)] \text{ kJ/mol}$ $\Delta G = -8 \text{ kJ/mol}$

7.5 $\Delta G = [- (14 \cdot 3) - (-16 \cdot 3)] \text{ kJ/mol}$ $\Delta G = +6 \text{ kJ/mol}$

7.6 $M = (105 \cdot 100)/0.35 \text{ Da}$ $M = 30 \text{ kDa}$

7.7 c)

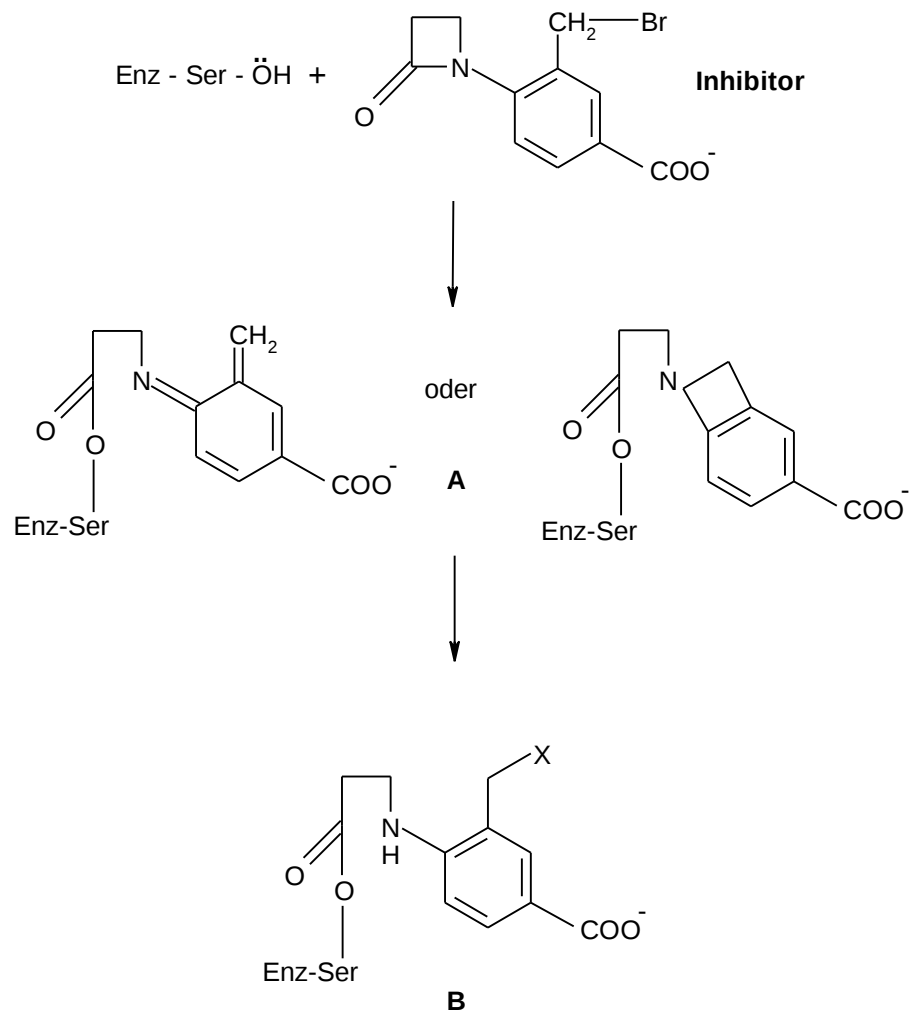
7.8 P1: Phe-Glu-Ser-Met-Leu-Lys P2: Glu-Ser-Met-Leu-Lys
P3: Phe-Glu-Ser-Hms P4: Leu-Lys

7.9 $M = [(165 + 147 + 145 + 119)] - 3 \cdot M(\text{H}_2\text{O})$ $M = 482 \text{ Da}$

7.10 700 mol/L

7.11 C

7.12



Praktische Klausur

Praxis Aufgabe 1

Herstellung von 2-Iodobenzoesäure

(Ungefähre Zeit: 1 Stunde)

Mit dieser Laboraufgabe stellen Sie 2-Iodobenzoesäure aus 2-Aminobenzoesäure her. Die Umsetzung besteht aus einer Diazotierung von 2-Aminobenzoesäure gefolgt von einer Reaktion mit Kaliumiodid in wässriger H_2SO_4 .

Durchführung

1. Überführen Sie quantitativ die vorgelegte Probe der festen 2-Aminobenzoesäure in ein 100 mL Becherglas, das in einem Eisbad gekühlt wird. Geben Sie 7,2 mL der H_2SO_4 (2,6 M), bezeichnet H_2SO_4 , zu und rühren Sie den Inhalt 1 Minute lang mit einem Glasstab sorgfältig um. Kühlen Sie die Lösung 5 Minuten lang.
2. Kühlen Sie die vorgegebene NaNO_2 – Lösung im Röhrchen im Eisbad. Messen Sie dann mit dem Messzylinder 4,4 mL der gekühlten NaNO_2 – Lösung ab.
3. Mit Hilfe der Kunststoff-Tropfpipette wird die gekühlte NaNO_2 – Lösung in die gekühlte Säure getropft. Dabei wird ständig mit einem Glasstab gerührt, bis sich eine nahezu klare Lösung gebildet hat (3-5 Minuten).
4. Nehmen Sie das Becherglas aus dem Eisbad und fügen Sie langsam unter Rühren 9,4 mL der KI – Lösung aus dem verschlossenen Röhrchen zu.
5. Lassen Sie sich von der Laboraufsicht heißes Wasser geben. Stellen Sie das Becherglas für 5 Minuten in das heiße Wasser.
6. Filtrieren Sie das Rohprodukt ab und waschen Sie es sorgfältig mit 10 mL destilliertem Wasser. Sammeln Sie das Waschwasser zusammen mit dem Hauptfiltrat.
7. Neutralisieren Sie die vereinigten Filtrate, indem Sie nach und nach das gegebene feste Na_2CO_3 mit dem Plastikspatel zugeben, bis die Gasentwicklung aufhört. Entsorgen Sie das neutralisierte Filtrat in den entsprechenden Plastikbehälter.

Reinigung des Rohproduktes

Platzieren Sie den Trichter mit dem Niederschlag auf einen 100 mL Erlenmeyerkolben. Gießen Sie mit Hilfe eines Reagensglases ungefähr 15 – 20 mL langsam in den Filter, sodass sich der Niederschlag vollständig auflöst.

8. Fügen Sie die vorgegebene Menge Aktivkohle zum Filtrat im Erlenmeyerkolben und durchmischen Sie sorgfältig. Filtrieren Sie, um die Aktivkohle zu entfernen.
9. Geben Sie nach und nach verdünnte wässrige H_2SO_4 - Lösung zum Filtrat, bis die Gasentwicklung aufhört. Filtrieren Sie das gereinigte Produkt. Waschen Sie den Niederschlag mit 10 – 15 mL destilliertem Wasser. Legen Sie das Filterpapier mit dem Produkt auf ein Uhrglas.
10. Bedecken Sie das Produkt mit dem benutzten Trichter und übergeben Sie das Produkt der Laboraufsicht für mindestens 1 Stunde zum Trocknen.

Gegen Ende der Arbeitszeit muss das Produkt von der Laboraufsicht gewogen werden. Notieren Sie das Ergebnis im Antwortbogen.

Praxis Aufgabe 2

Bestimmung von Mn(II) und Mg(II) in einer Probe

(Ungefähre Zeit 1,5 Stunden)

In diesem Experiment wird die Bestimmung der Mengen an Mangan(II) und Magnesium(II) in einer gegebenen Probe durch komplexometrische Titration unter Verwendung von Standard – Na₂EDTA durchgeführt. Den Gesamtgehalt an Metallionen erhält man in der 1. Titration. Danach wird in der austitrierten Probe durch Zugabe von festem NaF die EDTA, die im Mg-EDTA-Komplex gebunden war, selektiv und quantitativ freigesetzt. Diese freigesetzte EDTA wird durch einen bekannten **Überschuss** von Standard Mn(II)-Lösung wieder gebunden. Der Überschuss an Mn(II) wird durch Rücktitration mit der derselben Standard – Na₂EDTA bestimmt. Aus diesen beiden Titerwerten können die Mengen der einzelnen Metallionen berechnet werden. Beide Titrations werden unter Verwendung einer Pufferlösung (pH = 10) und Eriochromschwarz-T-Indikator durchgeführt.

Zwei identische Proben liegen in zwei 250 mL Erlenmeyerkolben vor (bezeichnet mit Trial I und Trial II). Führen Sie die Titrations für beide Proben durch und notieren Sie die entsprechenden Volumenwerte auf dem Antwortblatt.

Arbeitsvorschrift

Es stehen zwei Büretten (25 mL) zur Verfügung. Füllen Sie in eine die Standard – Na₂EDTA – Lösung und in die andere die Standard – Mn(II) – Lösung.

Titration 1

Geben Sie zu Trial I (im 250 mL Erlenmeyerkolben) das gesamte feste Hydroxylaminhydrochlorid aus einem Röhrchen und fügen Sie dann noch 50 mL destilliertes Wasser zu. Geben Sie mit Hilfe des Messzylinders 10 mL Pufferlösung (pH=10) und einen Metallspatel voll des festen Indikators zu. Schütteln Sie den Inhalt des Erlenmeyerkolbens sorgfältig und titrieren Sie die Lösung mit der Standard – Na₂EDTA – Lösung bis die Farbe von weinrot in blau umschlägt. Schreiben Sie die Bürettenablesungen in den Antwortbogen (Spalte A).

Schütteln (schwenken) Sie den Erlenmeyerkolben während der gesamten Titration.

Titration 2

Geben Sie in die austitrierte Probe das gesamte feste NaF aus einem Röhrchen und schütteln Sie den Erlenmeyerkolben eine Minute lang. Danach geben Sie 20,0 mL der gegebenen Standard-Mn(II)-Lösung aus der anderen Bürette zu. Diese Zugabe sollte in kleinen Schritten (2-3 mL) unter Schütteln erfolgen. Wenn alles Mn(II) zugegeben wurde soll der Erlenmeyerkolben zwei bis drei Minuten geschüttelt werden. Die Farbe der Lösung ändert sich von blau nach weinrot. Titrieren Sie den **Überschuss** von Mn(II) mit der Standard – Na₂EDTA – Lösung bis die Farbe von weinrot nach blau umschlägt.

Schreiben Sie die Bürettenablesungen in den Antwortbogen (Spalte B).

Wiederholen Sie dieselbe Prozedur mit Trial II.

Praxis Aufgabe 3

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion zwischen Ethanol und Chrom (VI) (Ungefähre Zeit: 1,5 Stunden)

Die Oxidation von Alkoholen durch Chrom (VI) bildete die Basis für die Messung des Alkoholgehaltes der Atemluft. Eine verdünnte Lösung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ liefert in stark saurer Lösung (hier 3,6 M HCl) HCrO_4^- -Ionen, die das Oxidationsmittel in der Reaktion sind.

In diesem Experiment wird die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen HCrO_4^- und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ titrimetrisch bestimmt. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen lautet das Geschwindigkeitsgesetz

$$v = k[\text{HCrO}_4^-]^x$$

wobei x die Ordnung der Reaktion angibt.

Zu einem gegebenen Zeitpunkt kann $[\text{HCrO}_4^-]$ durch iodometrische Titration bestimmt werden.

Arbeitsvorschrift

Es stehen 100 mL einer Standard $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung in HCl in einer Flasche zur Verfügung. Überführen Sie das gesamte absolute Ethanol im Röhrchen in diese Flasche und verschließen Sie diese. Schütteln Sie gut und starten Sie sofort die Stoppuhr ($t = 0$). Füllen Sie diese Lösung in die Bürette.

Nach jeweils 10 Minuten lassen Sie 10,0 mL dieser Lösung in einen Erlenmeyerkolben fließen, der 4 mL der gegebenen KI-Lösung enthält.

Die Lösung wird braun. Titrieren Sie diese Lösung mit der gegebenen Standard- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung bis die Farbe schwach grünlich gelb ist. Fügen Sie 2 mL Stärkeindikator zu und setzen Sie die Titration fort, bis die Farbe von blau nach schwach grün umschlägt. Notieren Sie Burettenablesungen im Antwortbogen.

Wiederholen Sie diese Prozedur für jede Bestimmung im Abstand von 10 Minuten um vier Werte zu erhalten.

Die deutsche Mannschaft

Die deutsche Mannschaft wurde aus den unten aufgeführten Teilnehmern der 4. Runde in Kiel ausgewählt:

Christian Apeltauer	Gymnasium bei St. Michael, Schwäbisch Hall	Baden-Württemberg.
Peter Bärnreuther	Gymnasium Ottobrunn, Ottobrunn	Bayern
Jörg Braun	Mörke-Gymnasium, Ludwigsburg	Baden-Württemberg.
Falk Butter	Johann-Andreas-Schubert-Gymnasium Dresden	Sachsen
Alexander Bunge	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin	Berlin
Dominik Ehni	Friedrich-Schiller-Gymnasium, Marbach	Baden-Württemberg.
Stephan Heinitz	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena	Thüringen
Philipp Heretsch	König-Wilhelm-Gymnasium, Höxter	Nordrhein-Westf.
Manuel Hohmann	Ratsgymnasium Wolfsburg, Wolfsburg	Niedersachsen
Peter Ledochowitsch	Johann-Heinrich-Voss-Schule, Eutin	Schleswig-Holstein
Christoph Lönart	Andreae-Gymnasium, Herrenberg	Baden-Württemberg.
Ulrich Lüßmann	Gymnasium Sulingen, Sulingen	Niedersachsen
Georg Markopoulos	Geschwister-Scholl-Gymnasium, Ludwigshafen	Rheinland-Pfalz
Thomas Pilz	Berufliches Schulzentrum Kamenz, Kamenz	Sachsen
Feisal Schlee	Kreisgymnasium Halle, Halle	Nordrhein-Westf.
Robert Totzauer	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus	Brandenburg

An der **33. Internationalen Chemie-Olympiade 2001 in Bombay** nahmen 54 Länder mit insgesamt 210 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 22 von 54 Mannschaften.

Alexander Bunge	(70 % Rang 58)	Silbermedaille
Dominik Ehni	(60% Rang 92)	Bronzemedaille
Ulrich Lüßmann	(49% Rang 137)	
Robert Totzauer	(68% Rang 71)	Bronzemedaille

Betreuer: Dr. Wolfgang Bündler, StD Wolfgang Hampe

Teilnehmer der Internationalen Chemie-Olympiaden

[illegible]

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

[illegible]

Inoffizielle Mannschaftswertung ab 1974

(nach der Summe der erworbenen Punkte der Mitglieder einer Mannschaft, aufgestellt bis max. Rang 50)

	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	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
25														CH	CH
.														KT	KT

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 123)

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Austragung in	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
	DDR	F	PL	USA	I	N	RC	RUS	CAN	AUS	T	Dk
1.	DDR	RC	RC	RC	RC	RC	RC	IR	H	SGP	USA	RC
.	D	PL	R	H	TW	GB	IR	RC	D	USA	ROK	RUS
.	RC	D	H	PL	USA	USA	R	RUS	TR	ROK	RC	USA
.	BG	USA	PL	USA	I	A	A	A	TW	RC	IR	H
5.	SU	CS	NL	A	SU	SGP	D	D	IR	H	R	TW
.	H	R	USA	GUS	H	ROK	GB	USA	RUS	RA	H	A
.	PL	F	I	D	D	TW	SL	UKR	ROK	RUS	TW	SL
.	R	A	D	R	CDN	CZ	TW	CZ	RC	AUS	UKR	BLR
.	CS	DDR	N	F	SGP	GUS	I	H	SGP	D	PL	VN
10	I	H	GB	I	CZ	IR	CZ	R	PL	GB	AUS	TR
.	NL	GB	CS	SGP	A	D	RUS	GB	USA	PL	VN	SGP
.	GB	I	SU	CS	R	H	H	TW	UKR	A	D	D
.	A	AUS	A	AUS	P	R	AUS	BLR	AUS	R	RA	ROK
.	USA	SGP	AUS	NL	NZ	DK	SGP	SGP	CDN	TW	BLR	IR
15	S	NL	DK	DK	ROK	I	F	RA	R	SL	T	CZ
.	F	N	SGP	ROK	LET	T	TR	TR	A	NL	F	SF
.	N	DK	CDN	GB	IR	NZ	PL	F	T	IR	TR	T
.	AUS	T	BG	CH	DK	UKR	USA	I	EST	UKR	SGP	MEX
.	CDN	SF	F	T	AUS	AUS	DK	AUS	CZ	VN	IN	GB
20	DK	CDN	S	LET	NL	F	RA	ROK	VN	LIT	GB	AUS
.	SF	BG	T	NZ	LIT	PL	ROK	EST	F	TR	RUS	IN
.	B	C	CH	S	SL	NL	UKR	CDN	S	BLR	MEX	CDN
.	C	S	LET	LIT	F	SL	LIT	T	BLR	F	A	RA
.	GR	CH	LIT	N	C	CDN	T	VN	NZ	I	IRL	UKR
25	CH	B	SF	CDN	GB	LIT	NL	SL	LET	T	NZ	PL
.	KT	GR	C	SLO	T	S	CH	CH	RA	SF	I	NZ
.		KT	GR	BG	BG	N	BG	NL	SLO	CZ	CDN	BG
.		CY	B	TW	B	BG	S	NZ	GB	CDN	LIT	F
.			CY	B	S	SF	NZ	DK	SL	S	NL	DK
30			SLO	SF	SF	EST	EST	PL	LIT	BG	SL	NL
.				GR	SLO	LET	CDN	SLO	I	N	BG	B
.				CY	GR	CH	MEX	MEX	DK	MEX	KZ	R
.				MEX	MEX	MEX	N	LET	NL	CH	DK	KZ
.					N	SLO	SLO	N	IRL	SLO	CH	LIT
35					CH	B	LET	CY	N	EST	CZ	CH
.					YV	CY	CY	BG	MEX	CY	SF	SLO
.					CY	GR	B	S	CH	LET	B	EST
.					KT	TR	GR	LIT	CY	DK	S	S
.						YV	SF	E	E	NZ	CY	YV
40						C	YV	B	SF	GR	EST	CY
.						KT	KT	GR	BG	KZ	LET	HR
.							C	SF	YV	E	SLO	I
.								YV	GR	IRL	YV	RI
.								C	B	B	BRA	N
45								KT	RI	KS	E	AZ
.									KT	YV	N	IRL
.									C	RI	RI	E
.											GR	LET
.											URU	GR
50											C	BRA

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 123)

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Austragung in	2001 IN	2002 NL	2003 GR	2004 CH	2005 TW	2006 ROK	2007	2008	2009	2010	2011	2012
1.	RC											
.	ROK											
.	USA											
.	RUS											
5.	IR											
.	TR											
.	IN											
.	AUS											
.	TW											
10	T											
.	SGP											
.	PL											
.	R											
.	F											
15	SL											
.	H											
.	VN											
.	CZ											
.	RA											
20	BLR											
.	C											
.	D											
.	GB											
.	UKR											
25	A											
.	MEX											
.	DK											
.	CDN											
.	EST											
30	RI											
.	HR											
.	I											
.	N											
.	BG											
35	CY											
.	KZ											
.	B											
.	LIT											
.	NZ											
40	CH											
.	E											
.	SF											
.	SLO											
.	NL											
45	LET											
.	BRA											
.	S											
.	YV											
.	IRL											
50	GR											

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 123)

Liste der Abkürzungen

A	Österreich	KZ	Kasachstan
AUS	Australien	LET	Lettland
AZ	Azerbeidjan	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	Südkorea
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	Türkei
H	Ungarn	TW	Taiwan (Chinese Taipeh)
HR	Kroatien	UKR	Ukraine
I	Italien	URU	Uruguay
IN	Indien	USA	Vereinigte Staaten von Amerika
IR	Iran	VN	Vietnam
IRL	Irland	YU	Jugoslawien
KS	Kirgistan	YV	Venezuela
KT	Kuwait		

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., Ben zheim 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, Röttlein 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 Starkenburger-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, Donau eschingen
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 Landkreisdgymnasium, 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, Stad e Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg Gymnasium St. Michael, Schwäbisch Hall

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

2000	Stephan Graf Bernadotte (Silber, Platz 62)	Heinrich-Suso-Gymnasium, Konstanz
	Alexander Bunge (Silber, Platz 65)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
	Michael Müller (Silber, Platz 32)	Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig
	Johannes Rauh (Silber, Platz 37)	Deutsche Schule Singapur
2001	Alexander Bunge (Silber, Platz 58)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
	Dominik Ehni (Bronze, Platz 92)	Friedrich-Schiller-Gymnasium, Marbach
	Ulrich Lüßmann (Platz 137)	Gymnasium Sulingen, Sulingen
	Robert Totzauer (Bronze, Platz 71)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus