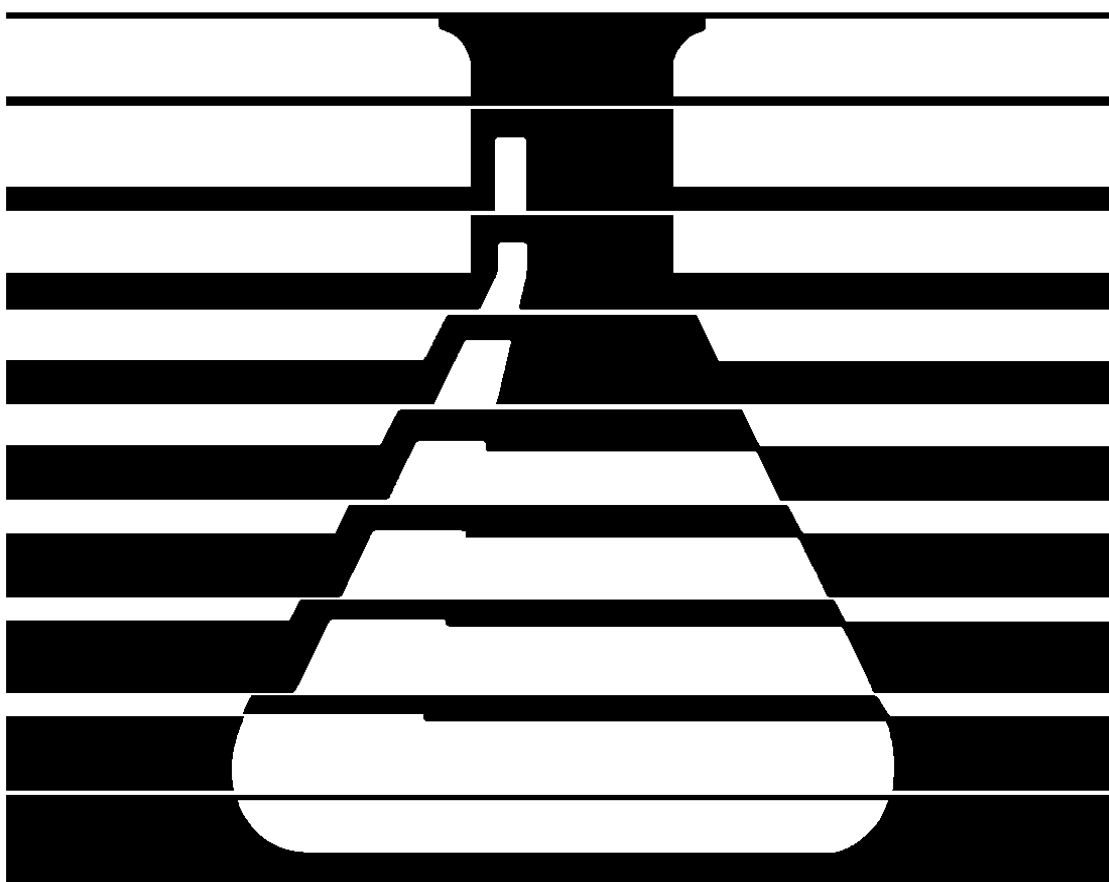




Band 9

35. Chemie-Olympiade 2003

in Athen



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 2003 in Athen stattfand, qualifizieren.

Das Auswahlverfahren für die deutsche Mannschaft wird im Auftrage des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie vom Leinnitz-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 2003 in Athen, Griechenland, 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 Athen.

Wolfgang Hampe, Dr. Wolfgang Bündler

Danksagung

Neben vielen Helfern, die Ideen zu Aufgaben lieferten, 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 Prof. Dr. Carsten Schmuck, der auch wie Mark Sevecka die englische Ausgabe korrigierte, Simon Klüpfel, Lars Plate und Alexander Rodenberg erwähnen.

Ohne die Mitarbeit der Landesbeauftragten und der vielen Mitgestalter der 3. und 4. Runde erreichte das Auswahlverfahren nicht seine Vielfältigkeit und sein Niveau. Dank sagen möchte ich dafür Stephan Bernadotte, Dr. Franziska Gröhn, PD Dr. Wolfgang Hampe (jun.), Prof. Dr. R. Herges, Prof. Dr. Gerd Meyer, Dmitrij Rappoport, Prof. Dr. Carsten Schmuck, Jörg Wagler und vielen anderen.

Wolfgang Hampe

Kontaktadressen:

IPN, Universität Kiel, 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

email: Hampe@t-online.de

Förderverein Chemie-Olympiade

Christoph Jacob
Erlenweg 4
D 61137 Niederdorfelden

Tel.. (06101) 33100
email: chjacob@web.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 22
Vierte Runde (Theorie)	Seite 30
Vierte Runde (Praxis).....	Seite 39

Teil 2: Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde	Seite 42
Zweite Runde.....	Seite 46
Dritte Runde, Klausur 1	Seite 55
Dritte Runde, Klausur 2	Seite 64
Vierte Runde.....	Seite 71

Teil 3: Die Chemieolympiade

Theoretische Klausur.....	Seite 81
Lösungen	Seite 99
Praktische Klausur	Seite 106

Teil 4: Anhang

Die deutsche Mannschaft in Athen.....	Seite 112
---------------------------------------	-----------

Teil 1

Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde

Aufgabe 1-1

Brannkalk (CaO) wird technisch durch Erhitzen von Kalk bei 900 – 1000 °C hergestellt.

a) *Geben Sie die Reaktionsgleichung an.*

Bei 920 °C beträgt die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion $K = 1,34$. Die Reaktion wird in einem Gefäß durchgeführt, in dem konstant ein Druck von $1,50 \cdot 10^5$ Pa herrscht.

b) *Berechnen Sie den Kohlendioxiddruck im Gleichgewicht mit den beiden Feststoffen bei 920 °C.*

Brannkalk reagiert mit Wasser zu Löschkalk.

c) *Geben Sie das Reaktionsschema an.*

Löschkalk löst sich in Wasser, bei 20 °C beträgt die Löslichkeit $L = 1,26$ g/L.

d) *Berechnen Sie die Konzentration der Calciumionen und den pH-Wert einer gesättigten Löschkalklösung bei 20 °C.*

Leitet man Kohlendioxid durch Löschkalklösung, entsteht anfangs ein Niederschlag.

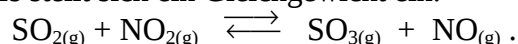
e) *Geben Sie die für diesen Vorgang relevanten Reaktionsgleichungen an.*

Leitet man Kohlendioxid durch eine Lösung von Calciumchlorid, entsteht dagegen kein Niederschlag.

f) *Erklären Sie diesen Sachverhalt.*

Aufgabe 1-2

In einem Gefäß befinden sich 0,720 mol SO_2 und 0,710 mol SO_3 . Diesem Gemisch werden 0,490 mol NO_2 zugefügt. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein:



Im Gleichgewicht liegen 0,390 mol $\text{NO}_{(g)}$ vor.

a) *Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante bei dieser Temperatur.*

Man bringt bei derselben Temperatur 1,000 mol $\text{SO}_{2(g)}$ in das Gefäß.

b) *Berechnen Sie die Stoffmengen aller vier Gase, die nach Einstellung des Gleichgewichts vorliegen.*

Aufgabe 1-3

Acht Kerzen aus Stearinsäure, die je eine Masse von 58 g haben, werden in einem Caravan, in dem sich $19,0 \text{ m}^3$ Luft befinden, verbrannt. Der Caravan hat keinen Abzug, sodass angenommen werden kann, dass kein Gasaustausch mit der Umgebung stattfindet.

Die nebenstehende Tabelle gibt die Zusammensetzung (in Volumenprozent) der Luft im Caravan vor der Verbrennung der Kerzen an.

Zu Beginn betrug die Temperatur 21,0 °C, es herrschte ein Druck von 98,0 kPa.

Sauerstoff	Stickstoff	Argon
21,0	78,1	0,90

- a) Geben Sie die Reaktionsgleichung für die vollständige Verbrennung von Stearinsäure an.
- b) Bestimmen Sie den Anteil (in Volumenprozent) von Sauerstoff und Kohlendioxid nach der Verbrennung. Vernachlässigen Sie dabei den geringen Anteil von Kohlendioxid vor der Verbrennung.

Aufgabe 1-4

Eine organische Verbindung A besteht aus C-, H- und O-Atomen. Eine Verbrennungsanalyse mit einer Einwaage von 0,749 g der Verbindung A ergab 1,124 g Kohlenstoffdioxid und 0,306 g Wasser. Im Massenspektrum wurde der Peak mit der höchsten Massenzahl bei $m/z = 176,1$ gefunden.

- a) Bestimmen Sie die Summenformel und die molare Masse (g/mol) der Verbindung A.

Zur weiteren Identifizierung wurde die Verbindung A mit Hilfe verschiedener spezifischer Nachweisreaktionen und an Hand spektroskopischer Methoden auf die An- bzw. Abwesenheit bestimmter Strukturmerkmale und funktioneller Gruppen hin untersucht. Folgende Strukturmerkmale wurden dabei identifiziert:

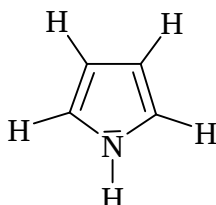
- Die Verbindung A enthält einen fünfgliedrigen Ring.
- Zwei Kohlenstoffatome im Ring sind über ein Sauerstoffatom verbrückt.
- Zwischen den beiden anderen Kohlenstoffatomen im Ring liegt eine Doppelbindung vor.
- Ein Sauerstoffatom ist über eine Doppelbindung an ein Kohlenstoffatom des Ringes gebunden.
- Die Verbindung A enthält insgesamt vier jeweils an ein Kohlenstoffatom gebundene Hydroxylgruppen.
- Die beiden einzigen Hydroxylgruppen, die direkt mit dem Ring verbunden sind, befinden sich an den Kohlenstoffatomen, die über eine Doppelbindung miteinander verbunden sind.
- Außerhalb des Ringes sind zwei Kohlenstoffatome direkt miteinander verbunden.

- b) Zeichnen Sie die Strukturformel der Verbindung A.

- c) Welche Art von Isomerie ist möglich?

Aufgabe 1-5

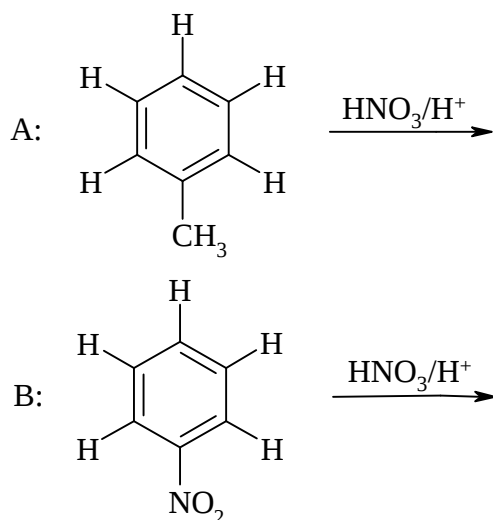
Pyrrol ist eine heterocyclische Verbindung und kann durch nachfolgende Strukturformel wiedergegeben werden:



Pyrrol reagiert in guten Ausbeuten mit Salpetersäure in Gegenwart von Acetanhydrid zu einem Produkt X.

- Um welches Produkt handelt es sich hierbei? Formulieren Sie die entsprechende Reaktionsgleichung.
- Um welchen Reaktionstyp handelt es sich bei dieser Reaktion? Begründen Sie Ihre Antwort durch die Elektronenstruktur von Pyrrol.
- An welcher Stelle des Ringes erfolgt der Angriff bei dieser Reaktion? Begründen Sie Ihre Antwort durch eine Formulierung der hierbei durchlaufenen Zwischenstufen und deren unterschiedlichen Stabilitäten.

Die obige Umsetzung von Pyrrol soll mit folgenden Reaktionen verglichen werden:

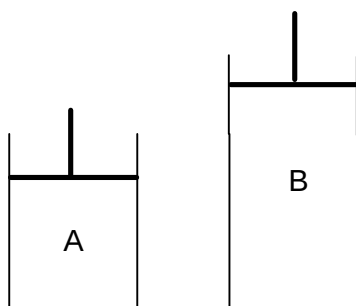


- Bei welcher der beiden Reaktionen A oder B lassen sich die meisten Übereinstimmungen mit der Umsetzung des Pyrrols erkennen? Begründen Sie Ihre Entscheidung.

Zweite Runde

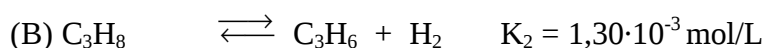
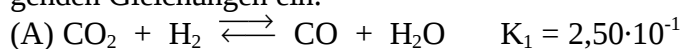
Aufgabe 2-1

Ein Student benutzt für ein Experiment zwei Gefäße, A und B, die mit einem Stempel verschlossen sind.



Gefäß A ist mit einem Gemisch von CO_2 und H_2 im Stoffmengenverhältnis 1:1 gefüllt, Gefäß B mit Propan.

Beide Gefäße werden bei konstantem Druck auf 527°C erhitzt. Es stellen sich dann Gleichgewichte nach den folgenden Gleichungen ein:



Die Gleichgewichtskonstanten gelten für Konzentrationen bei 527°C .

Der Student stellte fest, dass der Gleichgewichtsdruck in beiden Gefäßen gleich groß war und dass der Anteil von Propan im Gefäß B 80 Vol.% betrug.

- Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen der Komponenten im Gefäß B sowie den Gesamtdruck im Gleichgewichtszustand.
- Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen der Komponenten im Gefäß A.

In einem zweiten Teil des Experiments benutzt der Student die Stempel, um das Volumen in jedem Gefäß auf die Hälfte zusammenzudrücken. Dabei soll die Temperatur konstant bleiben.

- Berechnen Sie den Gesamtdruck im Gleichgewicht in jedem der Gefäße.

Aufgabe 2-2 (Dr.Schmidt)

Ein Elektrolysegefäß mit einer wässrigen NaOH-Lösung vom pH-Wert 14 wird mit einem zweiten Elektrolysegefäß parallel geschaltet und mit einer regelbaren Gleichspannungsquelle verbunden.

Der Elektrolyt im zweiten Gefäß ist eine wässrige Schwefelsäurelösung mit dem pH-Wert 0. Als Temperatur wird für die gesamte Aufgabe 298 K angenommen.

Wird die Spannung langsam erhöht, zeigt sich, dass die Gasentwicklung in den beiden verschiedenen Elektrolyten bei der gleichen Spannung einsetzt.

- Formulieren Sie alle Teilreaktionen für die in den Elektrolyten ablaufenden Vorgänge und die sich daraus jeweils ergebende Gesamtreaktion. Dabei soll von der Bildung von H_2O_2 bzw. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ abgesehen werden.
- Begründen Sie die Übereinstimmung der Zersetzungsspannungen in beiden Elektrolyten. Sehen Sie dabei von der Überspannung ab. Berechnen Sie den Wert der Zersetzungsspannung.

Die NaOH-Lösung soll auf pH 11 eingestellt werden.

Aufgaben 2.Runde

- c) Geben Sie an, ob dies durch Zugabe von Ammoniumchlorid erreicht werden kann. Wenn Sie der Auffassung sind, dass die beabsichtigte Änderung des pH-Werts nur mit einem anderen Reagenz erreicht werden kann, so geben Sie dieses an. Formulieren Sie in jedem Fall die Reaktionsgleichung, die die Änderung des pH-Werts erkennen lässt.
Berechnen Sie, welche Masse an Ammoniumchlorid bzw. an dem von Ihnen genannten Reagenz benötigt wird, um in 1 L Natronlauge den pH-Wert von 14 auf 11 zu senken.
 $pK_B(\text{NH}_3) = 4,75$.
- d) Begründen Sie, ob und ggf. wie sich die Zersetzungsspannung für die NaOH-Lösung ändert, wenn der pH-Wert von 14 auf 11 sinkt.

Die NaOH-Lösung von pH = 14 und die Schwefelsäurelösung von pH = 0 werden als Halbzellen benutzt und mit einem Stromschlüssel ionenleitend verbunden.

- e) Berechnen Sie die Zersetzungsspannung mit der Schwefelsäure als Kathode.
f) Begründen Sie, ob sich die Zersetzungsspannung beim Umpolen verändert. Berechnen Sie ggf. die Zersetzungsspannung nach dem Umpolen.

Die für Aufgabe 2-2 benötigten physikal.-chemischen Daten sind nachzuschlagen.

Aufgabe 2-3

Eine Lösung enthält 160,0 g Wasser und 100,0 g Calciumnitrat. Sie wird 12 Stunden lang zwischen Graphitelektroden bei einer Stromstärke von 5 A elektrolysiert. Nach der Elektrolyse hat die Masse der Lösung um 41,9 g abgenommen.

- a) Berechnen Sie, wie viel kristallines Calciumnitrat-tetrahydrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) in 100,0 g Wasser bei dieser Temperatur gelöst werden können.

Zwei wichtige Faktoren für die Löslichkeit schwer löslicher Salze sind der pH-Wert und die Anwesenheit komplexbildender Reagenzien.

Silberoxalat ist ein solches Salz mit geringer Löslichkeit in Wasser ($S = 2,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$). Die Löslichkeit wird sowohl durch den pH-Wert als auch durch ein komplexbildendes Reagenz wie z.B. Ammoniak beeinflusst.

- b) Geben Sie an, warum der pH-Wert die Löslichkeit von Silberoxalat beeinflusst.
c) Berechnen Sie die Löslichkeit von Silberoxalat in einer sauren Lösung mit pH = 5.
(Die Protolysekonstanten für Oxalsäure betragen bei 25°C $K_{a1} = 5,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ bzw. $K_{a2} = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$)

In Gegenwart von Ammoniak bilden Silberionen in wässriger Lösung zwei Komplexe, $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ und $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Die Stabilitätskonstanten für die stufenweise Bildung dieser Komplexe betragen $K_3 = 2,09 \cdot 10^3 (\text{mol/L})^{-1}$ bzw. $K_4 = 8,32 \cdot 10^3 (\text{mol/L})^{-1}$.

In einer gesättigten Lösung von Silberoxalat ist pH = 10,8 und $c(\text{NH}_3) = 0,02 \text{ mol/L}$

- d) Berechnen Sie die Löslichkeit von Silberoxalat.

Aufgabe 2-4

Zwei Äquivalente Benzaldehyd reagieren mit Cyanidionen als Katalysator zu einem Äquivalent einer Verbindung A. Verbindung A liegt in zwei stereoisomeren Formen vor.

Mit Natriumborhydrid bildet sich aus A die Verbindung B. Verbindung B bildet insgesamt 3 unterschiedliche stereoisomere Verbindungen.

- Geben Sie den Reaktionsmechanismus zur Verbindung A, die Reaktionsgleichung zu B und die Strukturformeln der Verbindungen A und B wieder.
- Zeichnen Sie die räumlichen Strukturen der Verbindung A und B. Bezeichnen Sie die einzelnen Isomeren nach der Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur als R- oder S-Isomer. Um welche Art von Stereoisomeren handelt es sich dabei im einzelnen? (Hinweis zu den Zeichnungen: Atom bzw. Atomgruppe ragt aus der Zeichenebene: ? ; Atom bzw. Atomgruppe liegt hinter der Zeichenebene: ? ? ? . Atom bzw. Atomgruppe liegt in der Zeichenebene: ———).

Verbindung B reagiert am Al_2O_3 -Kontakt unter Wasserabspaltung zu den Verbindungen C_1 und C_2 ; sie stehen im Gleichgewicht mit C_3 . Die Verbindungen $\text{C}_{1/2}$ zeigen im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei ca. 1600 cm^{-1} . $\text{C}_{1/2}$ entfärbt Bromwasser.

Ganz anders verläuft dagegen die Abspaltung von Wasser aus B mit konzentrierter Schwefelsäure.

Es entsteht die Verbindung D, die durch eine starke IR-Absorptionsbande bei ca. 1700 cm^{-1} gekennzeichnet wird. Weiter reagiert Verbindung D mit Semicarbazid ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$) zu einer schwerlöslichen Verbindung.

- Geben Sie die Strukturformeln und die Reaktionen zu den Verbindungen C und D wieder. Geben Sie den Reaktionsmechanismus zur Verbindung D wieder.

Verbindung D wird reduziert zu Verbindung E.

- Welche Strukturformel hat die Verbindung E?

Wird Verbindung E mit starken Säuren umgesetzt, so entsteht durch Wasserabspaltung Verbindung F. Eine Ozonolyse von F mit anschließender oxidativer Aufarbeitung führt zu einem Produkt G mit der Summenformel $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$.

- Geben Sie die Strukturformel von F und G wieder.
- Wie heißt das Produkt G, das nach der Ozonolyse entstanden ist?

Aufgabe 2-5

Im Folgenden wird die Synthese einer Verbindung X geschildert.

Toluol(A) wird mit Nitriersäure ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) zu einem Isomerengemisch B_x umgesetzt, von dem die para-Verbindung (B) abgetrennt wird. Die eine Hälfte von B reagiert mit einem Äquivalent Sulfurylchlorid und einer geringen Menge Azoisobutyronitril (AIBN) als Radikalstarter zu Verbindung C mit der molaren Masse $171,6\text{ g/mol}$. C wird mit Triphenylphosphin zum Phosphoniumsalz D umgesetzt, welches anschließend mit n-Butyllithium zum Ylid E reagiert. Die andere Hälfte von B wird mit zwei Äquivalenten Sulfurylchlorid und einer geringen Menge Azoisobutyronitril (AIBN) zu Verbindung F mit der molaren Masse $206,0\text{ g/mol}$ umge-

Aufgaben 2.Runde

setzt. F bildet im stark Säuren die Verbindung G, hierbei entweicht ein stechend riechendes Gas. Die Verbindung G reagiert mit Tollens Reagenz positiv.

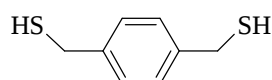
E und G reagieren in einer Wittig-Reaktion zu H, wobei die Reaktionsbedingungen so eingehalten werden, dass überwiegend das cis-Isomer entsteht. Dieses wird intensiv bestrahlt und reagiert unter oxidativem Ringschluss zu I. (Summenformel I : $C_{14}H_8N_2O_4$)

I wird mit Fe in HCl zu J reduziert. J wird bei 5°C mit $NaNO_2$ im Säuren versetzt. Es entsteht ein Diazoniumsalz. Anschließend wird CuCl zugegeben, und Verbindung K wird erhalten.

Verbindung K wird mit Mg in Ether zu L umgesetzt. Verbindung L reagiert mit Formaldehyd zu M. Verbindung M wird im stark Säuren (H_2SO_4) mit HBr zu Verbindung N umgesetzt.

Verbindung N hat die Summenformel: $C_{16}H_{12}Br_2$.

N reagiert mit Verbindung O im Basischen zu P unter Abspaltung von zwei Molekülen HBr.



(O)

Verbindung P wird mit einem Überschuss an H_2O_2 zu Q umgesetzt. Verbindung Q wird im Vakuum bei hohen Temperaturen einer Pyrolyse unterzogen, bei der SO_2 entweicht.

Die erhaltene Verbindung X enthält nur noch C und H-Atome. Eine Bestimmung der molaren Masse ergibt den Wert 308,5 g/mol.

- a) Zeichnen Sie die Strukturformel der Verbindungen A bis X
- b) Unter welchem Namen ist die Reaktion von J zu K bekannt?
Formulieren Sie ausführlich den Mechanismus

Dritte Runde, Klausur 1

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

FORMELN und DATEN

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

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

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

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

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

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

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

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

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 $c = c_0 - k \cdot t$

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

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

Arrhenius Gleichung:

$$k = A \cdot e^{-E_a/(R \cdot T)}$$

mit A Stoßfaktor, präexponentieller Faktor,

E_a Aktivierungsenergie

Braggsche Gleichung:

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

Lambert-Beersches Gesetz:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

mit ε 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

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

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

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

$$p_o = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

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

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

Aufgabe 3-1 (multiple choice, auf dem Antwortbogen bitte ankreuzen, es können eine oder mehrere Antworten richtig sein)

- a) In welcher der folgenden Bindungen trägt C die höchste positive Partialladung?

A) C – Si	B) C – Al	C) C – Mg	D) C – F	E) C – O
-----------	-----------	-----------	----------	----------

- b) Welche der folgenden Verbindungen hat (haben) zwei Isomere?

A) C ₃ H ₈	B) C ₂ H ₆	C) C ₃ H ₇ Br	D) C ₂ H ₅ Br	E) CH ₄ O
----------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	----------------------

- c) Hinter welcher der folgenden Formeln verbirgt sich eine optisch aktive Substanz?

A) C ₄ H ₉ OH	B) CCl ₂ BrF	C) C ₃ H ₇ Br	D) C ₄ H ₁₀	E) C ₂ H ₅ Br
-------------------------------------	-------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------

- d) Welche der folgenden Verbindungen hat (haben) ein Dipolmoment?

A) H ₂ C=C=CH ₂	B) SO ₂	C) CHCl ₃	D) CO ₂	E) para C ₆ H ₄ Cl ₂
---------------------------------------	--------------------	----------------------	--------------------	---

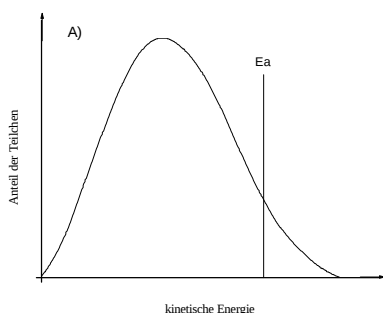
- e) Ein Element mit der Elektronenkonfiguration [Xe] 4f¹⁴ 5d⁷ 6s² gehört zu den

A) Edelgasen	B) Übergangselementen	C) Erdalkalimetallen	D) Selten-Erd-Elementen
--------------	-----------------------	----------------------	-------------------------

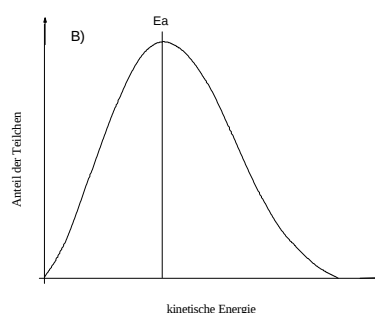
- f) Welche der Produkte I Cl₂(g), II NaOH(aq), III H₂(g) werden bei der Elektrolyse einer wässrigen Kochsalzlösung gebildet?

A) nur I	B) nur I und II	C) nur I und III	D) I, II und III
----------	-----------------	------------------	------------------

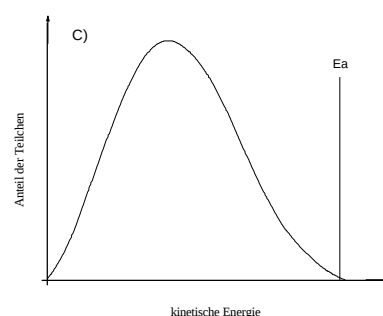
- g) A)



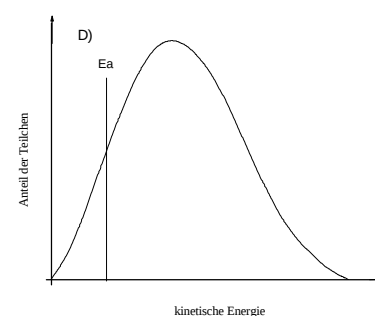
- B)



- C)



- D)

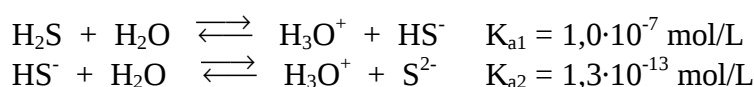


Bei den vier Grafiken handelt es sich jeweils um die gleiche Energieverteilung. Bei derselben Temperatur laufen vier verschiedene Reaktionen ab, deren Anregungsenergie E_a eingezeichnet ist. Welche der Reaktionen wird wahrscheinlich am schnellsten ablaufen? Begründen Sie Ihre Entscheidung!

Aufgabe 3-2

Um Wasser mit H_2S zu sättigen, braucht man ungefähr 0,1 mol/L. In der Lösung befinden sich dann drei schwefelhaltige Spezies (H_2S , HS^- , S^{2-}), deren Konzentrationen vom pH-Wert abhängen.

Dabei gelten die folgenden Gleichgewichtskonstanten:



- a) Berechnen Sie die S^{2-} -Konzentration in einer gesättigten 0,100 molaren Lösung von H_2S , in der der pH-Wert auf 2 eingestellt ist.

Eine Lösung enthält Mn^{2+} -, Co^{2+} - und Ag^+ - Ionen mit einer ursprünglichen Konzentration von je 0,010 mol/L.

Die Löslichkeitsprodukte ihrer Sulfide sind $K_{sp}(\text{MnS}) = 2,5 \cdot 10^{-10} (\text{mol/L})^2$,

$$K_{sp}(\text{CoS}) = 4,0 \cdot 10^{-21} (\text{mol/L})^2, \quad K_{sp}(\text{Ag}_2\text{S}) = 6,3 \cdot 10^{-50} (\text{mol/L})^3.$$

- b) Welche der angegebenen Ionen werden in einer mit H_2S gesättigten Lösung, deren pH-Wert auf 2 eingestellt ist, ausfallen? Begründen Sie Ihre Antwort.

Gegeben seien die Löslichkeitsprodukte: $K_{sp}(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8} (\text{mol/L})^2$
 $K_{sp}(\text{PbS}) = 2,5 \cdot 10^{-27} (\text{mol/L})^2$

- c) Welche Masse Blei(II)-sulfid wird aus 1 Liter einer mit Blei(II)-sulfat gesättigten Lösung mit der konstanten S^{2-} - Ionenkonzentration von $1,00 \cdot 10^{-17} \text{ mol/L}$ ausfallen?

Aufgabe 3-3

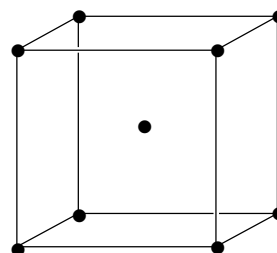
- a) Berechnen Sie die Gitterenergie DH_{Gitter} von Kaliumfluorid aus den gegebenen Daten. (Die Gitterenergie eines Ionenkristalles ist die bei der Bildung des Ionenkristalles aus den Einzelionen freiwerdende Energie.)

Sublimationsenergie von Kalium	$\Delta H_{\text{Subl}} = 90 \text{ kJ/mol}$
Bindungsdissoziationsenergie von Fluor	$\Delta H_{\text{D}} = 158 \text{ kJ/mol}$
Ionisierungsenergie von Kalium	$\Delta H_{\text{I(K)}} = 419 \text{ kJ/mol}$
Elektronenaffinität von Fluor	$E_{\text{A(F)}} = - 333 \text{ kJ/mol}$
Standardbildungsenthalpie von Kaliumfluorid	$\Delta H_{\text{f}}^0 = - 567 \text{ kJ/mol}$

- b) Wolfram kristallisiert in einem kubisch-raumzentrierten Gitter. Die Länge einer Kante der Elementarzelle beträgt 300 pm.

Berechnen Sie daraus den Atomradius von Wolfram.

- c) Silber kristallisiert in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter. Die Kanten der Elementarzelle sind 409 pm lang.

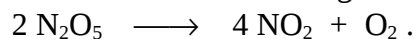


Aufgaben 3.Runde, Klausur 1

Berechnen Sie die Dichte von Silber und die Raumausfüllung der Elementarzelle.

Aufgabe 3-4

Die thermische Zersetzung von Stickstoff(V)-oxid erfolgt nach der Gleichung



Die folgenden Konzentrationen von N_2O_5 **in flüssigem Brom** wurden in Abhängigkeit von der Zeit gemessen ($T > 298 \text{ K}$):

Zeit in s	0	200	400	600	1000
$c(\text{N}_2\text{O}_5)$ in mol/L	0,110	0,073	0,048	0,032	0,014

- Zeigen Sie mit Hilfe einer Zeichnung, dass es sich um eine Reaktion 1. Ordnung handelt.
- Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion bei diesen Bedingungen.

Die Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall als Reaktion 1. Ordnung von N_2O_5 in der Gasphase beträgt bei einer bestimmten Temperatur $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

- Berechnen Sie die Halbwertszeit dieser Reaktion.

N_2O_5 mit einem Anfangsdruck von 66,75 kPa zersetzt sich in einem geschlossenem Gefäß mit festem Volumen.

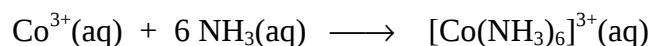
- Berechnen Sie den Gesamtdruck nach 10 Minuten.
Berechnen Sie den Druck, der sich nach vollständiger Zersetzung einstellen würde.
- Stellen Sie eine Gleichung auf, die den Zusammenhang zwischen Gesamtdruck (p_{gesamt}), Ausgangsdruck von N_2O_5 (p_0) und Zeit (t) angibt.

Bei 298 K beträgt die Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall von N_2O_5 in der Gasphase $3,38 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, wohingegen die Konstante für den Zerfall in flüssigem Brom bei derselben Temperatur $4,47 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ beträgt.

- Kommentieren Sie diesen Sachverhalt in allgemeiner Form. (Hier sind z.B. keine Reaktionsmechanismen gefragt).

Aufgabe 3-5

Gibt man Co^{3+} -Ionen in eine wässrige Ammoniaklösung, findet die folgende Reaktion statt:



Die Gleichgewichtskonstante für die Bildung des Komplexions nach dieser Gleichung beträgt $K = 4,5 \cdot 10^{33} (\text{mol/L})^{-6}$.

In einer Lösung sei die Gleichgewichtskonzentration $c(\text{NH}_3(\text{aq})) = 0,1 \text{ mol/L}$ sowie die Summe der Konzentrationen von $\text{Co}^{3+}(\text{aq})$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}(\text{aq})$ gleich 1 mol/L .

- Berechnen Sie die Konzentration von $\text{Co}^{3+}(\text{aq})$ in dieser Lösung.

Die Gleichgewichtskonstante für die Bildung des Komplexions $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{aq})$ ist sehr viel kleiner, sie beträgt $K = 2,5 \cdot 10^4 (\text{mol/L})^{-6}$.

- Berechnen Sie das Verhältnis $c(\text{Co}^{2+}(\text{aq}))/c([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{aq}))$ in einer Lösung, in der

die Gleichgewichtskonzentration $c(\text{NH}_3(\text{aq})) = 0,1 \text{ mol/L}$ beträgt.

- c) Berechnen Sie die Konzentration von $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ in einer Lösung, in der die Konzentration aller Co^{2+} -Spezies 1 mol/L und $c(\text{NH}_3(\text{aq})) = 0,1 \text{ mol/L}$ beträgt.
- d) $\text{Co}^{3+}(\text{aq})$ reagiert mit Wasser. Dabei entsteht ein Gas. Geben Sie an, welches Gas entsteht und begründen Sie Ihre Entscheidung.
- e) Begründen Sie qualitativ, warum bei der in a) betrachteten Lösung keine Gasentwicklung zu beobachten ist (Text).

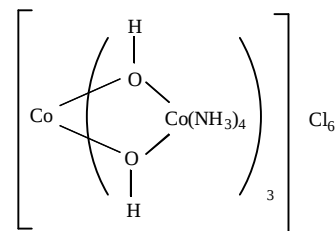
In einer Lösung, die u.a. $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Co}^{3+}(\text{aq})$ sowie NH_3 enthält, sei die Gesamtkonzentration aller Co^{2+} -Spezies sowie die Gesamtkonzentration aller Co^{3+} -Spezies je 1 mol/L und die Gleichgewichtskonzentration von $\text{NH}_3 = 0,1 \text{ mol/L}$.

- f) Berechnen Sie das Potential $\text{Co}^{3+}(\text{aq})/\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ in dieser Lösung.

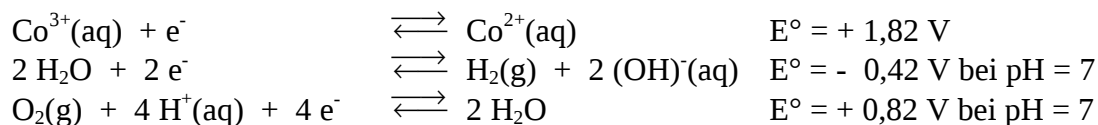
Ursprünglich glaubte man, Enantiomere gebe es nur bei Kohlenstoffverbindungen, bis der schweizer Chemiker Werner den nebenstehenden mehrkernigen Komplex synthetisierte.

Dieser kann als Kobaltkomplex mit dem zweizähnigen Liganden $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]^+$ aufgefasst werden.

Schon von diesem einkernigen Liganden gibt es Isomere.



- g) Zeichnen Sie diese Isomere und geben Sie an, welcher davon für den mehrkernigen Komplex in Frage kommt. Begründen Sie Ihre Entscheidung.
Um welchen Typ von Isomerie handelt es sich?
- h) Zeichnen Sie die beiden Enantiomere des von Werner dargestellten Komplexions. Dabei soll die Geometrie des „äußeren“ Kobalts nicht dargestellt werden, es kann als $\text{Co}(\text{NH}_3)_4$ geschrieben werden.

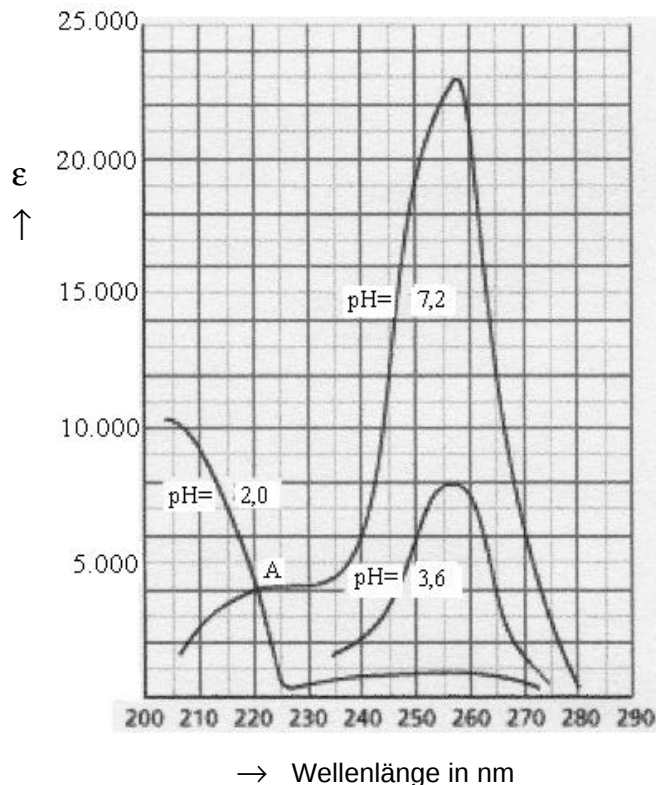


Aufgabe 3-6

Barbitursäure ist eine einprotonige Säure, die im Weiteren mit HA bezeichnet wird. Der pK_a -Wert liegt ungefähr bei 4.

Der K_a -Wert soll mit Hilfe von UV-Spektroskopie genauer bestimmt werden, denn HA und A^- absorbieren UV-Licht, wobei die Absorptionsmaxima bei unterschiedlichen Wellenlängen liegen.

Barbitursäure wird in drei Pufferlösungen bei $\text{pH} = 2,0$, $\text{pH} = 3,6$ und $\text{pH} = 7,2$ gelöst. Die Extinktion der drei Lösungen wird zwischen 200 und 280 nm gemessen und daraus der



molare Extinktionskoeffizient der drei Lösungen bestimmt.

Das Ergebnis ist in der Zeichnung dargestellt, wobei der Graph für pH = 3,60 unvollständig ist.

Die Wellenlänge beim Schnittpunkt A beträgt 221 nm.

- Geben Sie an und begründen Sie, ob der Graph für pH = 3,6 ebenfalls durch A geht oder nicht.
- Berechnen Sie K_a für Barbitursäure.

Aufgabe 3-7

Bei der Atmung kommt es zu einem Gasaustausch zwischen der Luft in der Lunge und dem Blut. Das normale Atemzugsvolumen AZV eines Erwachsenen im Ruhezustand beträgt dabei etwa 500 mL Luft pro Atemzug bei einer Atemfrequenz von 15 Zügen pro Minute.

- Berechnen Sie die Masse Sauerstoff (in g) die dabei bei Normdruck (1,000 bar) pro Minute in die Lunge gelangt.

In der Lunge wird eine Temperatur von 37°C angenommen. Die Luft (78% Stickstoff, 21% Sauerstoff, 1% Edelgase) soll dabei als ideales Gas betrachtet werden.

- Welche Annahmen fließen dabei in die Modellvorstellung eines idealen Gases ein?

Ein Hämoglobinmolekül kann bis zu 4 Sauerstoffmoleküle transportieren.

Die Dissoziation von $\text{Hb}(\text{O}_2)_n$ gehorcht nach Hill folgender Gleichung:



Bei Hämoglobin hat der Hill-Koeffizient n den Wert 2,80.

Der Sättigungsgrad α gibt den Anteil der besetzten sauerstoffbindenden Zentren an und ist

definiert als:
$$\alpha = \frac{(p_{O_2} / 1,000\text{bar})^n}{(p_{O_2} / 1,000\text{bar})^n + K_D}$$

Im venösen Blut (vor der Lunge) ist $p(O_2) = 0,0533$ bar, im arteriellen Blut nach der Lunge ist $p(O_2) = 0,133$ bar.

c) Berechnen Sie den Sättigungsgrad für Hämoglobin in arteriellem und venösem Blut.

In einem Liter Blut sind 150 g Hämoglobin enthalten. Hämoglobin hat eine Molmasse von 64500 g/mol.

d) Berechnen Sie mit Hilfe des Sättigungsgrades das Volumen an O_2 , das in einem Liter arteriellem Blut gespeichert werden kann (Körpertemperatur 37°C und 1,000 bar Druck).

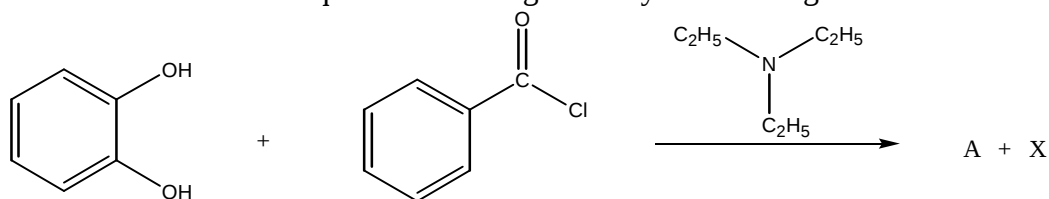
e) Wie viel Prozent davon werden im Körper abgegeben ?

Ein Erwachsener benötigt pro Tag im Durchschnitt 8000 kJ Energie. Bei einer Fettverbrennung entstehen pro Mol Sauerstoff etwa 400 kJ Energie.

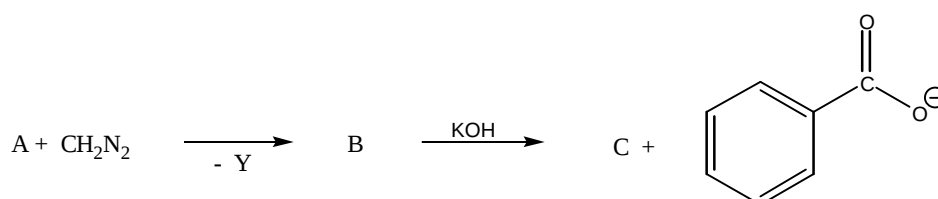
f) Berechnen Sie die Pumpleistung des Herzens in Liter pro Minute unter der Annahme, dass die gesamte Energie durch Fettverbrennung gewonnen wird und arterielles und venöses Blut die oben angegebene Zusammensetzung haben.

Aufgabe 3-8

Brenzcatechin wird mit einer äquimolaren Menge Benzoylchlorid umgesetzt:



A reagiert weiter mit Diazomethan, B wird mit wässriger Kalilauge umgesetzt und reagiert zu C und Benzoesäure:



a) Bestimmen Sie die Verbindungen A, B, C und X, Y. Formulieren Sie die entsprechenden Reaktionsgleichungen zu den Verbindungen.

b) Welche Aufgabe erfüllt das Benzoylchlorid in der Reaktionsfolge?

Aufgabe 3-9

Eine präzise durchgeführte Elementaranalyse einer Verbindung A, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, führte zu einem Massengehalt von 70.97 % Kohlenstoff und 10.12 % Wasserstoff.

a) Bestimmen Sie die Verhältnisformel (kleinstmögliche ganze Atomzahlen der Zusammensetzung der Substanz) von A.

In dem Massenspektrum von A findet man den Peak mit größtem (m/z)-Verhältnis bei 340 (m/z).

b) Bestimmen Sie die Summenformel der Verbindung A.

Zur Bestimmung der Struktur der Substanz A werden verschiedene Reaktionen durchgeführt:

1. Die Verbindung A reagiert mit Säuren zu einem Ester.
 2. Wasserstoff hydriert katalytisch (Pd-Katalysator) die Verbindung A und führt zu Verbindung X. Verbindung X reagiert auch weiterhin mit Säuren zu einem Ester.
 3. Kaliumpermanganat spaltet die neu entstandene Verbindung X. Es entsteht CO₂ und eine längerkettige endständige Dicarbonsäure.
- c) Machen Sie einen möglichen Strukturvorschlag für die Verbindung X und eine dazugehörige mögliche Verbindung A. Schlagen Sie dafür ein symmetrisches Molekül vor. Begründen Sie Ihren Vorschlag durch die Aufstellung entsprechender Reaktionsgleichungen (c1 bis c3).

(Beachten Sie dabei, dass die oben aufgeführten Reaktionen noch zu keiner eindeutigen Strukturbestimmung führen.)

Aufgabe 3-10

Die Verbindung 2-Methyl-2-buten reagiert mit Salzsäure zu 2-Chlor-2-methylbutan.

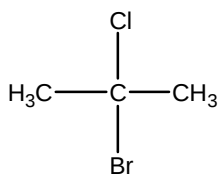
- a) Formulieren Sie die entsprechende Reaktionsgleichung.
- b) Formulieren Sie den entsprechenden Reaktionsmechanismus, der zur Verbindung 2-Chlor-2-methylbutan führt.
Welche weitere Verbindung wäre gleichfalls möglich, und warum wird diese nicht als Hauptprodukt gebildet?
- c) Formulieren Sie das Energiediagramm bei der Addition von HCl an 2-Methyl-2-buten mit den entsprechenden Zwischenverbindungen.
- d) Welche Verbindungen X und Y werden bei nachfolgender Umsetzung erhalten?

Aufgaben 3.Runde, Klausur 1



3-Methyl-1-buten bildet mit Salzsäure 2-Chlor-3-methylbutan und 2-Chlor-2-methylbutan.

- e) Begründen Sie durch die Formulierung der Reaktionsmechanismen die Entstehung der beiden obigen Chlorderivate.
- f) Wie können Sie die nachfolgend gezeigte Verbindung ausgehend von einem ungesättigten Kohlenwasserstoff darstellen?

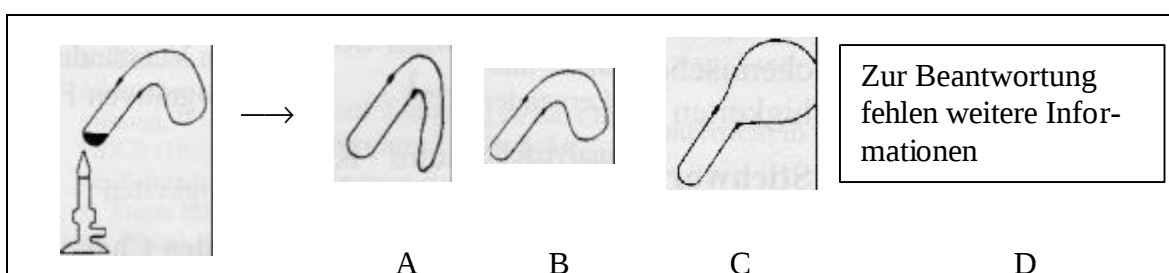


Dritte Runde, Klausur 2

Aufgabe 3-11 (es können eine oder mehrere Antworten richtig sein)

- a) 0,10 g Kohlenstoff werden in ein Reagenzglas gefüllt. Das Reagenzglas wird dann mit Sauerstoff gefüllt und mit einem Luftballon, der ebenfalls mit Sauerstoff gefüllt ist, verschlossen.

Die gesamte Apparatur wird so kräftig erhitzt, dass der Kohlenstoff glüht und schließlich verschwunden ist. Welches der dargestellten Versuchsergebnisse erwarten Sie am ehesten nach Abkühlen der Apparatur?



- b) Bei einem Unfall ist jemandem Batteriesäure über die Haut gelaufen. Womit würden Sie als erste Maßnahme waschen?

A) Kochsalz-lösung	B) Wasser	C) Essig	D) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Soda) - Lösung	E) Natriumhydrogenkarbonatlösung
--------------------	-----------	----------	--	----------------------------------

- c) Welche der folgenden Verbindungen ergibt mit Wasser die Lösung mit dem niedrigsten pH-Wert?

A) Li_2O	B) Na_2O_2	C) KO_2	D) H_2S	E) HI
--------------------------	----------------------------	------------------	-------------------------	-------

- d) Geben Sie an, welche der folgenden Aussagen richtig ist (oder sind).

A) In einer Elektrolysezelle findet die Oxidation an einer positiven Anode statt.
B) In einer Elektrolysezelle findet die Oxidation an einer negativen Anode statt.
C) In einer galvanischen Zelle findet die Reduktion an einer positiven Anode statt.
D) In einer galvanischen Zelle findet die Oxidation an einer positiven Anode statt.
E) In einer galvanischen Zelle findet die Reduktion an einer negativen Anode statt.

- e) Monocalciumphosphat (CaHPO_4) wird im Backpulver als Säure verwendet. Lösungen von CaHPO_4 in Wasser enthalten eine Menge verschiedener Spezies. Geben Sie an, welche die konjugierte Base von HPO_4^{2-} darstellt.

A) Ca^{2+}	B) OH^-	C) H_2O	D) PO_4^{3-}	E) H_2PO_4^-
---------------------	------------------	-------------------------	-----------------------	------------------------------

- f) Einige Studenten haben die Geschwindigkeit der Reaktion von 5,0 g Zinkgranulat mit 100 mL Salzsäure ($c = 1,0 \text{ mol/L}$) bei Raumtemperatur gemessen. Welche der folgenden Änderungen der Versuchsbedingungen wird wahrscheinlich die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn **nicht** ändern?

A) Anwärmen der Salzsäure vor der Reaktion
B) Benutzen von Zinkpulver an Stelle von Zinkgranulat
C) Benutzen von 200 mL Salzsäure ($c = 1,0 \text{ mol/L}$) an Stelle der oben genannten Salzsäure
D Benutzen von 50 mL Salzsäure ($c = 2,0 \text{ mol/L}$) an Stelle der oben genannten Salzsäure
E) Benutzen von 100 mL Schwefelsäure ($c = 1,0 \text{ mol/L}$) an Stelle der oben genannten Salzsäure

Aufgabe 3-12

In dieser Aufgabe geht es um Fluorverbindungen.

A ist ein farbloses, kaum reaktives Gas. 250 cm^3 davon wiegen bei Standardbedingungen (1,000 bar, 298 K) 1,32 g.

Bei 400°C reagieren 0,651 g A mit 0,380 g Fluor. Dabei entsteht nur ein Produkt, ein weißer kristalliner Feststoff B.

1,035 g B reagieren mit Disauerstoffdifluorid bei -78°C . Dabei entstehen 124 cm^3 Sauerstoff (bei Standardbedingungen) und 1,23 g einer weißen festen Verbindung C.

D kann synthetisiert werden, indem man ein Gemisch aus A und Fluor bei 25°C bestrahlt. Lässt man 1,00 mol D bei 400°C mit Wasserstoff reagieren und leitet die Reaktionsprodukte durch Wasser, braucht man zur Neutralisation der entstehenden Lösung 2,00 mol Natriumhydroxid.

- Identifizieren Sie A, B, C und D.
Geben Sie dabei die Gleichungen der beschriebenen Reaktionen an.
- Welche geometrische Gestalt hat B?
- Was bildet sich, wenn Fluor mit UV-Licht bestrahlt wird?

Aufgabe 3-13

- Wasserstoffperoxid, H_2O_2 , ist in basischer Lösung Oxidationsmittel, das z.B. Mn^{2+} zu MnO_2 oxidieren kann.

Geben Sie eine abgestimmte Gleichung für diese Reaktion an.

- In saurer Lösung kann H_2O_2 ein Reduktionsmittel sein, das z.B. Permanganationen zu Mn^{2+} reduzieren kann.

Geben Sie eine abgestimmte Gleichung für diese Reaktion an.

- c) 20,00 cm³ einer H₂O₂ - Lösung werden mit einer Kaliumpermanganatlösung (c = 0,018 mol/L) in saurem Milieu titriert. Verbrauch: 13,30 cm³.

Berechnen Sie die Konzentration der Wasserstoffperoxidlösung.

- d) Es gelten die folgenden Standardpotentiale:
- $$\begin{array}{lcl} \text{Fe}^{3+} + \text{e}^- & \rightleftharpoons & \text{Fe}^{2+} \quad E^0 = 0,77 \text{ V} \\ \text{Ce}^{4+} + \text{e}^- & \rightleftharpoons & \text{Ce}^{3+} \quad E^0 = 1,61 \text{ V} \end{array}$$

Berechnen Sie K_c bei 298 K für die Reaktion $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$.

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

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

Berechnen Sie das Potential der Lösung am Äquivalenzpunkt.

Aufgabe 3-14

Das Element Uran ist in der Natur als ein Isotopengemisch vorhanden.

Es enthält 99,28 % ²³⁸U (Halbwertszeit t_{1/2} = 4,5·10⁹ Jahre) und 0,72 % ²³⁵U (t_{1/2} = 7,0·10⁸ Jahre). Die Prozentangaben beziehen sich auf Stoffmengen.

Man nimmt an, dass die Erde 4,5·10⁹ Jahre alt ist.

- a) *Berechnen Sie den ursprünglichen prozentualen Anteil von ²³⁵U im natürlichen Uran.*

²³⁸U zerfällt in mehreren Schritten in ein Bleiisotop. Insgesamt werden bei diesem Prozess 8 α-Teilchen emittiert.

- b) *Geben Sie an, wie viele β-Teilchen ebenfalls emittiert werden und welches Bleiisotop entsteht.*

Uran hat die Elektronenkonfiguration Rn 5f³ 6d¹ 7s².

- c) *Geben Sie an, wie viele ungepaarte Elektronen in einem Uranatom vorhanden sind. Welches ist wahrscheinlich die höchste Oxidationsstufe?*

Wird Uran für die Kernspaltung benötigt, muss es auf ungefähr 2,5 % ²³⁵U angereichert werden. Bei der Isotopentrennung spielt die Verbindung UF₆, eine leicht flüchtige Flüssigkeit, eine große Rolle. Sie bildet sich, wenn ClF₃ über erhitztes kristallines UF₄ geleitet wird.

- d) *Geben Sie die abgestimmte Reaktionsgleichung dafür an. Skizzieren Sie die räumliche Anordnung der Moleküle UF₆ und ClF₃.*

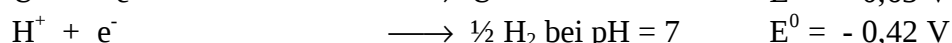
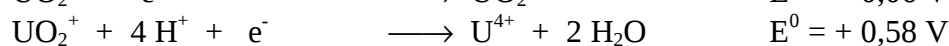
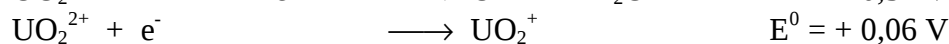
Die Geschwindigkeit, mit der ein Gas bei einer bestimmten Temperatur eine Membran passiert, ist umgekehrt proportional zur Quadratwurzel seiner molaren Masse. Das natürliche Uran soll von 0,7 % auf 2,5 % angereichert werden.

- e) *Wie viele Membranen muss das Gemisch passieren, um diese Anreicherung zu erreichen?*

^{235}U zerfällt bei der Kernspaltung in eine Vielzahl von Produkten sowie 2 oder 3 Neutronen. Ein solches Zerfallsprodukt ist ^{95}Kr .

f) Schreiben Sie eine abgestimmte Gleichung für den Zerfallsprozess. Nehmen Sie dabei an, dass dabei 2 Neutronen emittiert werden.

Einige Standardredoxpotentiale von Uran in verschiedenen Oxidationsstufen sind



g) Erklären Sie jeweils mit Hilfe einer abgestimmten Reaktionsgleichung, warum UO_2^+ -Ionen in wässriger Lösung und auch U^{3+} -Ionen in wässriger Lösung instabil sind.

Aufgabe 3-15

In dieser Aufgabe geht es um das Komplexion $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$.

a) Benennen Sie das Komplexion und geben Sie die Oxidationszahl von Kobalt in diesem Komplex an.

b) Skizzieren Sie die Struktur dieses Komplexions.

Ersetzt man in diesem Komplex zwei NH_3 -Moleküle durch 2 Chloridionen entsteht ein neuer Komplex.

c) Geben Sie dessen Formel an. Geben Sie an, wie viele Isomere es davon gibt und skizzieren Sie deren Struktur. Um was für Typen von Isomeren handelt es sich?

Eine Lösung des Komplexions $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ($c = 0,0200 \text{ mol/L}$) sieht rot aus. Misst man die Transmission in einer 1 cm Küvette bei 520 nm so, ergibt sich ein Wert von $T = 7,50 \%$.

d) Berechnen Sie den molaren Extinktionskoeffizienten dieses Komplexes.

$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ lässt sich im Säuren von Fe^{2+} zu Co^{2+} reduzieren.

e) Geben Sie die abgestimmte Gleichung für diese Reaktion an.

Diese Reaktion verläuft nach einer Reaktion 2. Ordnung nach dem Geschwindigkeitsgesetz

$$-\frac{d[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}}{dt} = k_2 \cdot c([\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}) \cdot c(\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}).$$

Um die Reaktion leichter untersuchen zu können, wählt man eine Konzentration von $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$, die um ein Vielfaches höher liegt als die von $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$.

f) Geben Sie das neue Geschwindigkeitsgesetz an. Wie nennt man die neue Reaktionsord-

nung ?

In einer kinetischen Untersuchung mischt man 10,0 mL einer Lösung von $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ mit 10,0 mL einer Lösung von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($c = 0,300 \text{ mol/L}$, großer Überschuss) und misst in Abhängigkeit von der Zeit die Extinktion E .

Dabei ergeben sich die folgenden Daten:

t in Minuten	10	20	40	60	8
E	1,15	0,875	0,558	0,410	0,283

Die Konzentration von $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ist dabei proportional zu $(E - E_8)$.

- g) Zeigen Sie rechnerisch, dass Ihre oben in f) angenommene Reaktionsordnung stimmt. Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante k Ihres Zeitgesetzes sowie die tatsächliche Geschwindigkeitskonstante k_2 .
- h) Begründen Sie, warum sich in Aufgabenteil g) die jeweilige Konzentration von $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ nicht mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes mit dem in d) errechneten Extinktionskoeffizienten bestimmen lässt.

Aufgabe 3-16

Bei der Bestimmung von Kupfer wird der Lösung, die Cu^{2+} - Ionen enthält, Kaliumiodid zugesetzt. Die Lösung färbt sich dadurch gelbbraun und es bildet sich ein weißgrauer Niederschlag.

- a) Geben Sie an, wodurch die Lösung gelbbraun gefärbt wird, und was der weißgraue Niederschlag ist.
- b) Geben Sie eine abgestimmte Gleichung für die ablaufende Reaktion an.

Kupfersulfat (CuSO_4) ist weiß, Kupfersulfathydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$) ist blau.

Steht Kupfersulfat an der Luft, nimmt es langsam Wasser auf, man beobachtet eine zunehmende Blaufärbung.

5,49 g einer solchen Probe (Kupfersulfat, das längere Zeit an der Luft gestanden hat) werden in einem Messkolben gelöst, 20 cm^3 konz. Schwefelsäure hinzugefügt und auf 100 cm^3 aufgefüllt.

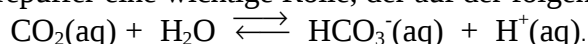
Zu 10 cm^3 dieser Lösung werden ungefähr 2 g Kaliumiodid zugefügt. Die Lösung wird auf ungefähr 100 cm^3 verdünnt und mit Natriumthiosulfatlösung ($c = 0,100 \text{ mol/L}$) mit Stärke als Indikator bis zur Entfärbung titriert.

Der durchschnittliche Verbrauch mehrerer solcher Titrationen beträgt $V = 29,40 \text{ mL}$ Natriumthiosulfatlösung.

- c) Geben Sie in einer abgestimmten Gleichung an, welche Reaktion bei der Titration abläuft.
- d) Berechnen Sie, welche Masse Wasser in der eingewogenen Probe enthalten war, und geben Sie an, in welchem Stoffmengenverhältnis Kupfersulfat und Wasser in der eingewogenen Probe vorlagen.

Aufgabe 3-17

Im menschlichen Körper muss der pH-Wert des Blutes konstant bei etwa 7,4 gehalten werden. Sowohl Abweichungen nach oben (Alkalose) als auch nach unten (Azidose) sind schädlich und können zum Tod führen. Bei der Konstanthaltung des pH-Wertes spielt der sogenannte Kohlensäurepuffer eine wichtige Rolle, der auf der folgenden Säure-Base-Reaktion beruht:



Der pK_a -Wert für dieses Gleichgewicht beträgt unter physiologischen Bedingungen (37 °C) $\text{pK}_a = 6,1$.

- a) Berechnen Sie mit diesen Daten das Konzentrationsverhältnis von Kohlendioxid CO_2 zu Hydrogencarbonat HCO_3^- im menschlichen Blut bei einem pH-Wert von 7,4.
- b) Ist dieser Puffer besser geeignet Protonen oder Hydroxidionen abzufangen? Begründen Sie Ihre Antwort.

Das Ergebnis von a) sagt nur etwas über das Verhältnis aber nichts über die absoluten Konzentrationen von $\text{CO}_2(\text{aq})$ und $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ aus. Zu dieser Bestimmung kann man eine Blutprobe verschiedenen CO_2 -Drucken bis zur Gleichgewichtseinstellung aussetzen und jeweils den pH-Wert messen. Durch diese Methode kann der CO_2 -Druck ermittelt werden.

Messwerte:

p(CO_2) in kPa	x	9,5	7,5	3,0	1,0
pH-Wert	7,4	7,2	7,3	7,5	7,6

- c) Ermitteln Sie p(CO_2).

Die Henrykonstante beträgt bei diesen Bedingungen $K_H = 2,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{kPa})$

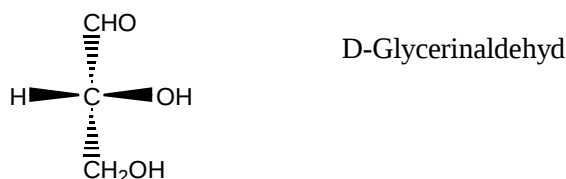
- d) Berechnen Sie die Konzentration des in der Blutprobe gelösten CO_2 bei pH = 7,4.
- e) Berechnen die Konzentration des in der Blutprobe gelösten HCO_3^- bei pH = 7,4.

Im Alltag spricht man oft von „Übersäuerung“ des Blutes durch Milchsäure ($\text{pK}_a = 3,86$).

- f) Berechnen Sie den pH-Wert einer wässrigen, ungepufferten Milchsäurelösung ($c = 0,001 \text{ mol/L}$).
- g) Zeigen Sie rechnerisch, dass bei den im Blut herrschenden Bedingungen Milchsäure praktisch vollständig als Lactat (= Anion der Milchsäure) vorliegt.

Aufgabe 3-18

Von Emil Fischer wurde Glycerinaldehyd als Standardstruktur (Referenz) für die Nomenklatur von Zuckern benutzt. Er legte dabei fest:



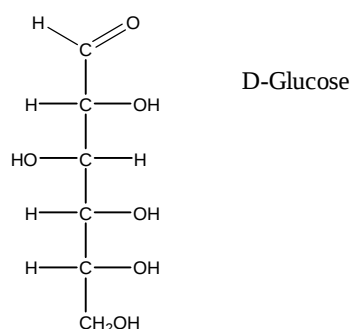
- i) Anordnung: Horizontale Gruppen liegen oberhalb der Zeichenebene.

Vertikale Gruppen liegen unterhalb der Zeichenebene.

- ii) Bezeichnung: Ist die OH-Gruppe am weitesten (von dem höchst oxidierten C-Atom) entfernten **chiralen** C-Atom auf der rechten (linken) Seite, bekommt das Molekül die Bezeichnung (den Deskriptor) D (L).

- a) Bestimmen Sie mit Hilfe der CIP-Regeln, ob es sich beim D-Glycerinaldehyd um eine R- oder S-Verbindung handelt.
- b) Zeichnen Sie die Fischerschen Projektionsformeln aller denkbaren möglichen Stereoisomeren von 2,3,4-Trihydroxypentan. Welche Stereoisomere sind enantiomer oder diastereomer zueinander? Welche sind optisch nicht aktiv?

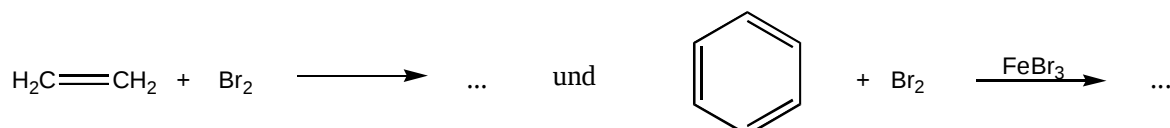
D-Glucose hat die nachfolgende räumliche Struktur (Fischerprojektion):



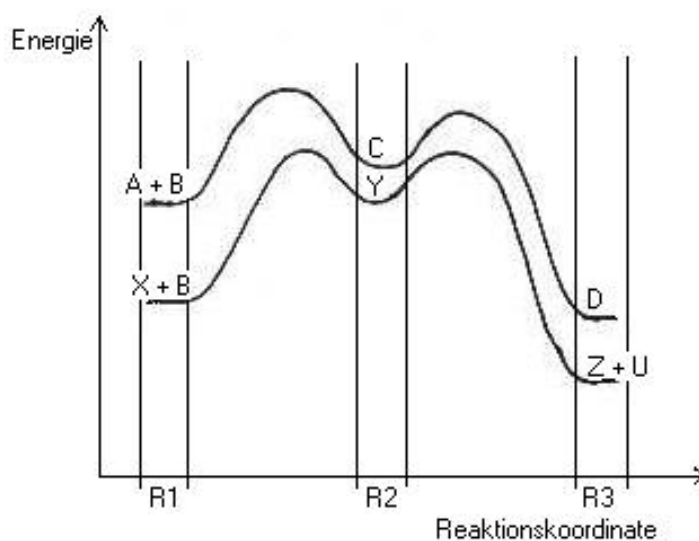
- c) Bestimmen Sie mit Hilfe der CIP-Regeln die absolute Konfiguration von D-Glucose.

Aufgabe 3-19

Vergleichen Sie die folgenden zwei Reaktionen:



Gegeben ist das folgende Energiediagramm:

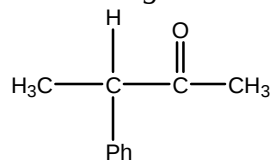


- a) Ordnen Sie den Buchstaben A, B, C, D, X, Y, Z, U Strukturformeln zu.
- b) Interpretieren und vergleichen Sie die beiden Energiediagramme. Berücksichtigen Sie dabei besonders die Bereiche R1, R2 und R3 auf der Reaktionskoordinate.

Aufgabe 3-20

(3S)-Phenyl-2-butanon (Verbindung A) wird in absoluten Ether mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Es entstehen zwei Produkte.

Verbindung A:



Ph ° Phenyl

Formulieren Sie die Reaktionsgleichung. Welche Produkte entstehen? Geben Sie die Namen der beiden Produkte in der Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur an. Zeichnen Sie beide Produkte in der Fischer-Projektion und ordnen Sie die entsprechenden Namen den Projektionen zu.

Vierte Runde (Theorie)

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

Aufgabe 4-1: Massenspektrometrie

In einer Probe liegt ein Isomer von Dichlorpropadien vor.

Es wird in einem Massenspektrometer analysiert. Dabei zeigt sich ein starkes Signal beim Masse/Ladungs-Verhältnis (m/z) von 75 und ein anderes bei m/z 77. Bei bestimmten Untersuchungsbedingungen sind dies die einzigen zwei Signale, die im Massenspektrum zu sehen sind. Bei anderen Untersuchungsbedingungen sind einige verschiedene Signale zu sehen, z.B. m/z 82 (aber nicht 83) und m/z 28 (aber nicht 27). Unabhängig von der Untersuchungsmethode findet man immer, daß das Signal bei m/z 77 60% der Intensität des Signals bei m/z 75 hat. Über andere Signale gibt es keine Aussagen.

Sie können die folgenden Annahmen machen:

- die beobachteten Signale stammen von einfach geladenen Ionen, sie entstehen alle durch Zerschneiden von Dichlorpropadien, ohne dass eine Rekombination stattfindet.
- Dichlorpropadien wurde hergestellt aus elementarem Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor auf nicht näher spezifizierte Art und Weise. Das Besondere ist nur, daß der Vorrat, aus dem die Elemente entnommen wurden, jeweils eine andere Isotopenverteilung aufwies, als sie natürlicherweise sonst bei Kohlenstoff, Wasserstoff bzw. Chlor vorliegt. Es handelt sich dabei aber nur um stabile natürliche Isotope. Außerdem wurden keine Anstrengungen gemacht, bestimmte Atome innerhalb des Moleküls mit bestimmten Isotopen zu besetzen. Isotopeneffekte spielen bei der Synthese keine Rolle.

- a) Geben Sie an, welche Isotope für H, C bzw. Cl in Frage kommen.
- b) Geben Sie die Formeln für die bei m/z 75 und m/z 77 beobachteten Ionen an, begründen Sie Ihre Entscheidung genau.
- c) Geben Sie an, welche Isotopen in den Vorratsbehältern, aus denen Dichlorpropadien hergestellt wurde, vorhanden waren. Waren in einem der Behälter mehrere Isotope, bestimmen Sie auch ihr Stoffmengenverhältnis.
Welche Isotopomere liegen in der untersuchten Probe vor? Berechnen Sie ihren Stoffmengenanteil in % (n/n).
(Isotopomere sind Moleküle mit identischer chemischer Struktur, die aber verschiedene Isotope enthalten)
- d) Bestimmen Sie, welches Isomer von Dichlorpropadien in der untersuchten Probe vorlag. Zeichnen Sie dessen Strukturformel und markieren Sie die Bruchstellen, die zu den angegebenen Fragmenten führt, mit einem Pfeil.

Aufgabe 4-2: Kristalle

Das Mineral Wüstit, Fe_xO , kristallisiert im Kochsalzgitter (Natriumionen kubisch flächenzentriert, jedes Natriumion oktaedrisch von Chloridionen umgeben).

In dem betrachteten Kristall ist $x < 1$, was auf Defekte im Kristallgitter zurückzuführen ist. Diese Defekte werden dadurch hervorgerufen, dass einzelne Eisenionen mit der Ladung $+3$ vorliegen und damit insgesamt weniger Eisenionen zum Ladungsausgleich nötig sind.

Die Dichte der Probe wurde mit $\rho = 5,71 \text{ g/cm}^3$ bestimmt.

Bei der Röntgenanalyse wurde der Winkel ϑ für die Reflexion an der (2 0 0) Ebene mit $\vartheta = 9,56^\circ$ gemessen. Dabei wurde Mo K_α - Strahlung ($\lambda = 71,07 \text{ pm}$) benutzt.

Anmerkung: In einer Elementarzelle mit den Achsen a , b und c wird eine Ebene durch die reziproken Achsenabschnitte in der Reihenfolge *reziproker Achsenabschnitt auf der Achse a / reziproker Achsenabschnitt auf der Achse b / reziproker Achsenabschnitt auf der Achse c* bezeichnet. So bedeutet z.B. eine 0, dass die Ebene parallel zu der entsprechenden Achse verläuft.

- Zeichnen Sie die Elementarzelle des NaCl -Gitters.
- Berechnen Sie die Kantenlänge der Elementarzelle.
- Berechnen Sie x .
- Bestimmen Sie den molaren Anteil von Fe^{2+} und Fe^{3+} bezogen auf den gesamten Eisengehalt.
- Geben Sie eine Formel für Wüstit an, die die unterschiedlichen Ladungen der Eisenionen berücksichtigt.
- Geben Sie an, für welches der drei Metalle Mn , Co , Ni , die ähnliche Verbindungen bilden, x am größten bzw. x am kleinsten ist und begründen Sie Ihre Angabe.

Aufgabe 4-3: Säure, Puffer und so weiter

- Eine Lösung von Essigsäure ($\text{pK}_a = 4,76$; $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$) hat einen pH-Wert von 4,50. Berechnen Sie die Säurekonzentration und den Protolysegrad α .
- Aus Essigsäure ($c = 0,10 \text{ mol/L}$) und Natronlauge ($c = 0,15 \text{ mol/L}$) soll ein Puffer mit dem gleichen pH-Wert (4,5) hergestellt werden. Wieviel Natronlauge muss zu 1,4 L Essigsäure hinzugegeben werden?
- Zu 1,4 L Essigsäure der Konzentration von a) werden 100 mL Natronlauge ($c = 0,010 \text{ mol/L}$) hinzugegeben. Berechnen Sie den pH-Wert.
- Zu 1,4 L der in b) hergestellten Pufferlösung werden ebenfalls 100 mL Natronlauge ($c = 0,010 \text{ mol/L}$) hinzugegeben. Berechnen Sie den pH-Wert.

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

- e) Gegeben ist eine Pufferlösung, die aus 1 L Essigsäure ($c = 0,10 \text{ mol/L}$) und 1 L Natriumacetatlösung ($c = 0,10 \text{ mol/L}$) hergestellt wurde.
Berechnen Sie den pH-Wert des Puffers ($\text{pH}_{\text{Puffer}}$).
- f) Die in e) hergestellte Pufferlösung soll den Bereich $\text{pH}_{\text{Puffer}} - 0,2 < \text{pH} < \text{pH}_{\text{Puffer}} + 0,2$ gewährleisten.
Welche Stoffmengen an H^+ bzw. OH^- können maximal hinzugefügt werden?
- g) Eine Pufferlösung soll in der gleichen Weise wie in e) durch Mischen von 1 L Essigsäure und 1 L Natriumacetatlösung gleicher Konzentration hergestellt werden. Diese Pufferlösung soll die Zugabe von 0,5 L Salzsäure ($c = 0,35 \text{ mol/L}$) so abpuffern, dass die Gesamtlösung wieder im Bereich $\text{pH}_{\text{Puffer}} - 0,2 < \text{pH} < \text{pH}_{\text{Puffer}} + 0,2$ bleibt.
Berechnen Sie die Konzentration, die die Essigsäure haben muss.
- h) Berechnen und zeichnen Sie die Titrationskurve, die bei der Zugabe von Natronlauge ($c = 0,10 \text{ mol/L}$) zu 10 mL einer zweibasigen organischen Säure (H_2B ; $c = 0,10 \text{ mol/L}$; $K_{a1} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $K_{a2} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$) entsteht.
Beschränken Sie sich dabei auf den Bereich von 0 mL bis 15 mL NaOH-Lösung.
- i) Die Berechnung des pH-Wertes am ersten Äquivalenzpunktes im Aufgabenteil h) kann nach der Formel $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$ erfolgen.
Geben Sie an, warum diese Formel nur eine Näherungsformel ist.
Geben Sie die Gleichungen an, die zur exakten Berechnung des pH-Wertes am 1. Äquivalenzpunkt führen. Führen Sie diese Berechnung aber **nicht** aus.

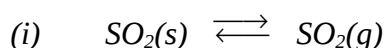
Aufgabe 4-4: Zustände

Der Dampfdruck von flüssigem SO_2 wird durch die folgende empirische Gleichung beschrieben

$$\lg \frac{p}{\text{Pa}} = - \frac{1425,7K}{T} + 10,4435,$$

der von festem SO_2 durch die Gleichung
$$\lg \frac{p}{\text{Pa}} = - \frac{1871,2K}{T} + 12,7165 .$$

- a) Berechnen Sie die Koordinaten (p , T) des Tripelpunktes, an dem gasförmiges, flüssiges und festes SO_2 im Gleichgewicht stehen.
- b) Berechnen Sie die Siedetemperatur bei einem Druck von $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.
- c) Wie hoch ist der Gleichgewichtsdruck des Phasengleichgewichts





- d) Fertigen Sie auf Grund der berechneten Daten eine grobe Skizze des Phasendiagramms von SO_2 an.
- e) Geben Sie anhand der Skizze an, welche Phase bei Raumtemperatur und Standarddruck stabil ist.
- f) Geben Sie anhand der Skizze an, ob SO_2 oberhalb -50°C sublimieren, also ähnlich wie Iod vom festen in den gasförmigen Zustand übergehen kann, ohne vorher zu schmelzen.

Aufgabe 4-5: Löslichkeiten und Lösungen

Calciumcarbonat bzw. Calciumoxalat haben die folgenden Löslichkeitsprodukte:

$$K_L(\text{CaCO}_3) = 1,2 \cdot 10^{-8} (\text{mol/L})^2 \quad K_L(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2 \cdot 10^{-9} (\text{mol/L})^2 .$$

- a) Berechnen Sie die Konzentration der Calciumionen in einer gesättigten Lösung von CaCO_3 .
- b) Berechnen Sie die Konzentration der Calciumionen in einer Lösung, die sowohl an CaCO_3 als auch an CaC_2O_4 gesättigt ist.

25 mL einer wässrigen Lösung von Kaliumhydroxid wurden in ein thermisch isoliertes Gefäß pipettiert. In Portionen von je 5 mL wird Salpetersäure ($c = 2,00 \text{ mol/L}$) hinzugefügt. Nach jeder Zugabe wurde die Temperatur gemessen:

mL Salpetersäure	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Temperatur in $^\circ\text{C}$	18,0	20,5	22,6	24,4	26,2	27,7	29,0	29,5	29,1	28,7

- c) Welche Masse Kaliumhydroxid enthielt die ursprüngliche Probe?
- d) Begründen Sie, warum sich bei diesem Versuch kein linearer Anstieg der Temperatur ergibt.

Aufgabe 4-6: Extraktion

Für die Verteilung einer schwachen Säure (HA) zwischen den nicht mischbaren Lösungsmitteln Wasser (w) und Ether (e) gilt das Nernstsche Verteilungsgesetz

$$(1) \quad \frac{c(\text{HA})_e}{c(\text{HA})_w} = K_D .$$

K_D ist abhängig von der Temperatur, von der Art des zu extrahierenden Stoffes und der des Solvenz ab.

Es sei hier $K_D = 5,4$.

- a) *Welcher molare Anteil der Säure HA kann aus 1 L verdünnter Säure mit 500 mL Ether extrahiert werden, wenn man*
- i) *die gesamte Etherportion für eine Extraktion*
 - ii) *fünf Portionen zu je 100 mL Ether nacheinander benutzt?*

Benutzen Sie für Ihre Rechnung die Gleichung (1)!

- b) Das Ergebnis von a), die Extraktion der Säure HA, ist nur unter bestimmten Voraussetzungen so richtig.

Geben Sie diese Voraussetzungen an. Wie kann man diese Voraussetzungen mit Sicherheit herstellen?

- c) In 100 mL einer Pufferlösung mit $\text{pH} = 3,5$ befindet sich neben anderen Stoffen auch die Säure HA, deren $\text{p}K_a = 4,25$ ist. Ein Teil der Säure wird mit 100 mL Ether extrahiert. In der Etherportion befinden sich nach der Extraktion 0,0864 mol Säure.

Bestimmen Sie die Gesamtkonzentration der Säure, die sich anfangs in der Pufferlösung befand.

Annahme: Der pH-Wert des Puffers ist vor und nach der Extraktion gleich.

- d) Der Verteilungskoeffizient K_D für eine Stoffart A zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln S_1 und S_2 (siehe Gleichung (1)) bezieht sich auf die in beiden Lösungsmitteln vorliegende Stoffart A. Tritt in einer Lösung Dissoziation, Dimerisierung oder Komplexierung von A ein, verwendet man oft das Verteilungsverhältnis D:

$$D = \frac{\text{Gesamtkonzentration aller Spezies von A in } S_2}{\text{Gesamtkonzentration aller Spezies von A in } S_1}$$

- i) *Berechnen Sie D für die Säure HA unter den Bedingungen von Aufgabenteil c) ($\text{p}K_a = 4,25$; $K_D = 5,4$; $\text{pH} = 3,5$) für die Lösungsmittel Wasser und Ether (in Ether liegt nur HA vor).*

- ii) *Leiten Sie eine Formel für D ab, die nur K_a , K_D und $c(\text{H}^+)$ enthält.*

Aufgabe 4-7

Durch eine wässrige Lösung von Cobalt(II)chlorid, Ammoniumchlorid und Ammoniak wird bei Raumtemperatur einige Stunden Luft gesaugt. Es bildet sich die kristalline Verbindung A. Eigenschaften der Verbindung A:

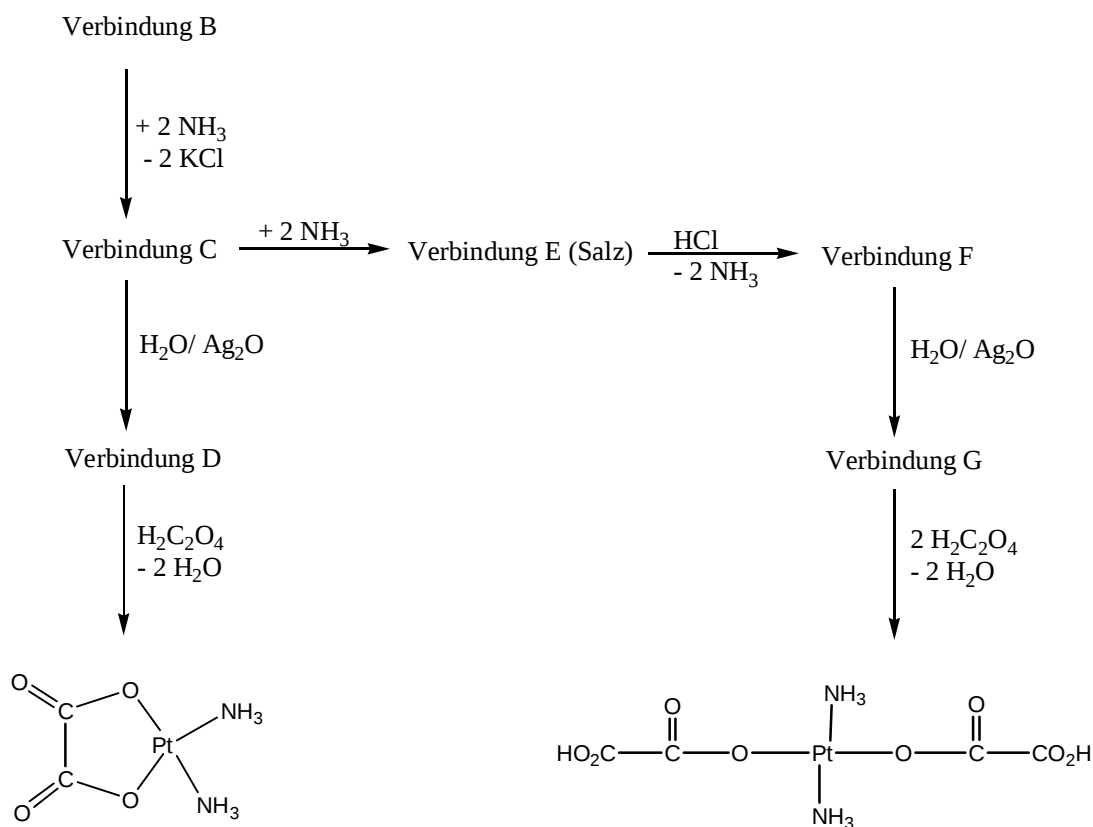
- A enthält: 22.03 % Co; 6.78 % H; 39.76 % Cl; 31.43 % N
- Mit einer wässrigen Silbernitrat-Lösung ergibt A Silberchlorid und eine einkernige Cobalt-Verbindung.
- In wässriger Lösung dissoziiert A in vier Ionen.

- Geben Sie die Summenformel der Verbindung A wieder.
- Geben Sie die Strukturformel der Verbindung A wieder. Welche räumliche Struktur besitzt A?
- Die Verbindung A ist diamagnetisch. Geben Sie die Elektronenanzordnung der 3d-Schale und der 4s- und 4p-Schale wieder (s. Antwortbogen).

Die Verbindung Dikalium-tetrachloroplatinat(II) (Verbindung B) ergibt bei Behandlung mit Ammoniak die Verbindung C.

- Ermitteln Sie anhand des nachstehenden Schemas die Konstitutionsformeln der Verbindungen C und D sowie der salzartigen Verbindung E und der Verbindungen F und G.

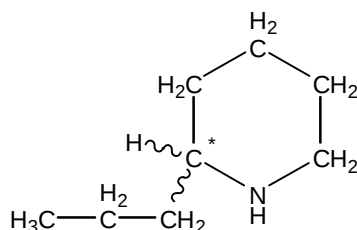
Schema:



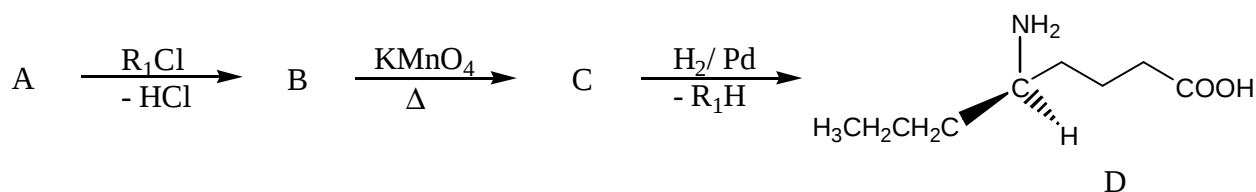
Aufgabe 4-8

Die absolute Konfiguration der Verbindung A soll bestimmt werden.

Verbindung A:



Nachfolgende Reaktionen wurden durchgeführt:



KMnO₄ führt zu einer oxidativen Spaltung von C-C-Bindungen im Ring, die unter anderem auch zu Verbindung C führt.

- Bestimmen Sie die Verbindungen B und C.
- Geben Sie den vollständigen Namen der Verbindung D wieder (CIP-Regel).
- Welche Konfiguration liegt in der Verbindung A vor?

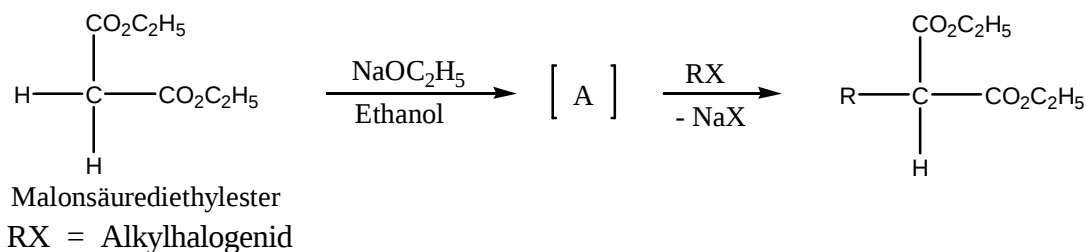
Aufgabe 4-9

Cis-2-Buten und trans-2-Buten werden jeweils mit Brom umgesetzt. Welche Verbindungen entstehen in den beiden Reaktionen?

- Geben Sie die vollständigen Namen aller gebildeten Endprodukte an.
- Zeichnen Sie die Fischerprojektionen der Verbindungen.
- Geben Sie jeweils die Zwischenstufe [X bzw. Y] an, die bei der Bromierung der beiden Alkene durchlaufen werden.
- Welche der entstandenen Verbindungen sind zueinander Enantiomere und welche Diastereomere? Welche sind optisch aktiv?

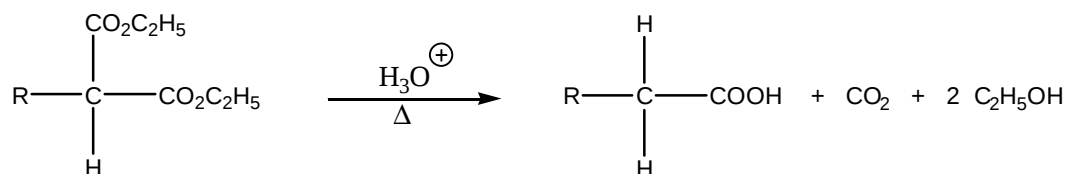
Aufgabe 4-10

Malonestersynthesen sind eine hervorragende Methode, um substituierte Carbonsäuren herzustellen. Sie laufen nach folgendem Schema ab:

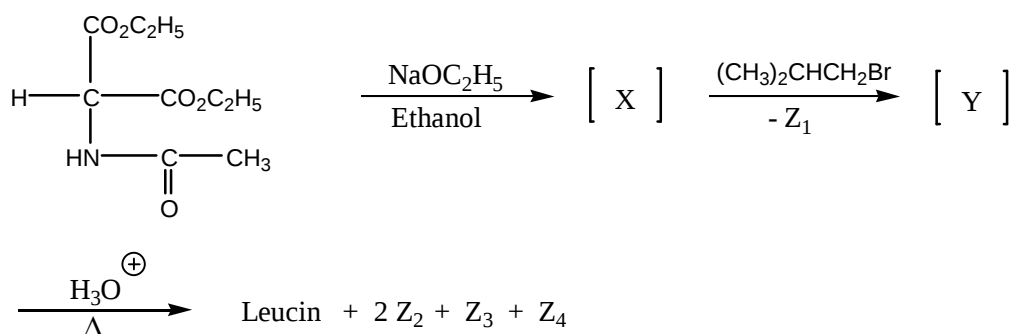


a) Geben Sie die Struktur von A wieder und erklären Sie den Ablauf der Reaktion.

Der Alkylmalonsäureester wird mit Säure hydrolysiert und decarboxyliert:



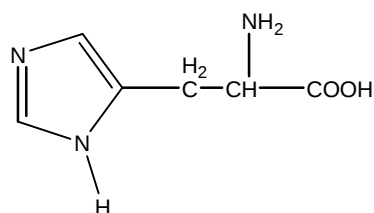
b) Synthetisieren Sie nach der Malonestersynthese Leucin über das nachfolgende Schema. Formulieren Sie die entsprechenden Zwischenschritte [X] und [Y], und geben Sie die Strukturformeln von Z₁, Z₂, Z₃ und Z₄ wieder.



c) Dreht die Lösung mit dem synthetisierten Leucin die Ebene von linearpolarisiertem Licht?

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

Histidin hat folgende Struktur:



- d) Schlagen Sie die entsprechenden Ausgangsverbindungen für eine Synthese von Histidin nach der Malonestersynthese vor.
- e) Aminosäuren reagieren zu Peptiden. Geben Sie die Struktur von *H*-Leu-His-OH und von *H*-His-Leu-OH wieder.

Vierte Runde (Praxis)

Aufgabe Praxis 4-11

Bestimmung von Magnesium-, Calcium- und Chloridionen

1. Bestimmung der Summe von Calcium- und Magnesiumionen

Es sollen jeweils 3 Aliquote à 25 ml Analysenlösung aus dem 250 ml-Messkolben entnommen werden (Kolben vorher auffüllen und schütteln!). Zur entnommenen Probe werden 5 ml Pufferlösung und etwas dest. Wasser zugegeben. Vor der Titration gibt man eine volle Spatelspitze „Indikator-Verreibung“ ($m(\text{ErioT})/m(\text{NaCl}) = 1: 100$) hinzu. Es wird mit EDTA-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) von Rot-Violett nach rein Blau titriert.

- Geben Sie das Prinzip der komplexometrischen Titration wieder.*
- Berechnen Sie die Konzentration (in mol/l) der Summe Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen in mol/l.*

2. Bestimmung von Calciumionen durch Oxidations-Titration des gefällten Oxalats

Der 25 ml-Analysengang (mindestens 2 Proben) wird mit 6 ml $\text{HCl}_{\text{verd.}}$ versetzt und mit ca. 100 ml Wasser verdünnt.

Nach Zugabe von NH_3 -Lösung bis zur schwach alkalischen Reaktion wird in der Siedehitze heiße Ammoniumoxalat-Lösung in kleinen Anteilen langsam zugegeben, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Nach 15 Min. Kochen wird der Niederschlag abfiltriert.

Der Niederschlag wird 5-mal mit der heißen Ammoniumoxalat-Lösung (wenig!) und dann mit heißem Wasser einmal sorgfältig gewaschen.

Der Niederschlag wird in warmer Schwefelsäure (3 Teile Wasser mit 1 Teil H_2SO_4 (konz.) im Vorratsgefäß) gelöst, mit 50 ml Wasser versetzt, auf ca. 80°C erhitzt und mit Kaliumpermanganat ($c = 0,02 \text{ mol/l}$) titriert.

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Titration mit Kaliumpermanganat.*
- Bestimmen Sie die Stoffmengenkonzentration an Calciumionen in mol/l*

3. Bestimmung der Chlorid-Ionenkonzentration (nach Mohr)

Durchgeführt werden jeweils 3 Analysengänge.

Die 25 ml-Gänge sollen einen pH-Wert um 7 haben. Zugegeben werden ca. 2 ml 5% Kaliumchromatlösung zugegeben.

Es wird mit Silbernitratlösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) bis zur rötlichen Färbung (mindestens 1 Min. sichtbar) titriert.

- Erklären Sie mit Hilfe der Reaktionsgleichung die Wirkung des Indikators.*
- Berechnen Sie die Konzentration (mol/l) an Chlorid-Ionen.*

Aufgabe Praxis 4-12

Synthese einer organischen Verbindung

In einem Rundkolben (mit Rückflusskühler) sind 1,9 g Anilin vorgegeben. Es werden 2,3 g 2,5-Hexandion (äquimolare Mengen), 5 cm³ Methanol (Lösemittel) und 10 Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzugegeben. Die Lösung wird 15 Min. gekocht. 50 cm³ (0,5 mol/l) Salzsäure werden in einem Eisbad gekühlt, dazu wird die erkaltete Reaktionsmischung gegeben.

Die erhaltenen Kristalle werden mit einer Nutsche abgesaugt und in einem Methanol/Wassergemisch (9:1) umkristallisiert. Das umkristallisierte Produkt wird erneut abfiltriert, mit dem Methanol/Wassergemisch (9:1, ca. 20 cm³) gewaschen und auf einem Filter getrocknet. Weitere Trocknungen erfolgen durch Pressen mit Filterpapier.

Das trockene Produkt wird ausgewogen.

Ein kleiner Teil des Produktes (ca. 3 – 5 mg) wird in wenigen Tropfen (ca. 5) Aceton gelöst. Die Lösung wird mit Hilfe einer Glaskapillare auf eine Dünnschichtplatte aufgegeben. In gleicher Weise wird Anilin als Vergleich auf die Platte gegeben.

Als Laufmittel dient eine Lösung von Ethylacetat und Hexan (1:3). (Vorratsflasche je Bankreihe!)

Unter UV-Licht können die Substanzen auf der Dünnschichtplatte sichtbar gemacht werden.

- a) *Bestimmen Sie die theoretische und die praktische Ausbeute (molare Masse des Produktes $M \sim 171$ g/mol)*
- b) *Bestimmen Sie den Schmelzpunkt Ihres Produktes.*
- c) *Bestimmen Sie den R_f -Wert in Ihrem Dünnschichtchromatogramm und geben Sie es ab.*
- d) *Machen Sie einen Strukturvorschlag der Verbindung.*

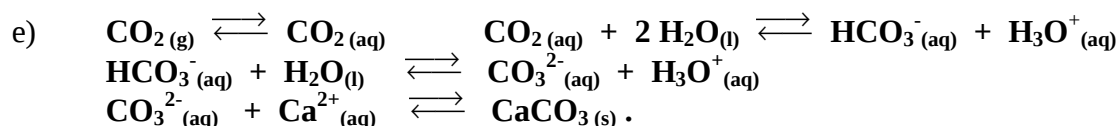
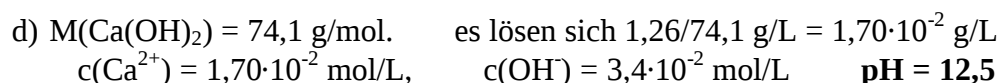
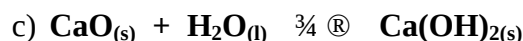
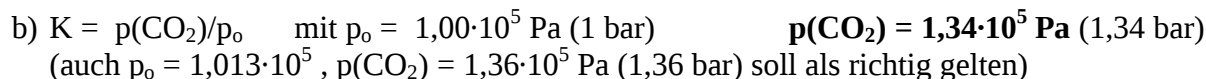
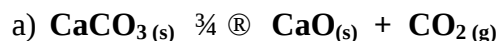
Teil 2

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

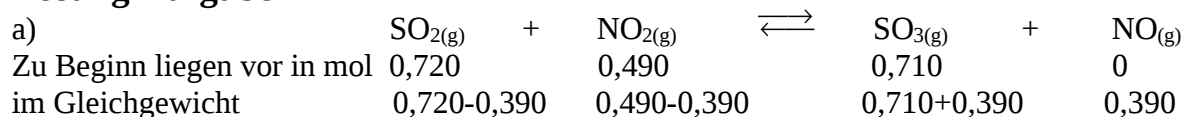
Lösung Aufgabe 1-1



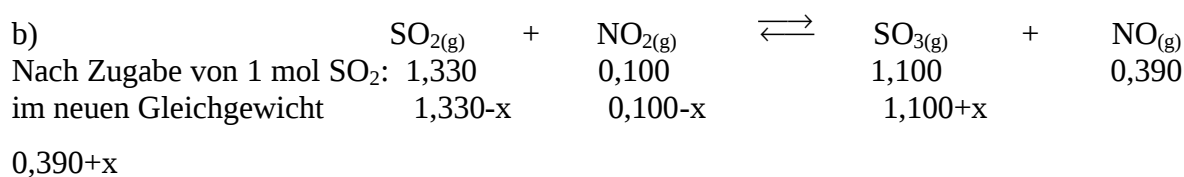
f) Die Löschkalklösung ist alkalisch. Dadurch werden die in e) aufgeführten Gleichgewichte hin zur $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ – Bildung verschoben. Die so entstandene Konzentration von $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ reicht aus zur Überschreitung des Löslichkeitsprodukts von CaCO_3 .

Im Gegensatz dazu ist eine Calciumchloridlösung neutral, die gebildete Konzentration von $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ ist erheblich kleiner als in der Löschkalklösung und reicht nicht mehr aus zur Überschreitung des Löslichkeitsprodukts.

Lösung Aufgabe 1-2



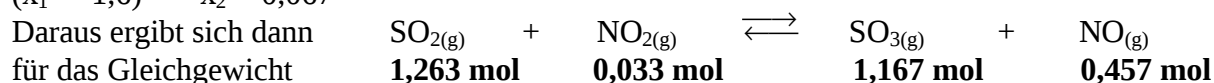
$$K = \frac{c(\text{SO}_3) \cdot c(\text{NO})}{c(\text{SO}_2) \cdot c(\text{NO}_2)} \quad K = \frac{1,100 \cdot 0,390}{0,330 \cdot 0,100} \quad \mathbf{K = 13,0}$$



$$K = \frac{c(\text{SO}_3) \cdot c(\text{NO})}{c(\text{SO}_2) \cdot c(\text{NO}_2)} \quad 13 = \frac{(1,10 + x) \cdot (0,39 + x)}{(1,33 - x) \cdot (0,10 - x)}$$

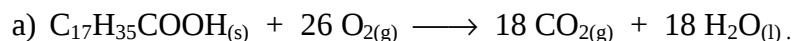
$$x^2 + 1,49x + 0,429 = 13x^2 - 18,59x + 1,729$$

$$(x_1 = 1,6) \quad x_2 = 0,067$$



(Setzt man diese Werte in den Term für K ein, ergibt sich auf Grund der Rundungen 12,8)

Lösung Aufgabe 1-3



b) Es werden $8 \cdot 58 \text{ g} = 464 \text{ g}$ Stearinsäure verbrannt. Mit $M(C_{17}H_{35}COOH) = 284 \text{ g/mol}$ sind das $1,63 \text{ mol}$. Diese verbrauchen bei der Verbrennung $26 \cdot 1,63 \text{ mol} = 42,4 \text{ mol}$ Sauerstoff. Dabei werden $18 \cdot 1,63 \text{ mol} = 29,3 \text{ mol}$ Kohlendioxid frei.

Mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung berechnet man die anfänglich vorhandenen

Stoffmengen: $n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$ $n = \frac{98 \cdot 10^3 \cdot V_i}{8,314 \cdot 294} \text{ mol}$ mit $V_i = \text{Prozentangabe}/100$

Sauerstoff	Stickstoff	Argon
$V = 3,99 \text{ m}^3$ $n = 160,0 \text{ mol}$	$V = 14,84 \text{ m}^3$ $n = 594,9 \text{ mol}$	$V = 0,17 \text{ m}^3$ $n = 6,9 \text{ mol}$

Nach der Verbrennung liegen die folgenden Gasmengen vor:

Sauerstoff	Kohlendioxid	Stickstoff	Argon
$n = 117,6 \text{ mol}$	$n = 29,3 \text{ mol}$	$n = 594,9 \text{ mol}$	$n = 6,9 \text{ mol}$

Bei idealen Gasen gilt: Volumenprozent = Stoffmengenprozent.

Gesamtstoffmenge = $748,7 \text{ mol}$.

Sauerstoff	Kohlendioxid	Stickstoff	Argon
15,7 Vol%	3,9 Vol%	79,5 Vol%	0,9 Vol%

Lösung Aufgabe 1-4

a) Bestimmung der Summenformel:

Aus der Masse des bei der Verbrennung der Verbindung A entstandenen CO_2 kann man die darin enthaltene Masse Kohlenstoff bestimmen:

$$m(C) = 1,124 \text{ g} \cdot M(C)/M(CO_2) = 1,124 \text{ g} \cdot 12/44 = 306,5 \text{ mg}$$

Über die Beziehung „Stoffmenge = Masse / Molmasse“ erhält man daraus die in der Verbindung A enthaltene Stoffmenge Kohlenstoff:

$$n(C) = 306,5 \text{ mg}/(12 \text{ g/mol}) = 25,5 \text{ mmol}$$

Genauso kann man auch mit der gesuchten Menge Wasserstoff verfahren:

$$m(H) = 0,306 \text{ g} \cdot M(H_2)/M(H_2O) = 0,306 \cdot 2/18 = 34,0 \text{ mg H}$$

$$n(H) = 34,0 \text{ mg}/1 \text{ (g/mol)} = 34,0 \text{ mmol}$$

Mit den Massen an C und H kann man aus der Einwaage die in Verbindung A enthaltene Masse Sauerstoff berechnen:

$$m(O) = 749 \text{ mg} - (306,5 \text{ mg} + 34,0 \text{ mg}) = 408,5 \text{ mg}$$

Damit folgt für die Stoffmenge an Sauerstoff:

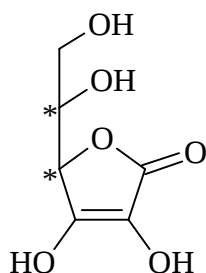
$$n(O) = 408 \text{ mg}/M(O) = 408 \text{ mg}/16 \text{ (g/mol)} = 25,5 \text{ mmol}$$

Setzt man die einzelnen ermittelten Stoffmengen ins Verhältnis, so ergibt sich:

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 3 : 4 : 3$$

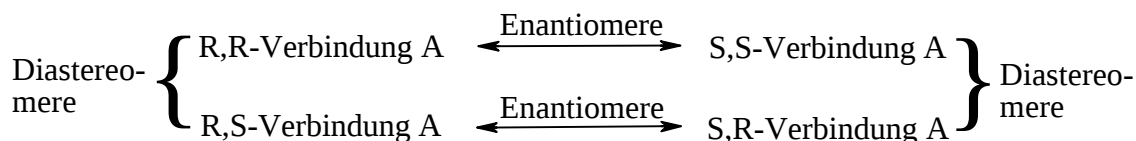
Mit der Information, daß das gesuchte Molekül eine Molmasse von 176 g/mol hat, folgt für die Summenformel: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$

b) Aus den gegebenen Informationen folgt für die Verbindung A als einzige Möglichkeit:

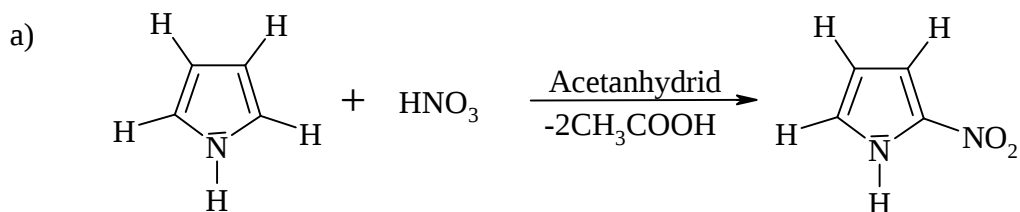


Ascorbinsäure

c) Die Verbindung A besitzt zwei in der Strukturformel gekennzeichnete chirale Kohlenstoffatome. Demnach gibt es zwei diastereomere Racemate:

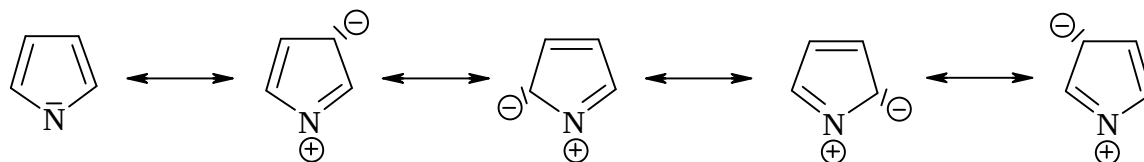


Lösung Aufgabe 1-5

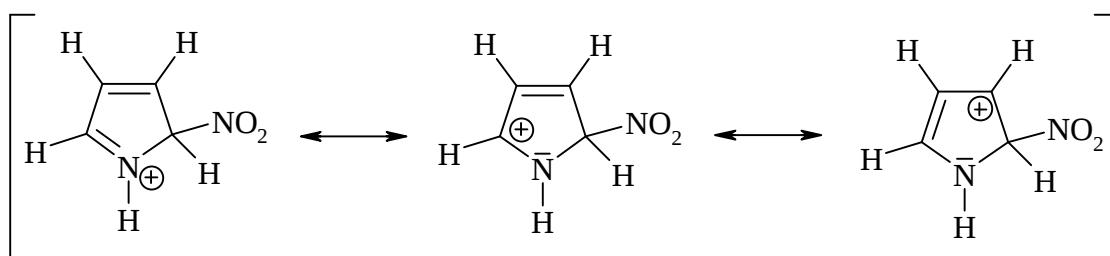


b) Bei der Reaktion handelt es sich um eine elektrophile aromatische Substitution, denn Pyrrol gehört zu den elektronenreichen Aromaten. Beim Pyrrol kommen 6 π -Elektronen auf 5 Ringatome, während z. B. beim Benzol 6 π -Elektronen über 6 Ringatome verteilt sind. 4 π -Elektronen des Pyrrols stammen von den 4 Kohlenstoffatomen, 2 π -Elektronen stammen vom Stickstoffatom. Mit den 6 π -Elektronen ist die Hückelregel $4n+2$ mit $n = 1$ erfüllt, Pyrrol somit eine aromatische Verbindung. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms ist somit Teil des aromatischen Systems und erhöht im Vergleich zu Benzol die Elektronendichte des Ringes. Elektrophile Substitutionen werden damit erleichtert. Dies kommt in den folgenden

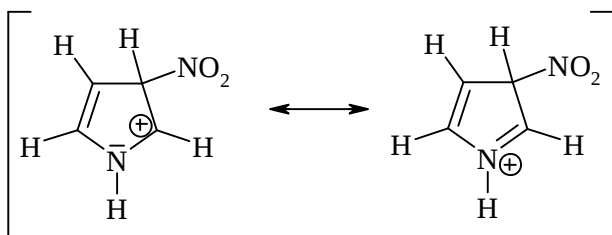
Resonanzstrukturen des Pyrrols zum Ausdruck (negative Ladung an den Ringkohlenstoffen deutet höhere Elektronendichte an).



c) Die elektrophile Substitution findet in ortho-Stellung zum Stickstoffatom statt. Erklären kann man dies durch die Stabilität des zwischenzeitlich entstehenden Carbeniumions. Ein Angriff auf das C2-Atom erlaubt die Formulierung von drei Mesomeriestrukturen:



Wohingegen ein Angriff auf das C3-Atom nur die Formulierung von zwei Resonanzstrukturen zulässt:



Die Formulierung von drei möglichen Resonanzstrukturen bei einem Angriff auf C2 gegenüber nur zwei Resonanzstrukturen bei einem Angriff auf C3 bedeutet eine höhere Stabilität des zwischenzeitlich entstehenden Carbeniumions. Die ortho-Substitution ist deshalb kinetisch bevorzugt.

d) Elektrophile Substitutionsreaktionen am Pyrrol lassen sich regiochemisch als elektrophile Zweitsubstitution am Aromaten interpretieren. Der Ringstickstoff dabei wird als bereits vorhandener Substituent aufgefasst, der den Angriff des Elektrophils in eine bestimmte Position (hier ortho zum Stickstoff) dirigiert. Ähnliches gilt auch für die Reaktionen A und B.

Die Alkylgruppe der Reaktion A aktiviert den Benzolring durch ihren induktiven Effekt, erleichtert somit die Reaktion und dirigiert den Zweitsubstituenten in ortho- oder para-Stellung. Die Nitrogruppe der Reaktion B dagegen desaktiviert den Aromaten, verlangsamt die Reaktion im Vergleich zu Benzol und dirigiert den Zweitsubstituenten in meta-Stellung.

Die Nitrierung von Pyrrol folgt damit dem Schema der Reaktion A: Erleichterung der Reaktion durch höhere Elektronendichte im Vergleich zu Benzol und Dirigierung des Substituenten in ortho-Position.

Die Lösungen der zweiten Runde

(Die Lösungen sind viel ausführlicher als von den Schülerinnen und Schülern erwartet ausgeführt. Das soll ihnen bei fehlerhafter Lösung das Verständnis erleichtern.)

Lösung Aufgabe 2-1

- a) C_3H_8 80,0% C_3H_6 10,0% und H_2 10,0 % jeweils Volumenanteil im Gleichgewicht. Es sei die Gesamtkonzentration aller Spezies im Gleichgewicht = c_B . Dann betragen die Gleichgewichtskonzentrationen der einzelnen Komponenten

$$c(C_3H_8) = 0,80 \cdot c_B, \quad c(C_3H_6) = 0,10 \cdot c_B \quad \text{und} \quad c(H_2) = 0,10 \cdot c_B.$$

$$\text{Eingesetzt ins MWG} \quad 1,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} = \frac{(0,100 \cdot c_B)^2}{0,800 \cdot c_B} \quad c_B = 0,104 \text{ mol/L.}$$

$$c(C_3H_8) = 0,0832 \text{ mol/L}, \quad c(C_3H_6) = c(H_2) = 0,0104 \text{ mol/L.}$$

$$\text{Gesamtdruck } p_B = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T = c_B \cdot R \cdot T \quad (c_B \text{ muss in mol/m}^3 \text{ eingesetzt werden}) \quad p_B = 692 \text{ kPa}$$

- b) Wenn $p_A = p_B$ ist, sind auch die Gesamtkonzentrationen gleich: $c_A = c_B$.

Es seien die Gleichgewichtskonzentrationen $c(CO_2) = c(H_2) = x$

$$\text{Dann ist } c(CO) = c(H_2O) = \frac{0,104 \text{ mol/L} - 2x}{2} = 0,052 \text{ mol/L} - x.$$

$$\text{Eingesetzt ins MWG} \quad 0,25 = \frac{(0,052 \text{ mol/L} - x)^2}{x^2} \quad x = 3,47 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$c(CO_2) = c(H_2) = 3,47 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \quad c(CO) = c(H_2O) = 1,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L.}$$

- c) Durch die Verringerung des Volumens steigt der Druck.

Im Gefäß A ändert sich das Verhältnis der Komponenten im Gleichgewicht nicht, da bei der Reaktion die Gesamtzahl der Teilchen gleich bleibt. Deshalb verdoppelt sich der Gesamtgleichgewichtsdruck $p'_A = 2 \cdot p_A$ **$p'_A = 1384 \text{ kPa}$**

In Gefäß B bewirkt die Druckerhöhung eine Verschiebung in die Richtung, in der die Teilchenzahl geringer wird.

	C_3H_8	$\rightleftharpoons$	C_3H_6	+	H_2
Anfangskonzentration in mol/L	2 · 0,0832		2 · 0,0104		2 · 0,0104
Gleichgewichtskonz. in mol/L	0,1664 + y		0,0208 - y		0,0208 - y

Da die Temperatur gleich geblieben ist, ändert sich die Konstante nicht

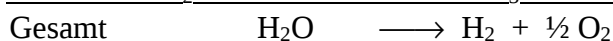
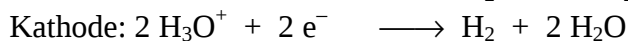
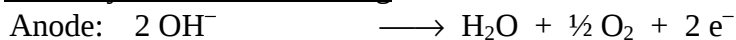
$$1,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} = \frac{(0,0208 \text{ mol/L} - y)^2}{(0,1664 \text{ mol/L} + y)} \quad y = 5,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

$$\text{Damit ist } c'_B = 2 \cdot c_B - y, \quad c'_B = 0,2022 \text{ mol/L}, \quad p'_B = c'_B \cdot R \cdot T \quad p'_B = 1345 \text{ kPa}$$

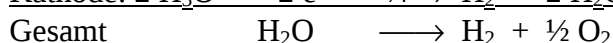
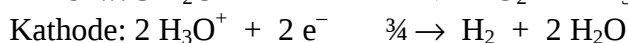
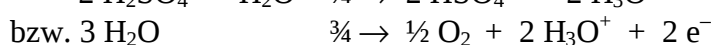
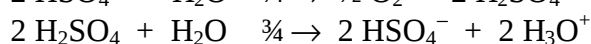
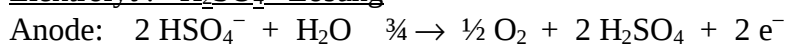
Lösung Aufgabe 2-2

(In der gesamten Aufgabe werden Aktivitäten und Konzentrationen als gleich betrachtet)

a) Elektrolyt: NaOH –Lösung



Elektrolyt: H₂SO₄ –Lösung



b) In den beiden Zellen wird Wasser (von nahezu Standardaktivität : $a = 1$) in Wasserstoff und Sauerstoff (von nahezu Standardaktivitäten : $a_i = 1$) überführt, so dass die Zersetzungsspannung in beiden Zellen gleich ist.

Für die Zersetzungsspannung gilt: $U_z = \Delta_R G^0 / z \cdot F$.

Es ist $\Delta_R G^0 = - \Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}) = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$.

Mit den folgenden Daten

	ΔH_f^0 in kJ/mol	S^0 in J/(K·mol)
H ₂ (g)	0,00	130,8
O ₂ (g)	0,00	205,3
H ₂ O(l)	- 286,3	70,1

ergibt sich

$$\Delta_R G^0 = - \Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}) = 237,6 \text{ kJ/mol}, \quad z = 2, F = 96487 \text{ A·s/mol} \quad U_z = 1,23 \text{ V}$$

Die Zersetzungsspannung kann auch über die Halbzellenpotenziale mit Hilfe der

Nernstschen Gleichung ($E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$) ermittelt werden.

Dabei sind die Standardpotenziale nachzuschlagen:

Elektrolyt: NaOH –Lösung

Anode $E_A = 0,40 \text{ V}$ da Standardbedingungen vorliegen,

Kathode $E_K = 0 \text{ V} + \frac{0,059}{2} \text{ V} \cdot \lg (10^{-14})^2$, $E_K = - 0,83 \text{ V}$

$U_z = E_A - E_K$ $U_z = 1,23 \text{ V}$

Elektrolyt: H₂SO₄ –Lösung

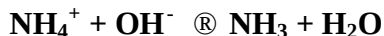
Anode $E_A = 1,23 \text{ V}$

da für $\frac{1}{2} \text{ O}_2 + 2 \text{ H}_3\text{O}^+ + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons 3 \text{ H}_2\text{O}$
bei pH = 0 Standardbedingungen vorliegen,
da Standardbedingungen vorliegen,

Kathode $E_K = 0 \text{ V}$

$U_z = E_A - E_K$ $U_z = 1,23 \text{ V}$

- c) Mit jedem Ammoniumsalz kann hier (wie mit jedem Salz einer schwachen Base) der pH-Wert gesenkt werden :



In einer Lösung, die OH^- , NH_3 und NH_4^+ enthält, gilt $\text{pOH} = \text{pK}_B + \lg [c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NH}_3)]$.

$$3 = 4,75 + \lg c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NH}_3) \quad \lg c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NH}_3) = -1,75$$

$$c(\text{NH}_4^+)/c(\text{NH}_3) = 0,0178 \quad c(\text{NH}_4^+) = 0,0178 \cdot c(\text{NH}_3)$$

$c(\text{OH}^-)$ muss auf 1/1000 des Anfangswertes verringert werden, $c(\text{OH}^-) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Aus der Lösung müssen demnach $(1 - 1 \cdot 10^{-3}) \text{ mol} = 0,999 \text{ mol OH}^-$ verschwinden, also wird die gleiche Stoffmenge an NH_3 gebildet. (Die durch die Autoprotolyse des Wassers nachgelieferten OH^- -Ionen können vernachlässigt werden).

$$n(\text{NH}_3) = 0,9990 \text{ mol}, \quad n(\text{NH}_4^+) = 0,0178 \cdot n(\text{NH}_3) \quad n(\text{NH}_4^+) = 0,0178 \text{ mol}$$

$$n_0(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NH}_4^+) + n(\text{NH}_3) \quad n_0(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1,0168 \text{ mol}$$

$$m = n \cdot M, \quad M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,45 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 54,35 \text{ g}$$

- d) Die Zersetzungsspannung bleibt unverändert, weil sich an der Gesamtreaktion nichts ändert ($\Delta_R G^0$ ändert sich nicht).
Durch die Änderung des pH-Werts um 3 ändern sich zwar die Halbzellenpotenziale entsprechend den Änderungen der H_3O^+ - bzw. OH^- - Konzentration um je $\approx 3 \cdot 59 \text{ mV}$, jedoch so, dass sich die Effekte in Bezug auf die Zersetzungsspannung kompensieren.

- e) Die Gasentwicklung erfolgt an den beiden Elektroden mit den Standardpotenzialen.

$E^0(\text{Kathode}) = E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$, weil bei $\text{pH} = 0$ für die H_3O^+ - Ionen Standardaktivität gegeben ist.

Analog dazu ist an der Anode Standardaktivität für die Hydroxylionen gegeben, so dass

$$E^0(\text{Anode}) = E^0(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0,40 \text{ V} \quad U_z = 0,40 \text{ V}$$

Natürlich ist auch hier der Ansatz richtig : $U_z = \Delta_R G / z \cdot F$

$$\text{mit } \ln \Delta_R G = \ln \Delta_R G^0 + RT \cdot \ln [c(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{L/mol} \cdot c(\text{OH}^-)/\text{L/mol}]$$

- f) Beim Umpolen wird der Sauerstoff aus der sauren, der Wasserstoff aus der alkalischen Lösung entwickelt. Als Potenziale ergeben sich

$$\text{Kathode: } \text{pH} = 14 \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,00 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L} \quad E_K = 0 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \cdot \lg 10^{-14},$$

$$\text{Anode: } \text{pH} = 0 \quad c(\text{OH}^-) = 1,00 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L} \quad E_A = 0,40 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \cdot \lg(1/10^{-14}).$$

$$\text{Zersetzungsspannung } U_z = E_A - E_K = 0,40 \text{ V} + 2 \cdot 0,059 \text{ V} \cdot \lg 10^{14} \quad U_z = 2,05 \text{ V}$$

Lösung Aufgabe 2-3

- a) Die Massenabnahme wird durch die Elektrolyse und durch das Auskristallisieren von Calciumnitrat-tetrahydrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$) verursacht. Nach der Elektrolyse liegt somit eine gesättigte Lösung vor.

$$Q = I \cdot t$$

$$Q = 12 \cdot 60 \cdot 60 \cdot 5 \text{ As}$$

$$Q = 216.000 \text{ As}$$

$$\text{abgeschiedene Masse Wasserstoff} = \frac{216.000}{96487} \cdot 1\text{g} = 2,24 \text{ g Wasserstoff}$$

$$\text{abgeschiedene Masse Sauerstoff} = \frac{216.000}{2 \cdot 96487} \cdot 16\text{g} = 17,91 \text{ g Sauerstoff}$$

$$\text{Massenabnahme durch Elektrolyse} = 20,15 \text{ g Wasser}$$

$$\text{Massenabnahme durch Auskristallisation} = 41,9 \text{ g} - 20,15 \text{ g} = 21,75 \text{ g Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O.}$$

$$\text{Mit } M(\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}) = 236,1 \text{ g/mol sind das } 0,09 \text{ mol Ca(NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O.}$$

Vor der Elektrolyse liegen in der Lösung vor:

$$\text{H}_2\text{O:} \quad 160 \text{ g}$$

$$\text{Ca(NO}_3)_2 : \quad 100 \text{ g, das sind } 100/164,1 \text{ mol} = 0,61 \text{ mol.}$$

Nach der Elektrolyse liegen in der Lösung vor:

$$\text{H}_2\text{O:} \quad (160 - 20,15 - 0,09 \cdot 4 \cdot 18) \text{ g} = 133,37\text{g}$$

$$\text{Ca(NO}_3)_2 : \quad (0,61 - 0,09) \text{ mol} = 0,52 \text{ mol.}$$

Will man eine solche (gesättigte) Lösung herstellen, braucht man x g Wasser und 0,52 mol $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, die noch zusätzlich Wasser liefern.

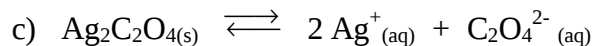
$$133,7 \text{ g} = x + 0,52 \cdot 4 \cdot 18\text{g} \quad x = 95,93 \text{ g H}_2\text{O} .$$

$$\text{In } 100 \text{ g Wasser kann man dann maximal } \frac{100}{95,93} \cdot 0,52 = 0,54 \text{ mol Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O lösen,}$$

das sind **127,5 g $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.**

(Durch unterschiedliche Rundungen im Verlauf der Rechnung können sich Abweichungen bis zu 1 g ergeben)

- b) Löst sich Silberoxalat in Wasser, zerfällt es in Ionen. Die dabei entstehenden Oxalationen reagieren je nach pH-Wert mit unterschiedlichen Menge vorhandener Hydroniumionen. Je niedriger der pH-Wert, desto mehr Oxalationen reagieren zu HC_2O_4^- bzw. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Damit kann sich weiteres Silberoxalat in Wasser lösen, die Löslichkeit ist also vom pH-Wert abhängig.



$$\text{Löslichkeitsprodukt } K_L = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \quad (1) \quad \text{dabei ist } c(\text{Ag}^+) = 2 \cdot S. \\ (S = \text{Löslichkeit von Silberoxalat in mol/L})$$

Die Gesamtkonzentration an Oxalat in der Lösung c_{Ox} beträgt

$$c_{\text{Ox}} = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \quad (2) \quad \text{dabei ist } c_{\text{Ox}} = S.$$

Für die Säurekonstanten $K_{a1} = 5,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ und $K_{a2} = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ gilt

$$K_{a1} = \frac{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \quad \text{und} \quad K_{a2} = \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} .$$

Eingesetzt in (2) ergibt sich

$$S = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} + K_{a1} \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) + c(\text{H}_3\text{O}^+)^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}},$$

$$S = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot u \quad \text{mit } u = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} + K_{a1} \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) + c(\text{H}_3\text{O}^+)^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

$$c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = S/u.$$

Nach (1) ist $K_L = (2 \cdot S)^2 \cdot (S/u)$. (3)

Bei pH = 7 ist $1/u = 0,998 \approx 1$ und damit $K_L = 4 \cdot S^3$, $K_L = 3,5 \cdot 10^{-11} \text{ (mol/L)}^3$.

Bei pH = 5 ist $1/u = 0,865$ und damit nach (3) $S = \sqrt[3]{\frac{K_L \cdot 0,865}{4}}$, **$S = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$**

d) Die Bezeichnungen S, K_L , u und c_{Ox} werden aus Aufgabenteil c) übernommen.

Bei pH = 10,8 ist $u = 1$ und damit $c_{\text{Ox}} = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = S$.

Die Gesamtkonzentration an Silber in der Lösung c_{Ag} beträgt

$$c_{\text{Ag}} = c(\text{Ag}^+) + c(\text{Ag}(\text{NH}_3)^+) + c(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) \quad (4) \quad \text{dabei ist } c_{\text{Ag}} = 2 \cdot S.$$

Für die Stabilitätskonstanten $K_3 = 2,09 \cdot 10^3 \text{ (mol/L)}^{-1}$ und $K_4 = 8,32 \cdot 10^3 \text{ (mol/L)}^{-1}$ gilt

$$K_3 = \frac{c(\text{Ag}(\text{NH}_3)^+)}{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{NH}_3)} \quad \text{und} \quad K_4 = \frac{c(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)}{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Ag}(\text{NH}_3)^+)}$$

Eingesetzt in (4) ergibt sich

$$2 \cdot S = c(\text{Ag}^+) \cdot (1 + K_3 \cdot c(\text{NH}_3) + K_3 \cdot K_4 \cdot c(\text{NH}_3)^2)$$

$$2 \cdot S = c(\text{Ag}^+) \cdot v \quad \text{mit } v = 1 + K_3 \cdot c(\text{NH}_3) + K_3 \cdot K_4 \cdot c(\text{NH}_3)^2$$

$$c(\text{Ag}^+) = 2 \cdot S/v.$$

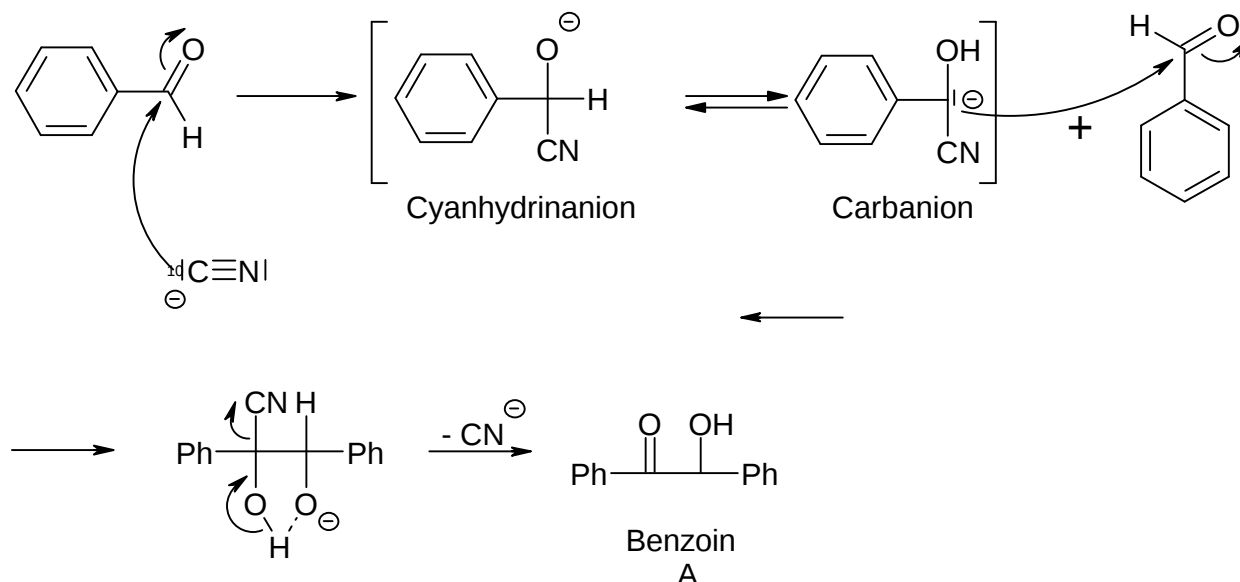
Mit den Werten für K_3 und K_4 ergibt sich $v = 6998$.

Löslichkeitsprodukt $K_L = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ mit $K_L = 3,5 \cdot 10^{-11} \text{ (mol/L)}^3$

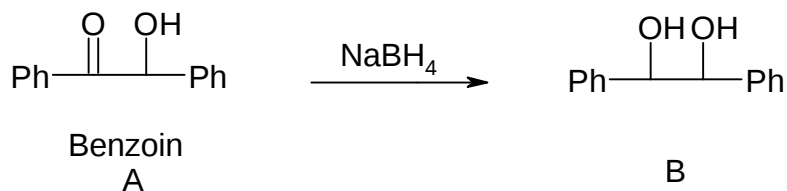
$$K_L = (2 \cdot S/v)^2 \cdot S \quad S = \sqrt[3]{\frac{K_L \cdot 6998^2}{4}} \quad \textbf{S = 7,54 \cdot 10^{-2} mol/L}$$

Lösung Aufgabe 2-4

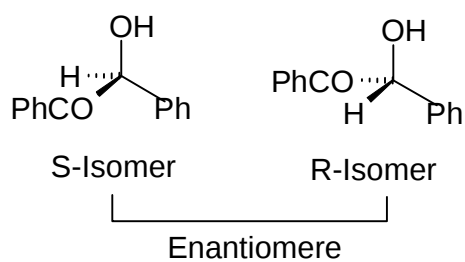
- a) Zwei Moleküle Benzaldehyd reagieren mit Cyanidionen in einer Benzoinkondensation zu Benzoin (A):



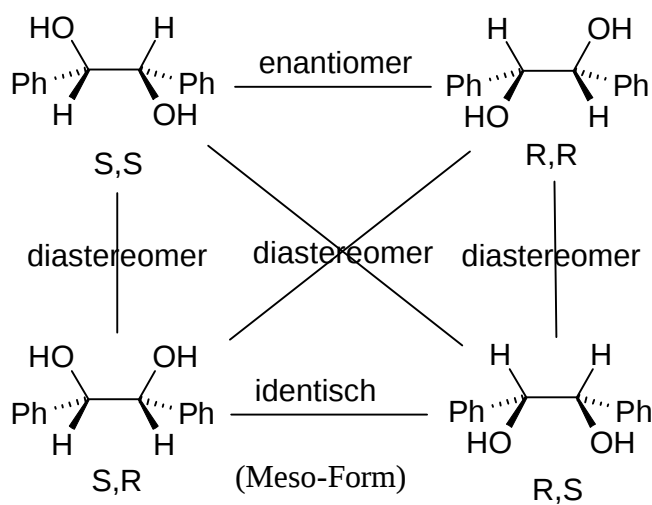
A wird durch Natriumborhydrid zum Diol reduziert:



b)

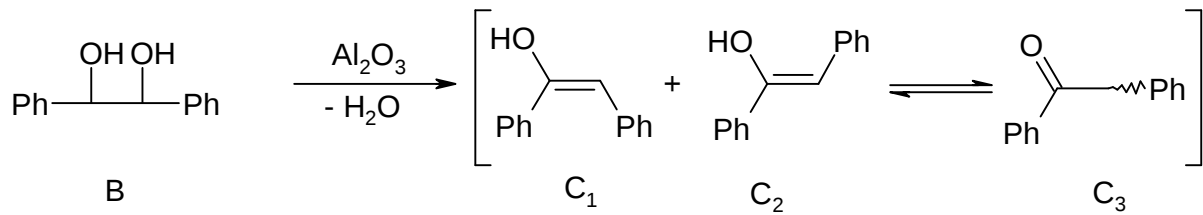


Verbindung A

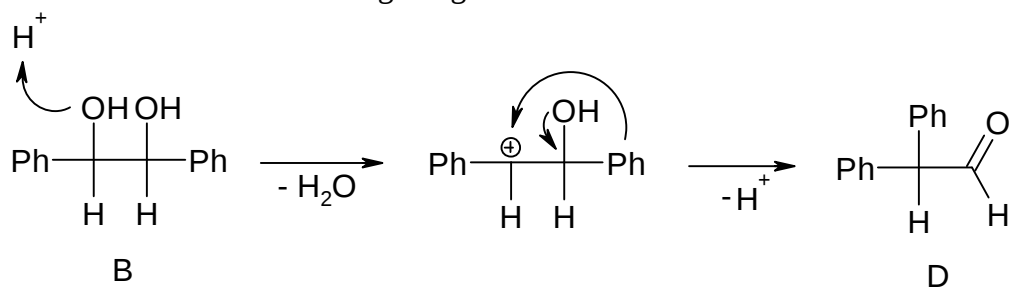


Verbindung B

c) C ist das einfache Eliminierungsprodukt, welches aus B am Al_2O_3 -Kontakt entsteht.

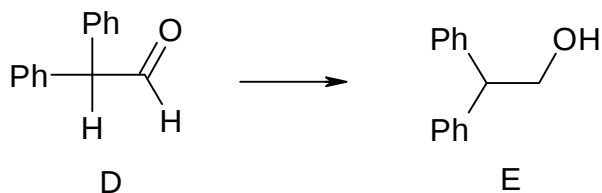


Bei der Reaktion von B zu D mit konzentrierter Schwefelsäure handelt es sich um eine Pinacol/Pinacolon-Umlagerung:

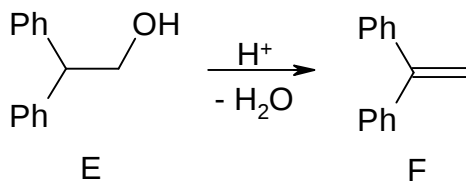


D ist ein Aldehyd und besitzt im IR eine charakteristische Absorptionsbande bei 1700 cm^{-1} . Es bildet sich ein schwerlösliches Semicarbazon.

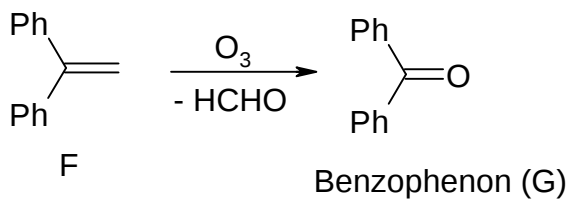
d) Bei der Reduktion von D entsteht aus dem Aldehyd ein Alkohol:



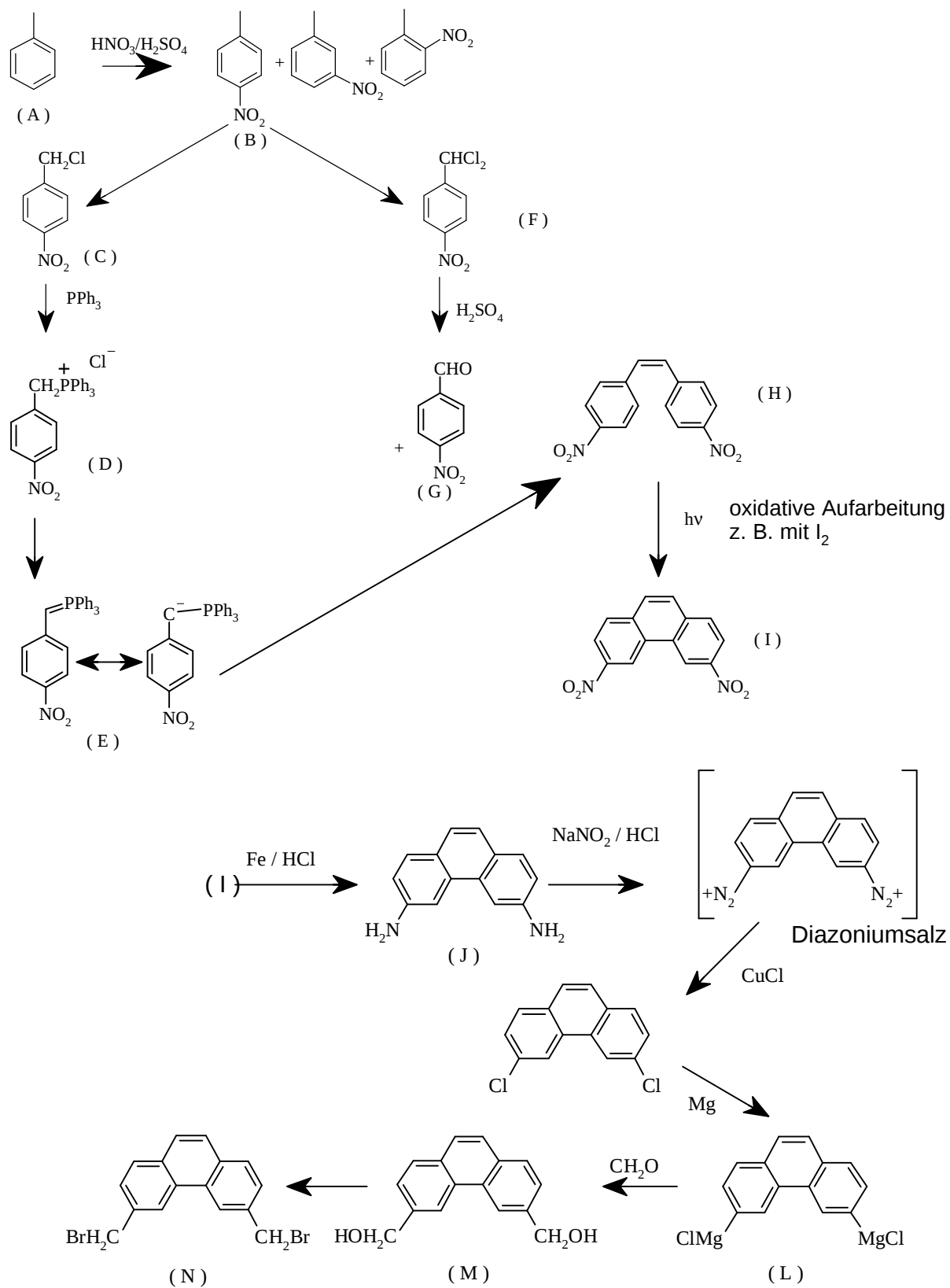
e) Bei der Behandlung von E mit konz. Säuren wird Wasser eliminiert:



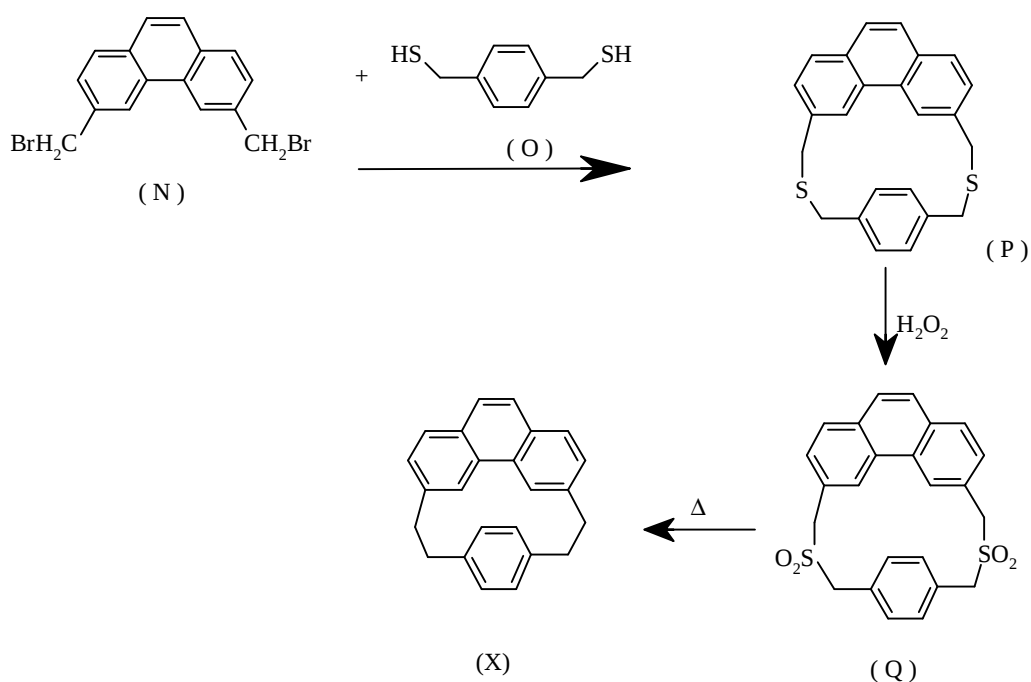
Wenn F einer Ozonolyse mit anschließender oxidativer Aufarbeitung unterworfen wird, entsteht Benzophenon, welches die Summenformel $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ besitzt:



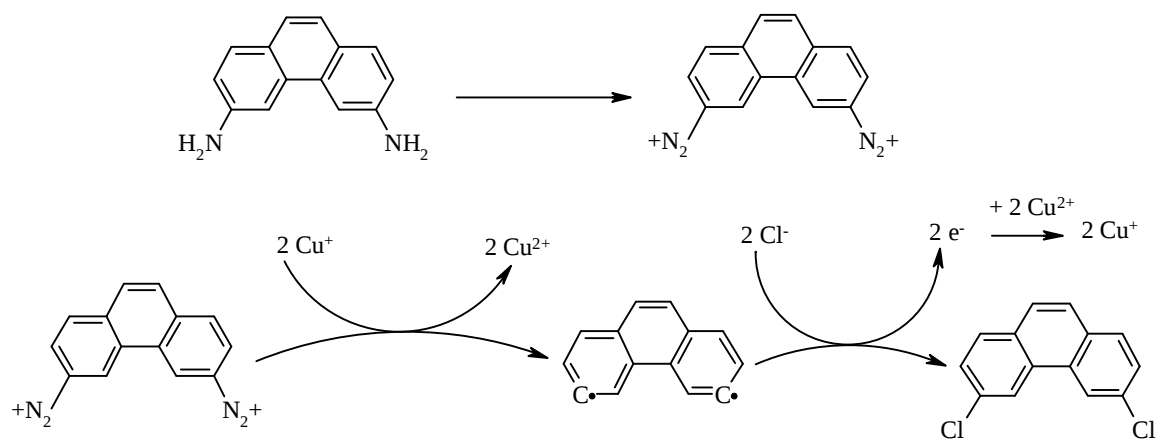
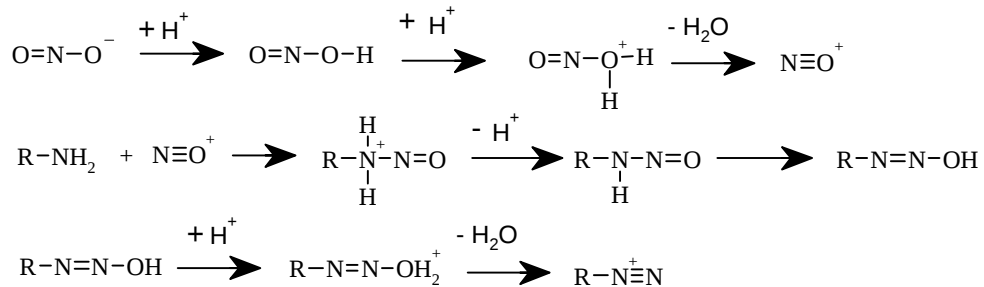
Lösung Aufgabe 2-5



Lösungen 2.Runde



b) Diese Umsetzung ist unter dem Namen Sandmeyer-Reaktion bekannt. Im hier vorliegenden sauren Milieu wird das Nitrit-Ion protoniert zur Salpetrigen Säure, diese wird nochmals protoniert und reagiert unter Wasserabspaltung zum Nitrosylkation:



Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 1

(Sie sind ausführlicher dargestellt, als von den Schülerinnen und Schülern erwartet wird)

Lösung Aufgabe 3-1

- a) D b) C c) A d) B und C e) B f) D
g) D, hier ist die kinetische Energie der meisten Teilchen höher als die Anregungsenergie

Lösung Aufgabe 3-2

a) Bei pH = 2 gilt: (1) $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} = \frac{0,01 \text{ mol/L} \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})}$,

$$(2) \quad 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L} = \frac{0,01 \text{ mol/L} \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)}$$

$$(3) \quad c(\text{H}_2\text{S}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{S}^{2-}) = 0,100 \text{ mol/L}.$$

Das sind drei Gleichungen mit drei Unbekannten, die man lösen kann. Das Ergebnis stimmt mit dem der folgenden Rechnung überein.

Die Rechnung wird einfacher, wenn man in Betracht zieht, dass H_2S eine schwache Säure ist, bei der beim pH-Wert 2 praktisch fast nur H_2S vorliegt.

Mit $c(\text{H}_2\text{S}) = 0,100 \text{ mol/L}$ ergibt sich nach Gleichung (1) $c(\text{HS}^-) = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$,
und mit diesem Wert nach Gleichung (2) $c(\text{S}^{2-}) = 1,3 \cdot 10^{-17} \text{ mol/L}$.

- b) Ob ein Niederschlag gebildet wird, hängt davon ab, ob das Löslichkeitsprodukt mit $c(\text{S}^{2-}) = 1,3 \cdot 10^{-17} \text{ mol/L}$ überschritten wird.

MnS:	$1,3 \cdot 10^{-17} \cdot 0,010 = 1,3 \cdot 10^{-19} < 2,5 \cdot 10^{-10}$	kein Niederschlag
CoS:	$1,3 \cdot 10^{-17} \cdot 0,010 = 1,3 \cdot 10^{-19} > 4,0 \cdot 10^{-21}$	Niederschlag
Ag ₂ S:	$1,3 \cdot 10^{-17} \cdot 0,010^2 = 1,3 \cdot 10^{-21} > 6,3 \cdot 10^{-50}$	Niederschlag

c) PbSO_4 -Lösung: $c_1(\text{Pb}^{2+}) = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4)} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} \text{ mol/L}$

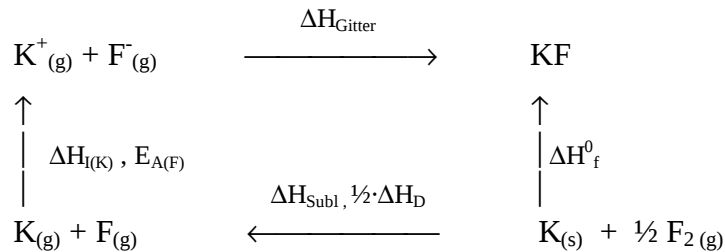
PbS -Lösung: $c_2(\text{Pb}^{2+}) = K_{\text{sp}}(\text{PbS})/c(\text{S}^{2-}) = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$

ausgefallene Masse PbS: $m = (c_1(\text{Pb}^{2+}) - c_2(\text{Pb}^{2+})) \cdot 1 \text{ L} \cdot M(\text{PbS})$

$$m = (\sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} - 2,5 \cdot 10^{-10}) \cdot 239,27 \text{ g} = \mathbf{0,030 \text{ g}}$$

Lösung Aufgabe 3-3

- a) Die Gitterenergie eines Ionenkristalles ist die bei der Bildung des Ionenkristalles aus den Einzelionen freiwerdende Energie.



$$\Delta H_{\text{Gitter}} = -\Delta H_{\text{I(K)}} - E_{\text{A(F)}} - \Delta H_{\text{Subl}} - \frac{1}{2} \cdot \Delta H_{\text{D}} + \Delta H^0_{\text{f}}$$

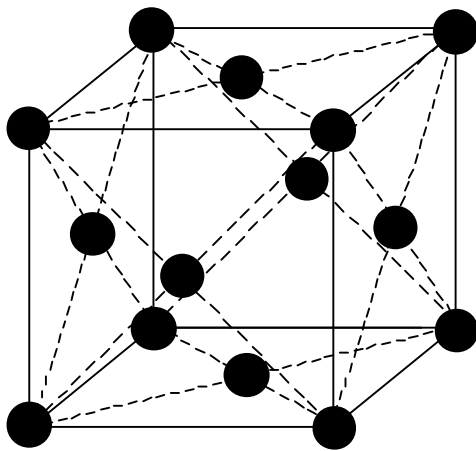
$$\Delta H_{\text{Gitter}} = -419 \text{ kJ/mol} + 333 \text{ kJ/mol} - 90 \text{ kJ/mol} - 79 \text{ kJ/mol} - 567 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{Gitter}} = -822 \text{ kJ/mol}$$

- b) Man geht davon aus, dass sich die Atome berühren. Dann beträgt der Atomradius $\frac{1}{4}$ der Raumdiagonalen des Würfels mit der Kantenlänge $a = 300 \text{ pm}$.

$$r = \frac{1}{4} \cdot a \cdot \sqrt{3} \quad r = 130 \text{ pm.}$$

- c)



Auch wenn das Bild erst einmal etwas verwirrend erscheint, sieht man, dass die an den Ecken liegenden Silberatome zu je $\frac{1}{8}$, die in den Flächenmitten liegenden zu je $\frac{1}{2}$ zur Elementarzelle gehören.

Insgesamt enthält die Elementarzelle damit $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ Atome Silber.

Diese wiegen $m = 4 \cdot 107,9 / N_{\text{A}} \text{ g}$.

Das Volumen der Zelle beträgt $V = (409 \text{ pm})^3 = (409 \cdot 10^{-10} \text{ cm})^3 = 6,84 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$

$$\rho = m/V$$

$$\rho = \frac{4 \cdot 107,9}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,84 \cdot 10^{-23}} \text{ g/cm}^3 = 10,5 \text{ g/cm}^3$$

$$r(\text{Ag}) = \frac{1}{4} \cdot \text{Flächendiagonale} \quad r(\text{Ag}) = \frac{1}{4} \cdot a \cdot \sqrt{2}$$

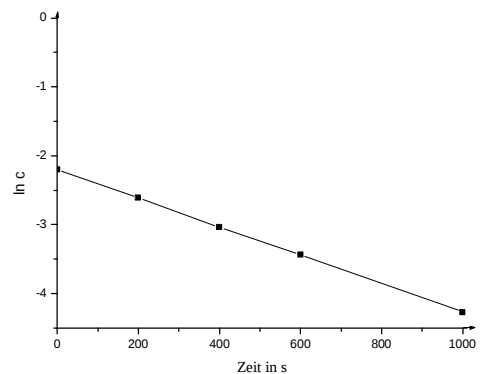
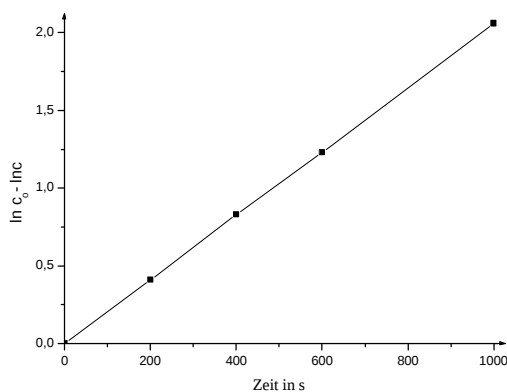
$$\text{Raumausfüllung} = 100\% \cdot V(4 \text{ Silberatome}) / V(\text{Elementarzelle})$$

$$= 100\% \cdot \left[4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{\sqrt{2} \cdot a}{4} \right)^3 \cdot \frac{1}{a^3} \right] = 74 \%$$

Lösung Aufgabe 3-4

- a) Für eine Reaktion 1. Ordnung gilt $c = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$ bzw. $k_1 \cdot t = \ln c_0 - \ln c$. Trägt man t gegen $(\ln c_0 - \ln c)$ auf, müsste sich eine Gerade durch den Nullpunkt ergeben, trägt man t gegen $\ln c$ auf, müsste sich eine (fallende) Gerade ergeben:

Zeit in s	0	200	400	600	1000
$c(\text{N}_2\text{O}_5)$ in mol/L	0,110	0,073	0,048	0,032	0,014
$\ln c_0 - \ln c$	0	0,41	0,83	1,23	2,06
$\ln c$	-2,20	-2,61	-3,04	-3,44	-4,27



es liegt eine Reaktion erster Ordnung vor.

- b) $k_1 = 1/t \cdot \ln(c_0/c)$. Als Mittelwert der 4 Berechnungen ergibt sich $k_1 = 2,06 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

c) $\frac{1}{2} \cdot c_0 = c_0 \cdot e^{-4,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot t_{1/2}} \quad t_{1/2} = \ln 2 / 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ s} \quad \mathbf{t_{1/2} = 1444 \text{ s}}$

d) $p_{10}(\text{N}_2\text{O}_5) = p_0 \cdot e^{-4,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot 10 \cdot 60 \text{ s}}, \quad p_{10}(\text{N}_2\text{O}_5) = 66,75 \text{ kPa} \cdot e^{-4,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot 10 \cdot 60 \text{ s}},$

$p_{10}(\text{N}_2\text{O}_5) = 50,05 \text{ kPa}$

$p_{\text{gesamt}} = p_{10}(\text{N}_2\text{O}_5) + 2,5 \cdot (p_0 - p_{10}(\text{N}_2\text{O}_5))$

$p_{\text{gesamt}} = 50,05 \text{ kPa} + 2,5 \cdot (66,75 - 50,05) \text{ kPa}$

$p_{\text{gesamt}} = 91,81 \text{ kPa}$

$\lim_{t \rightarrow \infty} p_{\text{gesamt}} = 2,5 \cdot p_0$

$p_8 = 166,9 \text{ kPa}$

e) $p_{\text{gesamt}} = p_t + 2,5 \cdot (p_0 - p_t)$

$p_{\text{gesamt}} = (2,5 - 1,5 e^{-4,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot t}) \cdot p_0$

- f) Der Unterschied kommt durch Einflüsse des Lösungsmittels Brom auf den Zerfall zustande.

Lösung Aufgabe 3-5

a) $K = \frac{c[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}]}{c(\text{Co}^{3+}) \cdot c(\text{NH}_3)^6}$ mit $c(\text{Co}^{3+}) = x$: $\frac{1 \text{ mol/L} - x}{x \cdot 0,1^6} = 4,5 \cdot 10^{33}$
 in dieser Gleichung kann x im Zähler wegen des großen Wertes von K vernachlässigt werden ($x \approx 0$): $c(\text{Co}^{3+}) = 2,2 \cdot 10^{-28} \text{ mol/L}$

b) $\frac{c[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{c(\text{Co}^{2+}) \cdot c(\text{NH}_3)^6} = 2,5 \cdot 10^4 (\text{mol/L})^{-6}$ $\frac{c(\text{Co}^{2+})}{c[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]} = 40$

c) Berechnung analog zu a) $c(\text{Co}^{2+}) = 0,976 \text{ mol/L}$

d) Aus der Anordnung analog zur Reduktions- $\text{H}_2 + 2 \text{ OH}^- / \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = - 0,42 \text{ V}$
 mittelfolge (Spannungsreihe) sieht man, $2 \text{ H}_2\text{O} / \text{O}_2 + 4 \text{ H}^+$ $E^\circ = + 0,82 \text{ V}$
 dass nur Sauerstoff entstehen kann. $\text{Co}^{2+} / \text{Co}^{3+}$ $E^\circ = + 1,82 \text{ V}$

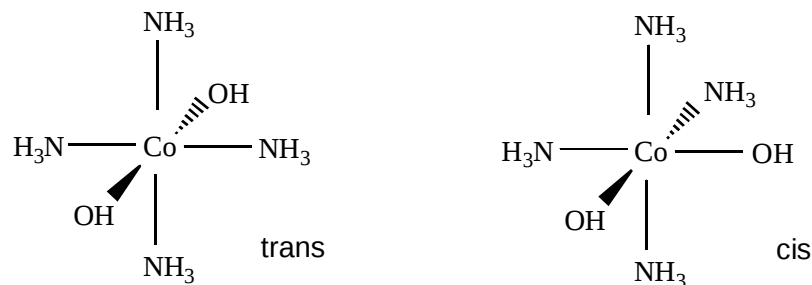
Co^{3+} kann nur als Oxidationsmittel reagieren, als reduzierender Stoff liegt nur H_2O (bzw. $\text{H}^+(\text{aq})$) vor.

(Der Komplex könnte auch direkt oxidierend wirken ohne den Weg über Co^{3+} . NH_3 stabilisiert Co^{3+} aber soweit, dass das Normalpotenzial kleiner wird als das von $2 \text{ H}_2\text{O} / \text{O}_2 + 4 \text{ H}^+ : [\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}] / [\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]$ $E^\circ = 0,1 \text{ V}$)

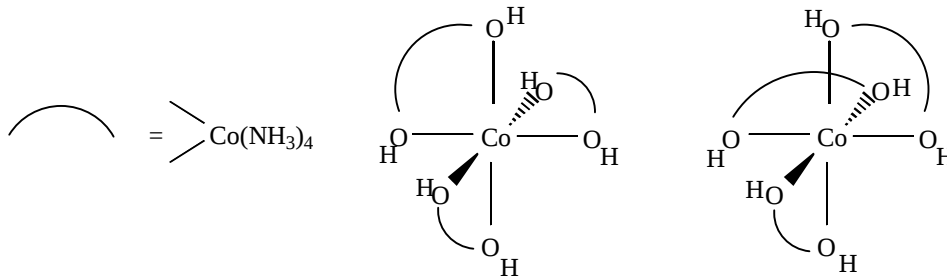
e) Da die Konzentration von Co^{3+} so gering ist (siehe a)) und diese Konzentration im Zähler der Nernstschen Gleichung auftaucht, verringert sich das Potential so weit, dass es unter das von $2 \text{ H}_2\text{O} / \text{O}_2 + 4 \text{ H}^+$ sinkt und damit keine Oxidation mehr möglich ist.

f) $E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{c(\text{Co}^{3+})}{c(\text{Co}^{2+})}$ die benötigten Konzentrationen wurden in a) bzw. c) berechnet: $c(\text{Co}^{3+}) = 2,2 \cdot 10^{-28} \text{ mol/L}$, $c(\text{Co}^{2+}) = 0,976 \text{ mol/L}$ $E = 0,185 \text{ V}$

g) Es handelt sich um Stereoisomerie, es liegen Diastereomere (cis-trans-Isomere) vor. Nur das cis-Isomere ist aus räumlichen Gründen für den gesuchten Komplex geeignet.



h)



Lösung Aufgabe 3-6

- a) ja, Begründung: wegen $\text{pK}_a \sim 4$ liegt bei $\text{pH} = 7,20$ kein HA vor, nur A^- absorbiert und bei $\text{pH} = 2,00$ liegt kein A^- vor, nur HA absorbiert.

Bei 220 nm haben A^- und HA den gleichen molaren Absorptionskoeffizienten, also hat auch das bei $\text{pH} = 3,6$ vorliegende Gemisch das gleiche ϵ .

- b) $\alpha = c(\text{HA})$, $\beta = c(\text{A}^-)$

bei 257 nm abgelesen: $\epsilon(\text{HA}) = 1 \cdot 10^3$, $\epsilon(\text{A}^-) = 23 \cdot 10^3$, $\epsilon(\text{pH}=3,60) = 8 \cdot 10^3$

es ist $\alpha + \beta = 1$ und $1 \cdot \alpha + 23 \cdot \beta = 8$

$$\alpha = \frac{15}{22} \quad \beta = \frac{7}{22} \quad K_a = \frac{\beta \cdot 10^{-3,6}}{\alpha} \text{ mol/L} \quad K_a = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Lösung Aufgabe 3-7

- a) $m = n \cdot M$, $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ $n = p \cdot V / (R \cdot T)$

$$V = 0,21 \cdot 15 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 1,575 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ O}_2 \quad p = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad T = 310 \text{ K}$$

$$n = 61,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad m = 1,96 \text{ g O}_2$$

- b) 1. Gasteilchen ohne Eigenvolumen, 2. keine zwischenmolekularen Kräfte

$$c) \quad \alpha_{\text{ven}} = \frac{(p_{\text{O}_2} / 1,000 \text{ bar})^n}{(p_{\text{O}_2} / 1,000 \text{ bar})^n + K_D} = \frac{0,0533^{2,80}}{0,0533^{2,80} + 8,15 \cdot 10^{-5}} \quad a_{\text{ven}} = 0,770$$

$$\alpha_{\text{art}} = \frac{0,133^{2,80}}{0,133^{2,80} + 8,15 \cdot 10^{-5}} \quad a_{\text{art}} = 0,977$$

$$d) \quad c_{\text{Hb}} = \frac{150 \text{ g/L}_{\text{Blut}}}{64500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \quad c_{\text{Hb}} = 2,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}_{\text{Blut}}$$

$$c_{\text{O}_2}^{\text{art}} = c_{\text{Hb}} \cdot 4 \cdot \alpha_{\text{art}} \quad c_{\text{O}_2}^{\text{art}} = 9,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}_{\text{Blut}}$$

$$V_{O_2}^{\text{art}} = \frac{n_{O_2}^{\text{art}} \cdot R \cdot T}{p} = 0,234 \text{ L/L}_{\text{Blut}}$$

$$V_{O_2}^{\text{art}} = 0,234 \text{ L/L}_{\text{Blut}}$$

e) $c_{O_2}^{\text{ven}} = c_{Hb} \cdot 4 \cdot \alpha_{\text{ven}} = 7,18 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}_{\text{Blut}}$

$$x = \frac{c_{O_2}^{\text{art}} - c_{O_2}^{\text{ven}}}{c_{O_2}^{\text{art}}} \cdot 100 \% \quad x = 21,2 \% \quad (\text{mit ungerundeten Werten gerechnet: } 21,3\%)$$

f) Verbrauch (O_2) = $\frac{8000 \text{ kJ / Tag}}{400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = 20 \text{ mol/Tag}$

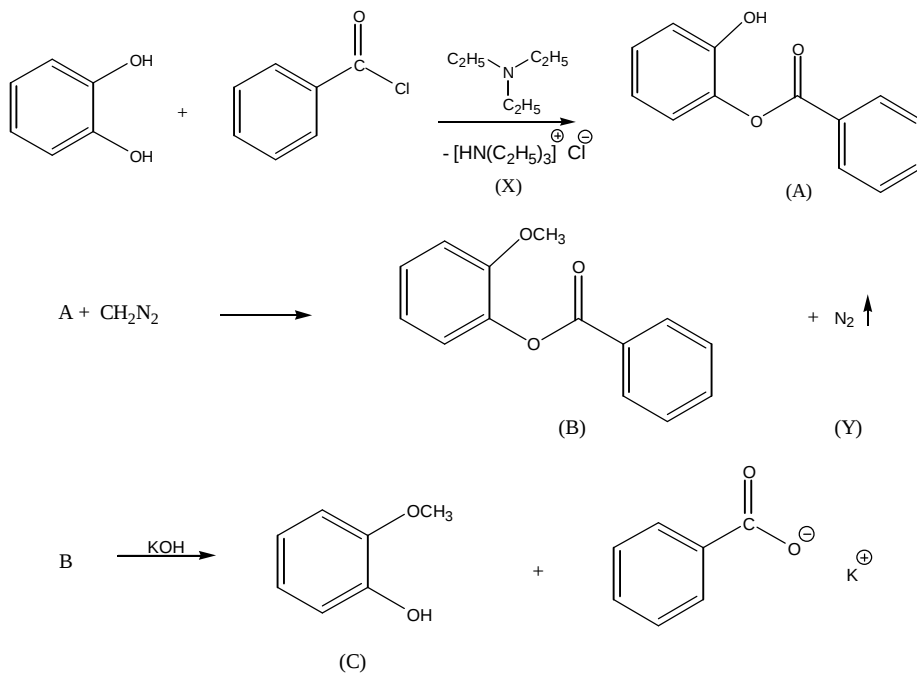
$$\text{Pumpleistung} = \frac{\text{Verbrauch}(O_2)}{\text{Lieferung}(O_2)} = \frac{20 \text{ mol / Tag}}{c_{O_2}^{\text{art}} - c_{O_2}^{\text{ven}}} = \frac{20 \text{ mol / Tag}}{(9,09 - 7,18) \cdot 10^{-3} \text{ mol / L}_{\text{Blut}}}$$

$$\text{Pumpleistung} = 1,04 \cdot 10^4 \text{ L}_{\text{Blut}}/\text{Tag}$$

$$\text{Pumpleistung} = 7,27 \text{ L}_{\text{Blut}}/\text{min}$$

Lösung Aufgabe 3-8

a)



b) Benzoylchlorid dient als Schutzgruppe für die OH - Gruppe.

Lösung Aufgabe 3-9

a) Verhältnisformel von A:

70.97 : 12.01 = 5.91	mol/ g	Atome C
10.12 : 1.008 = 10.04	mol/ g	Atome H
18.91 : 16.00 = 1.18	mol/ g	Atome O

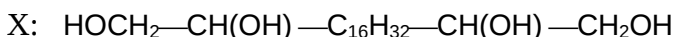
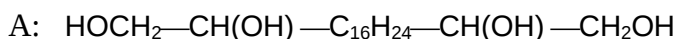
Dies führt zu $5.91 : 1.18 = 5.00$ C-Atome
 $10.04 : 1.18 = 8.50$ H-Atome
 und damit zu den kleinstmöglichen ganzen Atomzahlen: $C_{10}H_{17}O_2$ (Verhältnisformel)

b) Summenformel von A:
 Auf Grund des gefundenen Molekularpeaks im Massenspektrum muss die Verhältnisformel verdoppelt werden. $C_{20}H_{34}O_4$ (Summenformel)

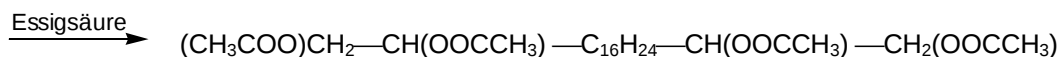
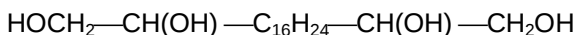
c) Strukturvorstellung

- 1.) Substanz A und Substanz X enthalten OH-Gruppen (Veresterung).
- 2.) Substanz A enthält ungesättigte C-C-Bindungen (Hydrierung).
- 3.) Die Oxidation weist auf ein α,β -Diol hin. Da Kohlendioxid und eine endständige Dicarbonsäure entstehen, können die beiden Alkoholgruppen jeweils an den beiden Enden eines ungesättigten (Verbindung A) bzw. gesättigten Kohlenwasserstoffs (Verbindung X) gebunden sein.

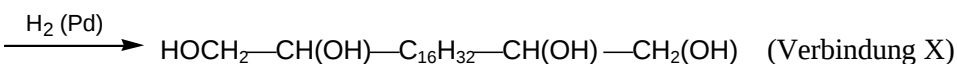
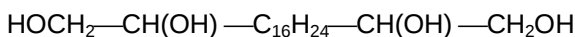
Strukturvorschlag (eine Möglichkeit):



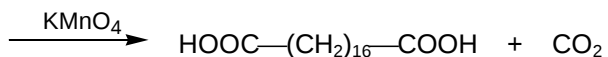
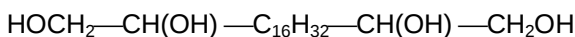
c1) Veresterung von A:



c2) Hydrierung von A zu X:

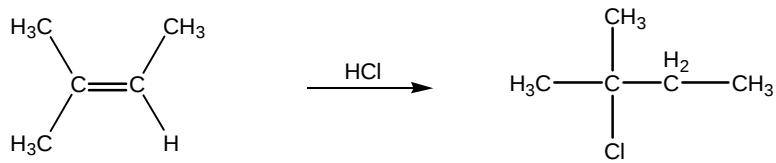


c3) Oxidation:

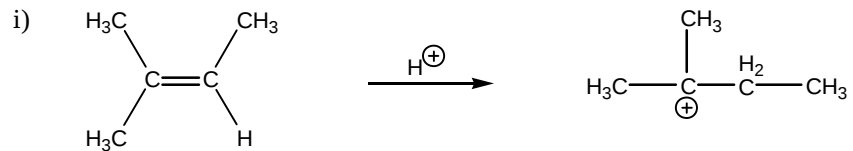


Lösung Aufgabe 3-10

a) Reaktionsgleichung:

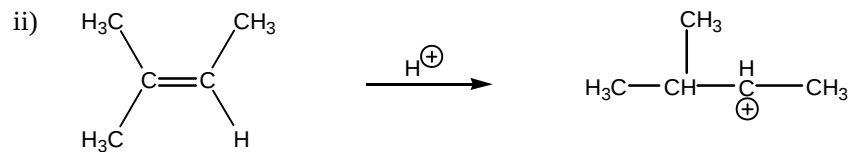


b) Reaktionsmechanismus, zwei Möglichkeiten:



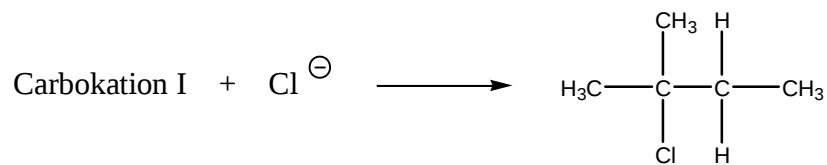
1. Schritt:
geschwindigkeitsbestimmend,
langsam

Carbokation I (Carbeniumion)
stabilisiert,
wird schneller gebildet als Carbokation II



1. Schritt:
geschwindigkeitsbestimmend,
langsam

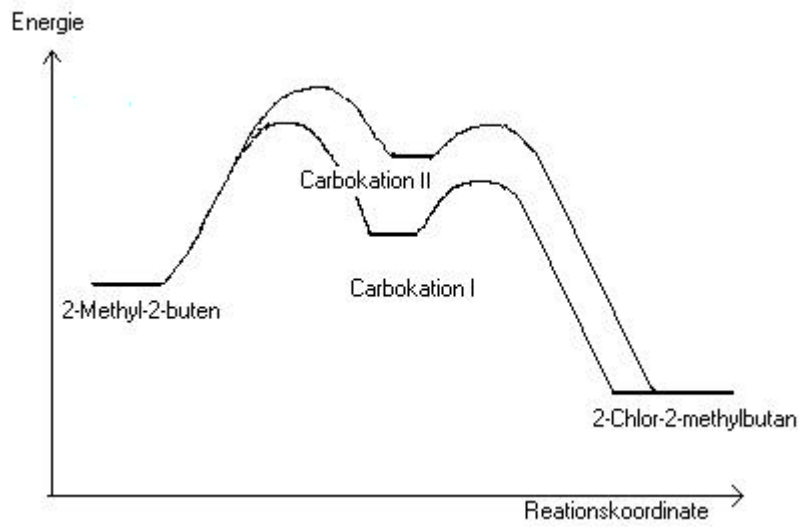
Carbokation II (Carbeniumion)
gering stabilisiert,
bildet sich weniger schnell als Carbokation I



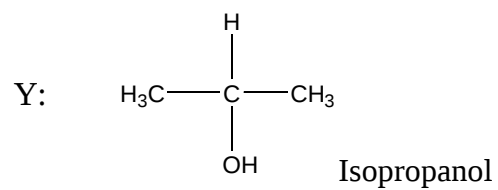
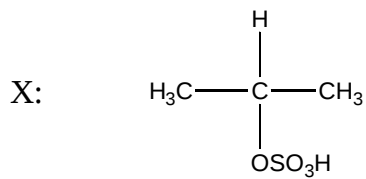
2. Schritt:
schnell

2-Chlor-2-methylbutan
(Hauptprodukt)

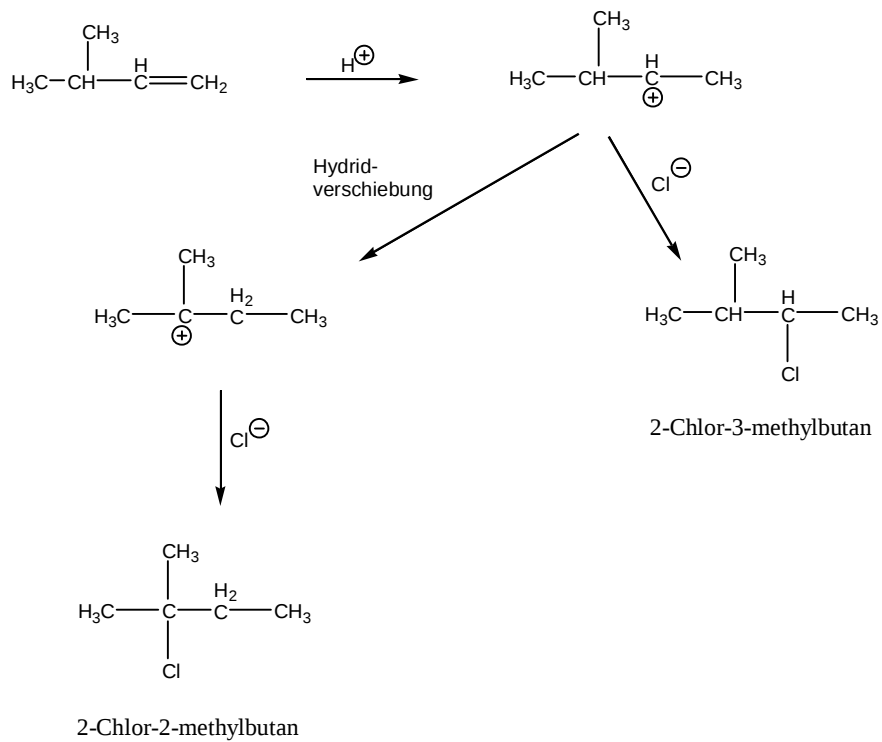
c) Energiediagramm:



d) Verbindungen X und Y:

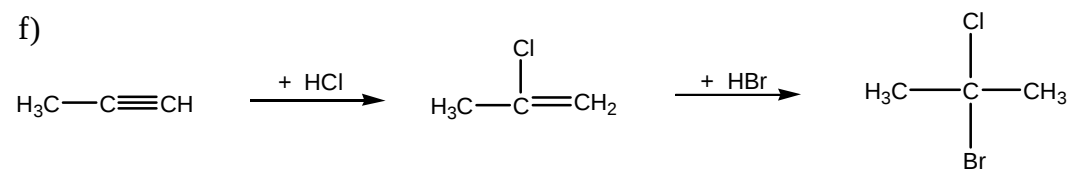


e) Reaktionsmechanismen:



Durch die Hydridverschiebung bildet sich ein stabileres Carbokation und ausgehend von diesem dann das 2-Chlor-2-methylbutan.

f)



Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 2

Lösung Aufgabe 3-11

a) B b) B c) E d) A e) D f) C

Lösung Aufgabe 3-12

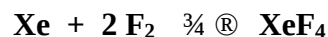
$$\text{a) A: } p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad n = \frac{250 \cdot 10^{-6} \cdot 1,00 \cdot 10^5}{8,314 \cdot 298} \text{ mol} \quad n = 0,010 \text{ mol}$$

$M = m/n$ $M(A) = 132 \text{ g/mol}$ (rechnet man mit dem ungerundeten Wert für n weiter, ergibt sich $M(A) = 131 \text{ g/mol}$) **A = Xe**

(AsF₃ mit $M = 131,9 \text{ g/mol}$ ist bei Standardbedingungen flüssig, ClF₅ mit $M = 130,5 \text{ g/mol}$ kommt auf Grund der weiteren Reaktionen nicht in Frage, beide Verbindungen sind auch nicht „kaum reaktiv“)

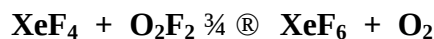
B: 0,651 g Xe sind $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol Xe}$

0,380 g F₂ sind $10 \cdot 10^{-3} \text{ mol F}_2$ **B = XeF₄ ($M = 207 \text{ g/mol}$)**

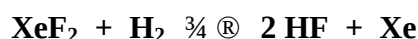
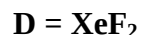


C: 1,035 g XeF₄ sind $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol XeF}_4$

124 cm³ O₂ sind $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol O}_2$ **C = XeF₆**

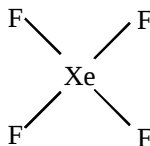


D: Bei der Reaktion von 1 mol D mit Wasserstoff müssen 2 mol HF entstehen, die von 2 mol NaOH neutralisiert werden:

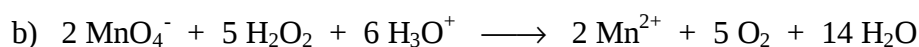


b) XeF₄ quadratisch planar

c) freie Fluorradikale, F·



Lösung Aufgabe 3-13



$$\text{c) } c(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{MnO}_4^-) \cdot 5 = c(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 2$$

$$c(\text{H}_2\text{O}_2) = (5 \cdot 13,30 \cdot 0,018) / (2 \cdot 20,00) \text{ mol/L}$$

$$c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,030 \text{ mol/L}$$

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

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

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

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

(oder auch $\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K$ und $\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E$ $\ln K = \frac{z \cdot F \cdot \Delta E}{R \cdot 298 \text{ K}}$, $K = K_c = 1,61 \cdot 10^{14}$)

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

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

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

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

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

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

Lösung Aufgabe 3-14

- a) Der radioaktive Zerfall erfolgt nach $n = n_0 \cdot e^{-k \cdot t}$, wobei $k = \ln 2 / t_{1/2}$ ist.

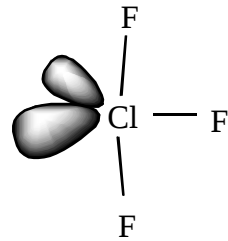
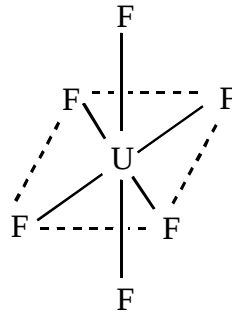
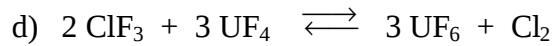
(Bei der prozentualen Angabe in der Aufgabe handelt es sich um Stoffmengenanteile. Die Massennanteile unterscheiden sich davon um Werte, die unterhalb der Genauigkeit der Angabe liegen.)

Für diese Aufgabe ergibt sich dann $n_0 = n \cdot e^{(\ln 2 / t_{1/2}) \cdot t(\text{Erde})}$. Für 10.000 Atome gilt dann

$$\begin{aligned} n_0(^{238}\text{U}) &= 9928 \cdot e^{\ln 2} & n_0(^{238}\text{U}) &= 19856 \\ n_0(^{235}\text{U}) &= 72 \cdot e^{(\ln 2) \cdot 45/7} & n_0(^{235}\text{U}) &= 6202, \quad \text{das sind } \frac{6202 \cdot 100\%}{6202 + 19856} = 23,8 \% \end{aligned}$$

- b) Es werden 6 β -Teilchen (Elektronen) emittiert und es entsteht $^{206}_{82}\text{Pb}$

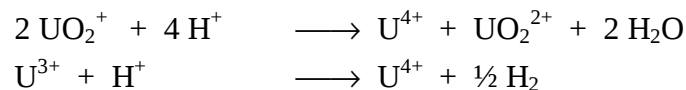
- c) 4 ungepaarte Elektronen,
max. Oxidationsstufe + 6



e) $M(^{238}\text{UF}_6) = 352 \text{ g/mol}$, $M(^{235}\text{UF}_6) = 349 \text{ g/mol}$ $\sqrt{\frac{352}{349}}^n = \frac{2,5}{0,7}$ **n = 298**



- g) Ordnet man die Redoxpotentiale wie in der Reduktionsmittelfolge (Spannungreihe) an, so erkennt man, dass die folgenden Reaktionen ablaufen:



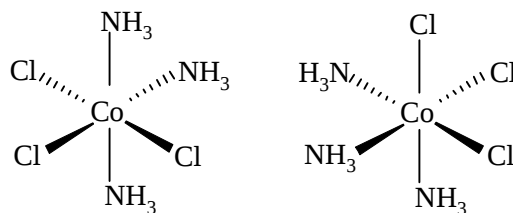
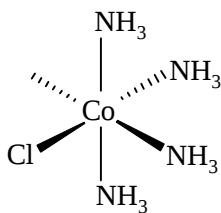
Lösung Aufgabe 3-15

- a) Chloropentammincobalt(III)

Oxidationszahl: +3

- b)

- c) $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$, 2 Isomere



es handelt sich um Diastereomere

- d) Extinktion $E = \lg(I_0/I)$, Transmission $T = 100\% \cdot (I/I_0)$
 $E = \lg(100\%/T)$ $E = 1,125$
 Außerdem ist $E = \epsilon \cdot c \cdot d$ $\epsilon = E/(c \cdot d)$ $\epsilon = 56,3 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$

- e) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 5 \text{H}^+ \longrightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- + 5 \text{NH}_4^+$
 (auch richtig, wenn in der Reaktionsgleichung Co^{2+} in einem Komplex formuliert wird.)

- f) $-\frac{dc([\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+})}{dt} = k \cdot c([\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+})$ mit $k = k_2 \cdot c(\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}})$.

Reaktion pseudo 1. Ordnung

g) Für eine Reaktion 1. Ordnung gilt $c = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$ bzw. $k_1 = t^{-1} \cdot \ln(c_0/c)$ bzw. hier

$$k = \frac{1}{\Delta t} \cdot \ln \frac{c_{t_1}}{c_{t_2}} = \frac{1}{\Delta t} \cdot \ln \frac{E_{t_1} - E_{\infty}}{E_{t_2} - E_{\infty}}$$

Zeitintervall	10-20	10-40	10-60	20-60	40-60
k in s ⁻¹	6,36 · 10 ⁻⁴	6,38 · 10 ⁻⁴	6,40 · 10 ⁻⁴	6,41 · 10 ⁻⁴	6,44 · 10 ⁻⁴

$$k = 6,40 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ (konstant),}$$

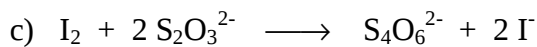
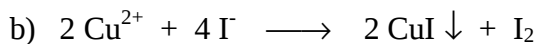
$$k_2 = k/c(\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}})$$

$$\text{mit } c(\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}) = 0,150 \text{ mol/L (!) folgt } k_2 = 4,27 \cdot 10^{-3} \text{ L/(mol}\cdot\text{s)}.$$

h) Wie man aus dem Wert für **E₈** sieht, absorbieren bei der verwendeten Wellenlänge auch andere Ionen als $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, deshalb ist die Extinktion E nicht nur von $c([\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+})$ abhängig.

Lösung Aufgabe 3-16

a) Die Lösung ist durch I₂ bzw. I₃⁻ gelbbraun, der Niederschlag besteht aus CuI.



d) 29,4 mL Na₂S₂O₃-Lösung (c = 0,1 mol/L) enthalten $2,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol S}_2\text{O}_3^{2-}$.
Aus b) und c) geht hervor, dass 1 mol S₂O₃²⁻ äquivalent ist zu 1 mol Cu²⁺.

Die eingewogene Probe enthält $10 \cdot 2,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol Cu}^{2+}$,
das entspricht einer Masse von $2,94 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot M(\text{CuSO}_4)$ Kupfersulfat.

$$m(\text{CuSO}_4 \text{ in der Probe}) = 2,94 \cdot 10^{-2} \cdot 159,6 \text{ g} = 4,69 \text{ g}$$

$$m(\text{H}_2\text{O in der Probe}) = 5,49 \text{ g} - 4,69 \text{ g} = 0,80 \text{ g}$$

$$\text{Stoffmengenverhältnis } n(\text{CuSO}_4) : n(\text{H}_2\text{O}) = 2,94 \cdot 10^{-2} : 0,80/18 = 1 : 1,51$$

Lösung Aufgabe 3-17

a) $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_2)} \quad \lg \frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_2)} = 1,3, \quad \frac{c(\text{CO}_2)}{c(\text{HCO}_3^-)} = 10^{-1,3} \sim \mathbf{0,05}$

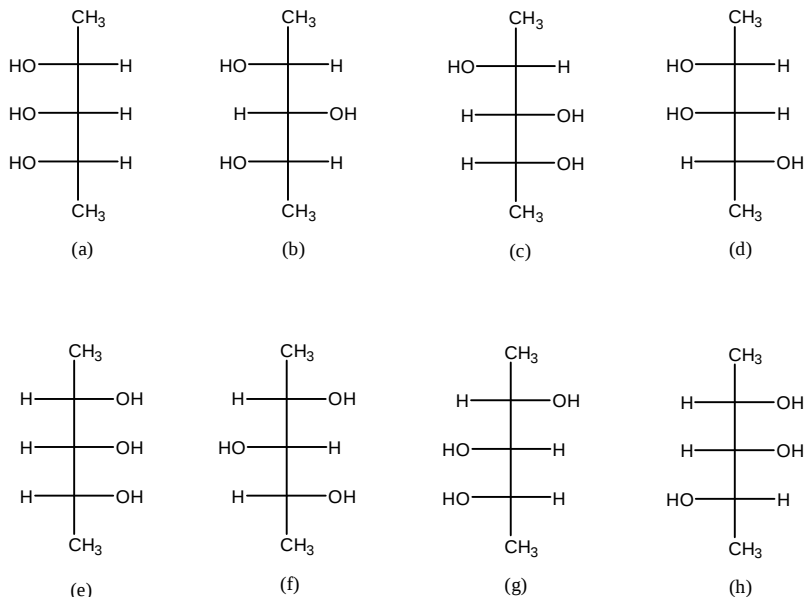
b) Im vorliegenden Puffer gilt $c(\text{HCO}_3^-) \gg c(\text{CO}_2)$, nach dem Reaktionsschema können Protonen besser abgepuffert werden als Hydroxidionen.

c) Durch ein Diagramm oder durch einfache Mittelwertbildung erhält man für pH = 7,4 den Wert
p(CO₂) = 5,3 kPa.

- d) Es gilt das Henrysche Gesetz $K_H = \frac{c(A(aq))}{p(A(g))}$, $2,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/(L} \cdot \text{kPa)} = \frac{c(\text{CO}_2(aq))}{5,3 \text{ kPa}}$
 $c(\text{CO}_2) = 1,19 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- e) Mit dem in a) ermittelten Wert $\frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_2)} = 10^{1,3}$ ergibt sich $c(\text{HCO}_3^-) = 23,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- f) $K_a = \frac{c(\text{H}^+(aq)) \cdot c(\text{Lac}^-)}{c(\text{HLac})}$,
 hier ist $c(\text{H}^+) = c(\text{Lac}^-) = x$ und $c(\text{HLac}) = 0,001 \text{ mol/L} - c(\text{Lac}^-)$
 $10^{-3,86} \text{ mol/L} = \frac{x^2}{0,001 \text{ mol/L} - x}$ $x = 3,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ **pH = 3,5.**
- g) $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{c(\text{Lac}^-)}{c(\text{HLac})}$ $\frac{c(\text{Lac}^-)}{c(\text{HLac})} = 10^{7,4 - 3,86}$ $\frac{c(\text{Lac}^-)}{c(\text{HLac})} = 3467$
 $c(\text{Lac}^-) = 3467 \cdot c(\text{HLac})$, also liegt überwiegend Lac^- vor.

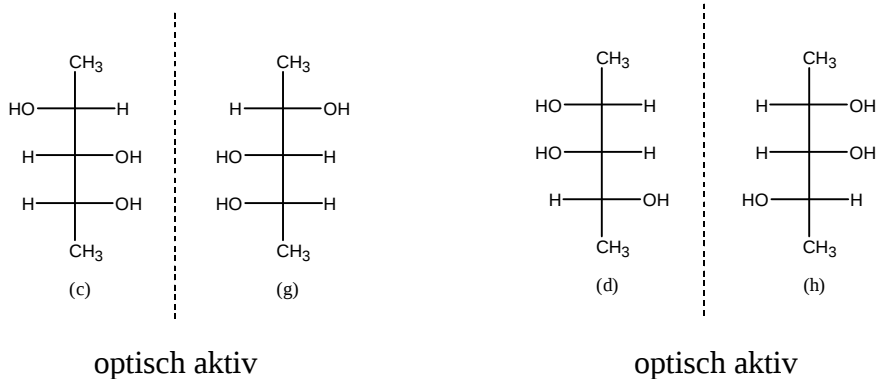
Lösung Aufgabe 3-18

- a) Systematischer Name von D-Glycerinaldehyd: (2R)-2,3-Dihydroxypropanal.
- b) Mögliche Stereoisomere von 2,3,4-Trihydroxypentan:

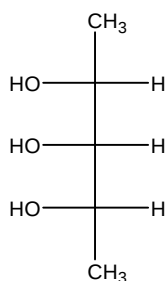


Identisch: a = e, b = f, g = h, c = d

Enantiomere:

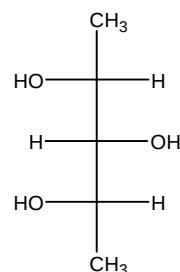


Diastereomere:



(a = e)

meso-Form (optisch nicht aktiv)
diastereomer gegenüber (c/d), (g/h)
(g/h)
und (b/f)
Analog-Verbindungen (c/d) und (g/h).



(b = f)

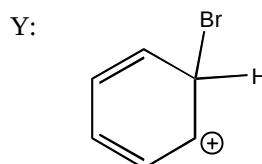
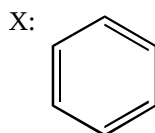
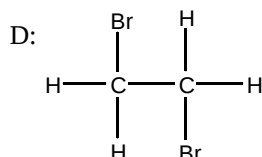
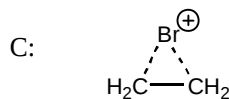
meso-Form (optisch nicht aktiv)
diastereomer gegenüber (c/d),
und (a/e)

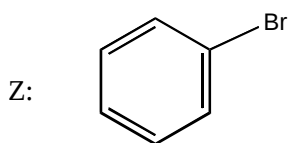
c) D-Glucose entspricht (2R, 3S, 4R, 5R) – 2,3,4,5,6-Pentahydroxyhexanal.

Lösung Aufgabe 3-19

a) A: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$

B: Br_2





- b) Die Reaktion von Brom mit einem Alken ist eine elektrophile Addition. Das Br₂-Molekül addiert sich über eine cyclische Bromonium-Zwischenstufe, die von einem Br⁻-Ion angegriffen wird und ein Dibromalkan (D) bildet.

Bei der Reaktion von Brom mit Benzol wird ein Katalysator (Lewis-Säure) verwendet. Die Lewis-Säure bewirkt, dass aus dem schwach elektrophilen Br₂-Molekül das stärker elektrophile Br⁺-Ion entsteht. Es findet hier eine Substitution eines H-Atoms durch ein Br-Atom statt.

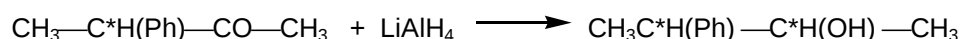
Als Zwischenstufe nimmt man die Struktur eines offenen Carbokations an (d.h. keine Dreiring-Zwischenstufe wie bei der Addition von Halogenen mit Alkenen).

Die offene Carbokationstruktur könnte mit dem Br⁻-Ion zu einem 1,2-Dibrom-cyclohexadien reagieren. Tatsächlich wirkt aber das Br⁻-Ion als Base und spaltet ein H-Atom unter Bildung von HBr ab.

- Wegen der beträchtlichen Resonanzenergie des Benzols beginnt das Energie-diagramm der elektrophilen aromatischen Substitution unterhalb des Diagramms der Addition von Halogenen. Außerdem ist in der Verbindung Brombenzol erneut der aromatische Zustand erreicht worden (niedrigere Punkt auf der Energieskala).
- Notwendig ist wegen der hohen Stabilisierungsenergie des Benzols ein stärkeres Elektrophil als bei den Alkenen. Daher Bildung des Br⁺-Ions mit Hilfe von Lewis-Säuren.
- Wir haben bei der Bromierung von Alkenen eine Additions-Reaktion vorliegen. Die Reaktion von Benzol mit Brom ist eine Substitution.

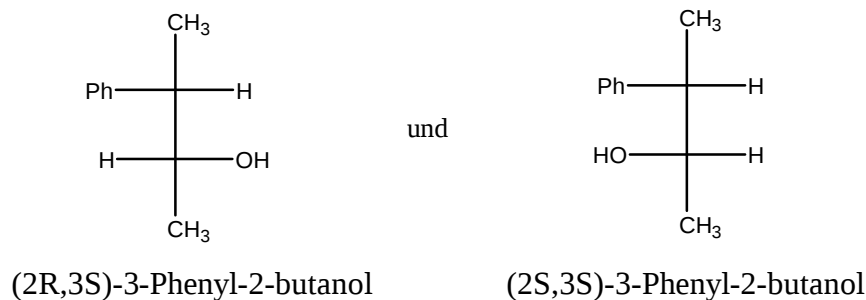
Lösung Aufgabe 3-20

Reaktionsgleichung:



Es entsteht ein neues Chiralitätszentrum und damit zwei diastereomere Verbindungen: (2R,3S)-3-Phenyl-2-butanol, (2S,3S)-3-Phenyl-2-butanol

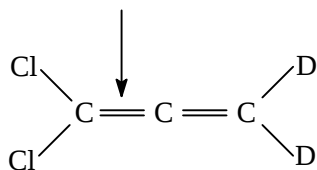
Fischer-Projektionen der beiden Verbindungen:



Die Lösungen der vierten Runde

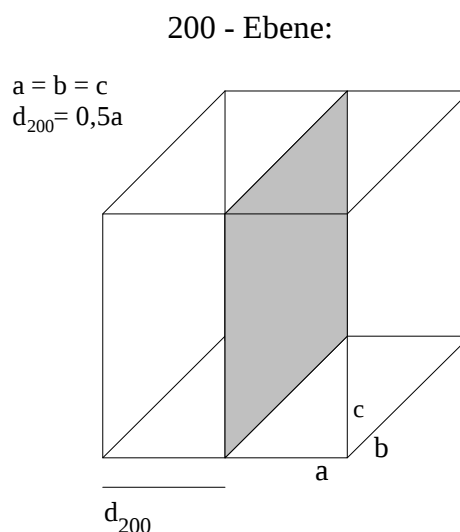
Lösung Aufgabe 4-1

- a) Als Isotope kommen in Frage: ^1H , $^2\text{H} = \text{D}$, ^{12}C , ^{13}C , ^{35}Cl und ^{37}Cl .
- b) Als Ion für m/z 75 kommen ohne Vorüberlegungen mehrere Ionen in Frage. Man muss deshalb zur eindeutigen Beantwortung auch das Auftreten der anderen Peaks heranziehen. Das Ion bei m/z 82 muss $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ sein. Das Fehlen von m/z 83 zeigt, die Abwesenheit von ^{13}C .
Das Ion bei m/z 28 kann dann nur $^{12}\text{C}^{12}\text{C}^2\text{H}^2\text{H}$ sein, das Fehlen von m/z 27 zeigt die Abwesenheit von ^1H .
Damit kann das Ion bei m/z 75 nur $^{35}\text{Cl}^{12}\text{C}_3^2\text{H}_2$ sein, das bei m/z 77 $^{37}\text{Cl}^{12}\text{C}_3^2\text{H}_2$.
- c) Im Vorratsbehälter für Wasserstoff lag nur $^2\text{H} = \text{D}$,
im Vorratsbehälter für Kohlenstoff lag nur ^{12}C vor,
im Vorratsbehälter für Chlor lagen ^{35}Cl und ^{37}Cl vor.
Intensität(m/z 77) = $0,6 \cdot \text{Intensität}(m/z$ 75), $\Rightarrow n(m/z$ 77) = $0,6 \cdot n(m/z$ 75)
 $\Rightarrow$ **Anteil(^{37}Cl)** = $[0,6/(1 + 0,6)] \cdot 100\% = 37,5\%$,
Anteil(^{35}Cl) = **62,5%**,
Die Verteilung der Chlorisotope auf die Isotopomere erfolgt statistisch, es handelt sich um eine Binomialexperiment mit $p(^{37}\text{Cl}) = 0,375$.
Es gibt drei Isotopomere:
1. $\text{C}_3\text{D}_2^{35}\text{Cl}_2$ $p(1.) = 0,625^2$ entspricht **39,06 %**
2. $\text{C}_3\text{D}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ $p(2.) = 2 \cdot 0,625 \cdot 0,375 = 0,4688$ entspricht **46,88%**
3. $\text{C}_3\text{D}_2^{37}\text{Cl}_2$ $p(3.) = 0,375^2 = 0,1406$ entspricht **14,06%**
- d) Die Fragmente CCl_2^+ (m/z 82) und C_2D_2^+ (m/z 28) können nur bei dem unten stehenden Isotop entstehen. Der Pfeil gibt die Stelle an, an der es fragmentiert wurde.



Lösung Aufgabe 4-2

- a) Elementarzelle: siehe Lehrbücher (z.B. Hollemann/Wiberg)
- b) $71,07 \text{ pm} = 2 \cdot d_{200} \cdot \sin 9,56^\circ$
 $d_{200} = 214 \text{ pm}$ $a = 428 \text{ pm}$
- c) Im Idealkristall enthält die Elementarzelle 4 Formeleinheiten FeO , hier aber nur 4 Formeleinheiten Fe_xO_1 .



$$\rho = \frac{4 \cdot (M(\text{Fe}) \cdot x + M(\text{O}))}{N_A \cdot a^3} \quad 5,71 = \frac{4 \cdot (55,85 \cdot x + 16,00)}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot (4,28 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3}$$

$$x = 0,92 \quad \text{Fe}_{0,92}\text{O}$$

d) $n(\text{Fe}^{2+}) = y \quad n(\text{Fe}^{3+}) = 0,92 - y$
 Ladungsausgleich: $2 \cdot y + 3 \cdot (0,92 - y) = 2$
 $y = 0,76$

$$\text{Fe}^{2+}: \frac{0,76}{0,92} \cdot 100\% = 82,6\% \quad \text{Fe}^{3+}: (100 - 82,6)\% = 17,4\%$$

e) $\text{Fe}^{\text{II}}_{0,76}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,16}\text{O}$

- f) Je leichter oxidierbar ein Metall ist, desto kleiner ist x.
 Ni^{3+} ist sehr instabil (nur wenige Verbindungen des dreiwertigen Nickels sind bekannt),
 deshalb ist x bei Ni_xO am größten;
 Mn^{2+} ist sehr leicht zu Mn^{3+} oxidierbar, deshalb ist x bei Mn_xO am kleinsten.

Lösung Aufgabe 4-3

a) $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$; $c(\text{H}^+) = c(\text{Ac}^-)$; $1,74 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} = \frac{(10^{-4,5} \text{ mol/L})^2}{c_0 - 10^{-4,5} \text{ mol/L}}$
 $c_0 = 8,91 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

Protolysegrad $\alpha = c(\text{Ac}^-)/c_0 \quad \alpha = 10^{-4,5}/8,91 \cdot 10^{-5} \quad a = 0,35$

- b) Man benutzt die Gleichung von Henderson-Hasselbalch, die umgeformte Gleichung des Säuregleichgewichts: $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg[c(\text{Ac}^-)/c(\text{HA})]$ und da es sich um das gleiche Volumen handelt kann man auch $\text{pH} = \text{pK} + \lg[n(\text{Ac}^-)/n(\text{HA})]$ benutzen.

1,4 L Essigsäure ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) enthalten $0,14 \text{ mol}$ Essigsäure
 x L Natronlauge ($c = 0,15 \text{ mol/L}$) liefern $x \cdot 0,15 \text{ mol}$ Acetationen

$$4,5 = 4,76 + \lg \frac{x \cdot 0,15}{0,14 - x \cdot 0,15} \quad x = 0,331 \quad V_{\text{Natronlauge}} = 331 \text{ mL}$$

- c) 1,4 L dieser Essigsäure enthalten $1,4 \cdot 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 1,246 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ Essigsäure
 0,100 mL Natronlauge enthalten $0,100 \cdot 0,010 \text{ mol} = 1,000 \cdot 10^{-3} \text{ OH}^-$ Ionen.

Diese neutralisieren die Essigsäure vollständig,
 es bleiben $(1,000 \cdot 10^{-3} - 1,246 \cdot 10^{-4}) \text{ mol} = 8,754 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ OH^- übrig. Dann ist
 $c(\text{OH}^-) = 8,754 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/1,5 \text{ L} = 5,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad \text{pOH} = 3,23 \quad \text{pH} = 10,77$

- d) 1,4 L der in b) hergestellten Pufferlösung ($V = 1,731 \text{ L}$) enthalten erstmal

$$n_0(\text{Ac}^-) = 0,331 \cdot 0,15 \cdot 1,4/1,731 \text{ mol} = 0,040 \text{ mol Ac}^-$$

$$n_0(\text{HAc}) = [(0,14 - 0,331 \cdot 0,15) \cdot 1,4/1,731] \text{ mol} = 0,073 \text{ mol HAc}$$

Nach Zugabe von 100 mL Natronlauge ($n(\text{NaOH}) = 1,000 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) sind dann

$$n(\text{Ac}^-) = (0,040 + 0,001) \text{ mol Ac}^- = 0,041 \text{ mol Ac}^-$$

$$n(\text{HAc}) = (0,073 - 0,001) \text{ mol HAc} = 0,072 \text{ mol HAc}$$

$$\text{pH} = 4,76 + \log(41/72) \quad \text{pH} = 4,52$$

(im Gegensatz zum Ergebnis von c) steigt hier der pH-Wert nur um weniger als 0,02)

e) $\text{pH}_{\text{Puffer}} = \text{pK}_a$

pH = 4,76

f) $4,96 = 4,76 + \lg \frac{0,1\text{mol} + x}{0,1\text{mol} - x}$ (x = Stoffmenge OH⁻)

$\frac{0,1\text{mol} + x}{0,1\text{mol} - x} = 1,585$ $x = 0,0226$ (darf nicht auf 0,023 gerundet werden, da dann die gegebenen Grenzen für den pH-Wert über- bzw. unterschritten werden.)

Für die Säuremenge ergibt sich derselbe Wert. **$n(\text{OH}^-) = n(\text{H}^+) = 0,022 \text{ mol}$**

g) $n(\text{H}^+) = 0,5 \cdot 0,35 \text{ mol} = 0,175 \text{ mol}$

$4,56 = 4,76 + \lg \frac{x - 0,175\text{mol}}{x + 0,175\text{mol}}$ (x = Stoffmenge CH₃COOH)

$x = 0,7734$ (auf 0,774 oder 0,78 (!) gerundet, damit die geforderte Bedingung erfüllt wird.)

Die Essigsäure muss die Konzentration **$c_0 = 0,78 \text{ mol/L}$** haben.

h) Vor dem 1. Äquivalenzpunkt spielt die Bildung von B²⁻ keine Rolle, es muss bei der Berechnung nur pK_{a1} berücksichtigt werden.

Man kann wieder die Gleichung von Henderson-Hasselbalch benutzen, $n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,001 \text{ mol}$.

$V_{\text{Natronlauge}} = 0 \text{ L}$ $6,6 \cdot 10^{-5} = \frac{c(\text{H}^+)^2}{0,1\text{mol/L} - c(\text{H}^+)}$ $c(\text{H}^+) = 2,536 \cdot 10^{-3}$, pH = 2,6

$V_{\text{Natronlauge}} < 0,010 \text{ L}$: $\text{pH} = 6,6 \cdot 10^{-5} + \lg \frac{0,1\text{mol/L} \cdot V_{\text{Natronlauge}}}{0,001\text{mol} - 0,1\text{mol/L} \cdot V_{\text{Natronlauge}}}$

$V_{\text{Natronlauge}} = 0,010 \text{ L}$ (1. Äquivalenzpunkt) : $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$

Nach dem 1. Äquivalenzpunkt spielt die Konzentration von H₂B keine Rolle mehr, es muss bei der Berechnung nur pK_{a2} berücksichtigt werden,

$n_0(\text{HB}^-) = 0,001 \text{ mol}$, $n(\text{B}^{2-}) = 0,1\text{mol/L} \cdot (V_{\text{Natronlauge}} - 0,010 \text{ L})$

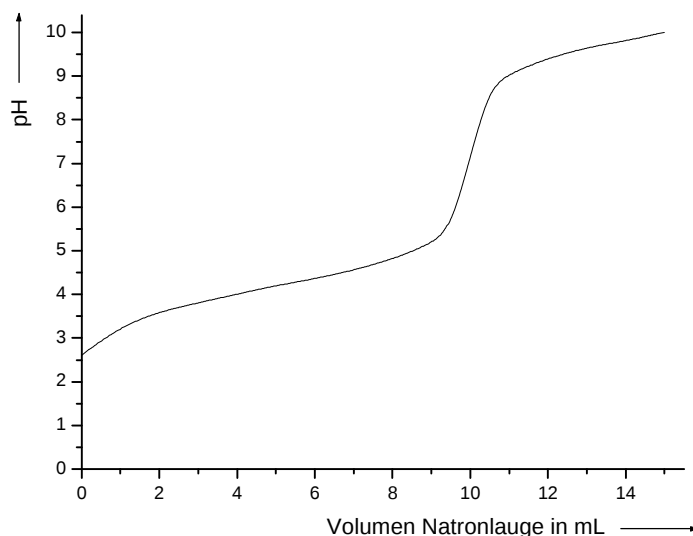
$V_{\text{Natronlauge}} > 0,010 \text{ L}$: $\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \lg[n(\text{B}^{2-})/n(\text{HB}^-)]$
 $\text{pH} = 10 + \lg \frac{0,1\text{mol/L} \cdot (V_{\text{Natronlauge}} - 0,010\text{L})}{0,001\text{mol/L} - 0,1\text{mol/L} \cdot (V_{\text{Natronlauge}} - 0,010\text{L})}$

(V in mL, pH gerundet auf 0,05)

V	0	1	2	3	4	5	6	7	8
pH	2,60	3,25	3,60	3,80	4,00	4,20	4,35	4,55	4,80

V	9	9,5	10	10,5	11	12	13	14	15
pH	5,15	5,50	7,10	8,70	9,05	9,40	9,65	9,80	10,0

Lösungen 4.Runde



i) Die Formel ergibt sich, wenn man die beiden Gleichungen

$$K_{a1} = \frac{c(H^+) \cdot c(HB^-)}{c(H_2B)} \quad \text{und} \quad K_{a2} = \frac{c(H^+) \cdot c(B^{2-})}{c(HB^-)}$$

miteinander multipliziert und dann

noch als Näherung $c(H_2B) = c(B^{2-})$ setzt: $K_{a1} \cdot K_{a2} = c(H^+)^2$, $pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_{a1} + pK_{a2})$.

Zur exakten Berechnung benötigt man neben den beiden obigen Gleichungen noch zwei weitere.

Eine ergibt sich aus den Konzentrationen: $c(H_2B) + c(HB^-) + c(B^{2-}) = 0,05 \text{ mol/L}$,

die weitere aus dem Ladungsausgleich: $c(Na^+) + c(H^+) = c(HB^-) + 2 \cdot c(B^{2-}) + c(OH^-)$
 $0,05 \text{ mol/L} + c(H^+) = c(HB^-) + 2 \cdot c(B^{2-}) + 10^{-14} (\text{mol/L})^2 / c(H^+)$.

(Benutzt man diese vier Gleichungen zur pH-Wert-Berechnung, ergibt sich in diesem Fall für den pH-Wert am Äquivalenzpunkt $pH = 7,2$)

Lösung Aufgabe 4-4

a) Am Tripelpunkt ist $p_\ell = p_s$.

$$-\frac{1425,7\text{K}}{T} + 10,4435 = -\frac{1871,2\text{K}}{T} + 12,7165$$

T = 196 K p = 1477 Pa

b) $p_\ell = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$,

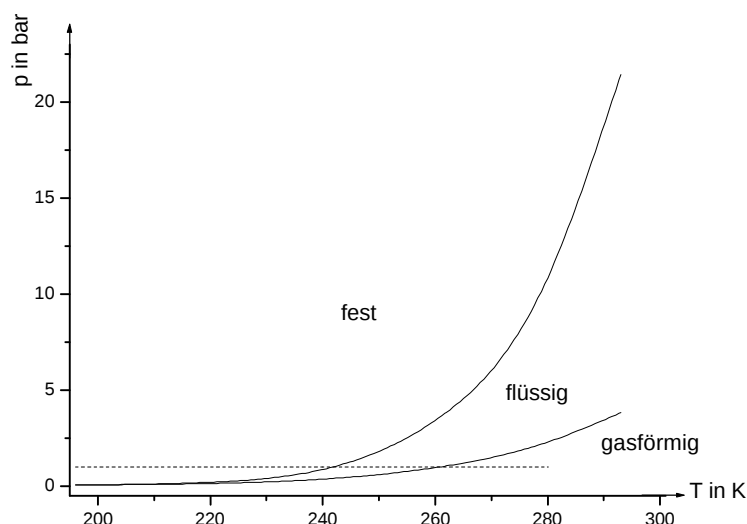
$$\lg 1,013 \cdot 10^5 = -\frac{1425,7\text{K}}{T} + 10,4435$$

T = 262 K

c) In die entsprechenden Gleichungen eingesetzt ergibt sich

(i) $p(\text{SO}_2(s)) = 21,4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (ii) $p(\text{SO}_2(\ell)) = 3,78 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

d)



e) Gasförmig (Punkt 293K/1,000·10⁵Pa eingezeichnet)

f) 50 °C = 243 K > T_{Trippelpunkt}. Hier wird beim Verdampfen immer erst der Bereich erreicht, in dem die flüssige Phase stabil ist, sodass Sublimieren hier nicht möglich ist.

Lösung Aufgabe 4-5

a) $c^2(\text{Ca}^{2+}) = K_L$, da hier $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ ist.

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 1,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

b) $c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) = 1,2 \cdot 10^{-8} (\text{mol/L})^2$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{1,2 \cdot 10^{-8} (\text{mol/L})^2}{c(\text{Ca}^{2+})} \quad (1)$$

$c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 2,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L})^2$

$$c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{2,0 \cdot 10^{-9} (\text{mol/L})^2}{c(\text{Ca}^{2+})} \quad (2)$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{Ca}^{2+}) \quad (3)$$

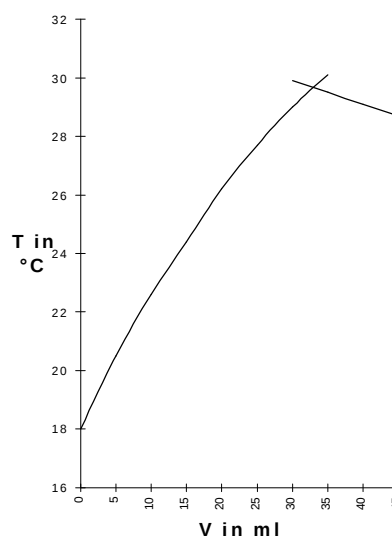
(1) und (2) eingesetzt in (3) führen zu einer quadratischen Gleichung mit der Lösung: $c(\text{Ca}^{2+}) = 1,18 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

c) Aus der Zeichnung kann man ablesen, dass der Verbrauch an HNO₃ bis zur Neutralisation 32,5 cm³ beträgt.

$$n(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L} \cdot 0,0325 \text{ L} = 0,065 \text{ mol}$$

$$m(\text{KOH}) = 0,065 \text{ mol} \cdot 56,11 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{KOH}) = 3,65 \text{ g}$$



- d) Der Temperaturanstieg ist nicht linear, da die Neutralisationsreaktion in einem im Verlauf der Reaktion zunehmenden Volumen stattfindet. Die gleiche freigesetzte Energie erwärmt dann ein jeweils größeres Volumen.

Lösung Aufgabe 4-6

- a) (i) Die Ausgangskonzentration der Säure in Wasser sei c_0 .

Dann ist $\frac{c(\text{HA})_e}{c(\text{HA})_w} = 5,4$ (1) und, da die Stoffmenge Säure konstant ist

$$V_e \cdot c(\text{HA})_e + V_w \cdot c(\text{HA})_w = V_w \cdot c_0, \text{ hier } 0,5 \text{ L} \cdot c(\text{HA})_e + 1 \text{ L} \cdot c(\text{HA})_w = 1 \text{ L} \cdot c_0,$$

$$c(\text{HA})_e = 2 \cdot c_0 - 2 \cdot c(\text{HA})_w \quad (2)$$

Die Gleichungen (1) und (2) ergeben $c(\text{HA})_w = \frac{2 \cdot c_0}{5,4 + 2} = 0,27 \cdot c_0,$

27% der Säure bleiben in der Wasserportion, **73% werden extrahiert.**

- (ii) Bei einem analogen Ansatz gilt für die 1. Extraktion

$$c(\text{HA})_{e1} = 10 \cdot c_0 - 10 \cdot c(\text{HA})_{w1} \quad (3)$$

Die Gleichungen (1) und (3) ergeben $c(\text{HA})_{w1} = \frac{10 \cdot c_0}{5,4 + 10}$

$c(\text{HA})_{w1}$ hat für die 2. Extraktion die Bedeutung von c_0 usw.

Dann ist $c(\text{HA})_{w5} = \frac{10^5 \cdot c_0}{15,4^5} = 0,115 \cdot c_0,$

11,5% der Säure bleiben in der Wasserportion, **88,5% werden extrahiert.**

- b) Das Nernstsche Verteilungsgesetz gilt in dieser Form nur für die Spezies HA, nicht für Teilchen wie A^- und andere. Voraussetzung für die Richtigkeit der Ergebnisse von Aufgabenteil a) ist somit, dass die Säure in Wasser (und auch in Ether) praktisch vollständig als HA-Molekül vorliegt. Das kann sichergestellt werden, indem man den pH-Wert der Säurelösung z.B. mit Salzsäure erniedrigt.

c) $c(\text{HA})_e = 0,864 \text{ mol/L}$ $c(\text{HA})_w = (0,864 \text{ mol/L})/5,4 = 0,16 \text{ mol/L}$

Eingesetzt in $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})_w}$ ergibt $10^{-4,25} \text{ mol/L} = \frac{10^{-3,5} \text{ mol/L} \cdot c(\text{A}^-)}{0,16 \text{ mol/L}}$

$$c(\text{A}^-) = 2,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$c_0(\text{HA}) = c(\text{HA})_e + c(\text{HA})_w + c(\text{A}^-)$$

$$c_0(\text{HA}) = (0,864 + 0,16 + 2,85 \cdot 10^{-2}) \text{ mol/L}$$

$$c_0(\text{HA}) = 1,05 \text{ mol/L}$$

d) i) Mit den Ergebnissen von c) ergibt sich $D = \frac{0,864}{0,16 + 2,85 \cdot 10^{-2}}$ **D = 4,58**

ii) $D = \frac{c(\text{HA})_e}{c(\text{HA})_w + c(\text{A}^-)}$ mit $c(\text{HA})_e = K_D \cdot c(\text{HA})_w$ nach (1)

Außerdem gilt $K_a = \frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)_w}$

$$c(A^-) = \frac{c(HA)_w \cdot K_a}{c(H^+)}$$

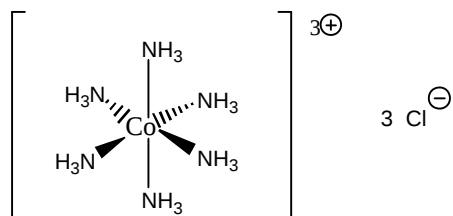
$$D = \frac{c(HA)_w \cdot K_D}{c(HA)_w \cdot [1 + K_a / c(H^+)]}$$

$$D = K_D \cdot \frac{c(H^+)}{K_a + c(H^+)}$$

Lösung Aufgabe 4-7

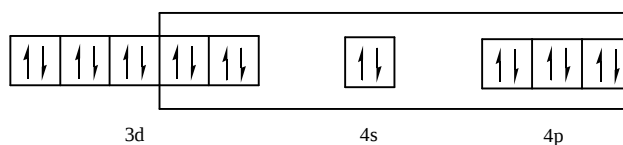
a) Summenformel der Verbindung A: $Cl_3CoN_6H_{18}$

b) Strukturformel von Verbindung A



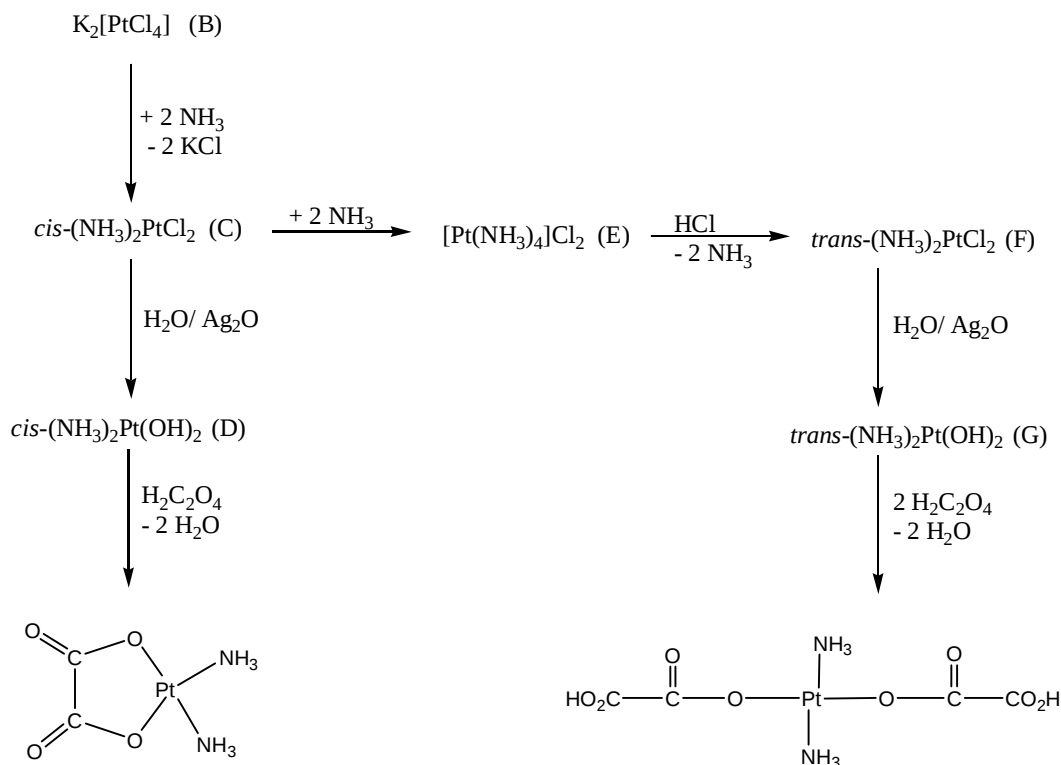
Oktaeder

c) Elektronenanordnung



sechs NH_3 -Liganden: d^2sp^3 -Hybrid.

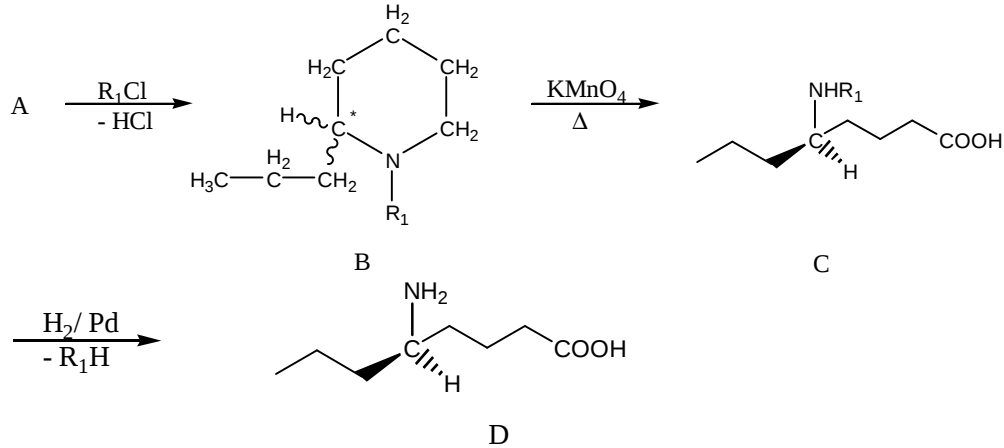
d) Konstitutionsformeln der Verbindungen C, D, E, F und G



Die Verbindung C wird als Anti-krebsmittel (Cisplatin) eingesetzt.

Lösung Aufgabe 4-8

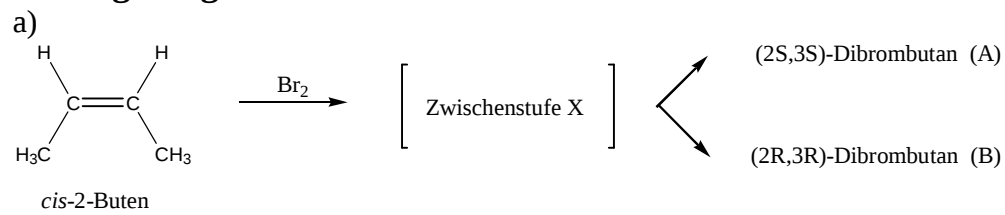
a) Verbindung B und C:



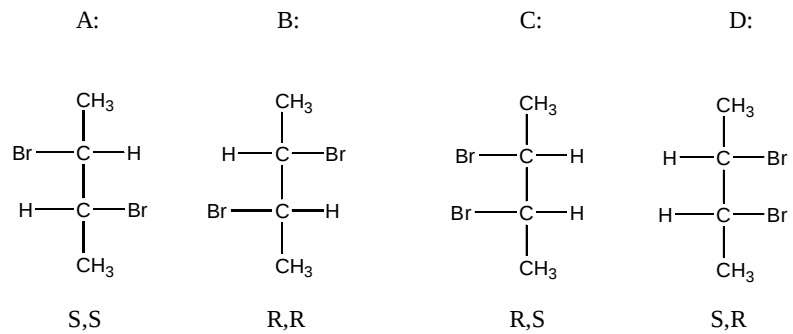
b) Name: (5R)-5-Aminooctansäure

c) Verbindung A ist am asymmetrischen C-Atom R-konfiguriert.

Lösung Aufgabe 4-9

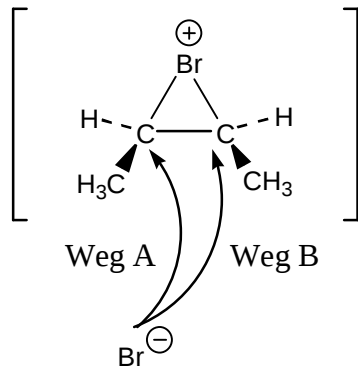


b) Fischerprojektionen:

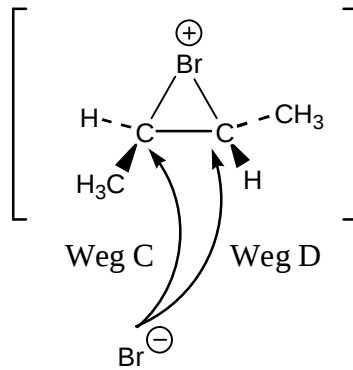


c) Zwischenprodukte

X:

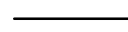
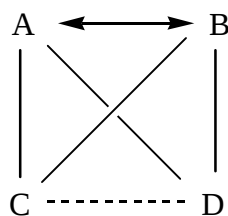


Y:



Bromoniumionen

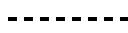
d) Stereoisomere



Diastereomere



Enantiomere

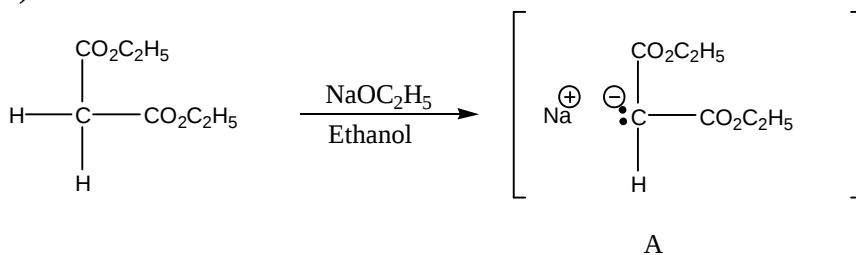


Mesoverbindungen

(C und D sind identisch, mit Spiegelebene im Molekül, damit achiral)

Lösung Aufgabe 4-10

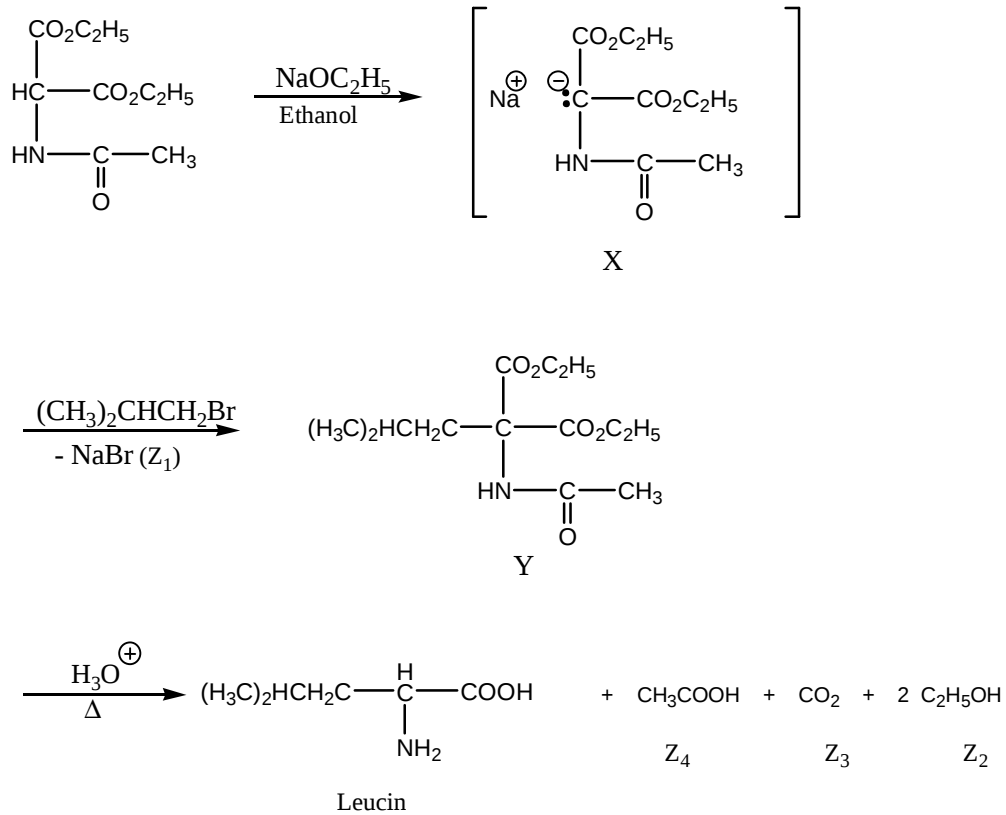
a) Struktur von A:



Ablauf der Reaktion:

Die α -Wasserstoffatome im Malonsäureester sind flankiert von zwei Carbonylgruppen. Sie haben eine Säurestärke von $pK_S = 13$. Mit Natriumethanolat bildet sich das Enolat-Ion, das als gutes nucleophiles Reagens mit Alkylhalogeniden reagiert.

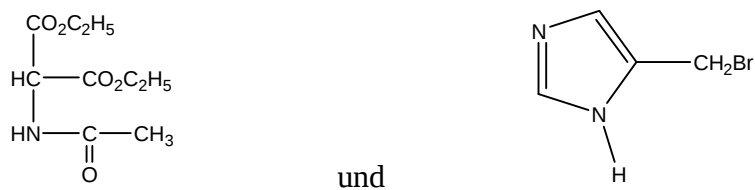
b) Leucin-Synthese



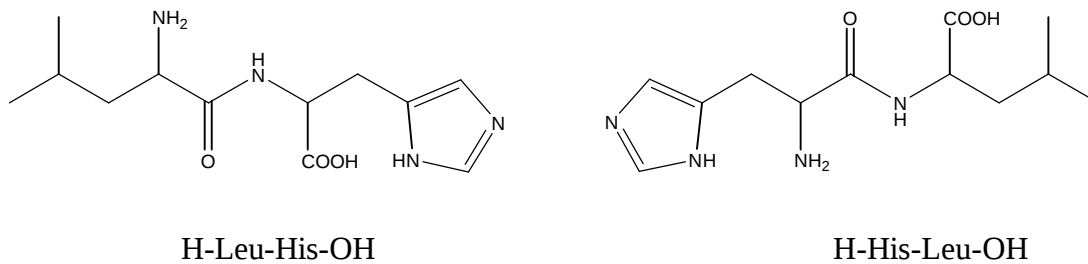
c) Drehung von polarisiertem Licht

Es entsteht R- und S-Leucin (Racemat) zu gleichen Anteilen. Es findet keine Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes statt.

d) Ausgangsverbindungen für eine Histidin-Synthese



e) Strukturen der Peptide



Praktische Klausur

Praxis Aufgabe 1

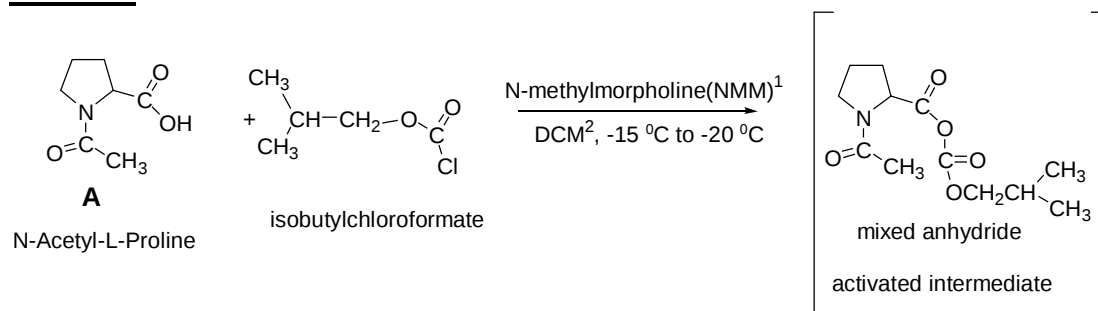
Synthese des Dipeptids *N*-Acetyl-*L*-prolinyl-*L*-phenylalanin-methylester (Ac-*L*-pro-*L*-phe-OCH₃)

Einleitung

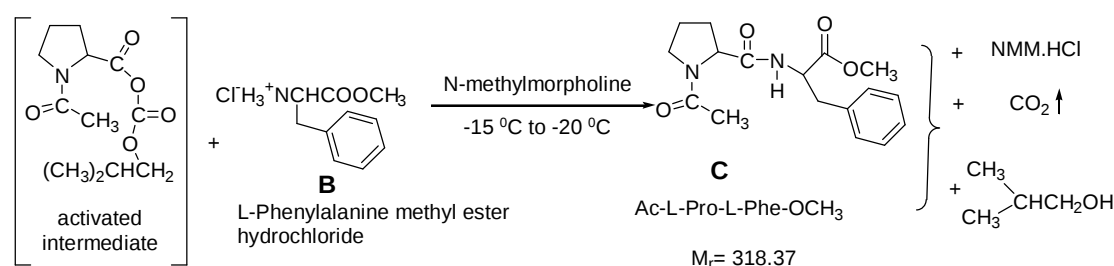
Für Peptidsynthesen gibt es heute gut ausgearbeitete Methoden, die leicht im Schullabor ausgeführt werden können. Das Interesse an Peptiden war schon immer hoch, wurde aber durch die Entdeckung der sog. „Opiat“-Peptide und anderer biologisch-aktiver Peptide noch gesteigert. In dieser Eintopfreaktion wird die Titelverbindung aus ihren Komponenten, den entsprechend geschützten Aminosäuren, hergestellt.

Reaktionsschema

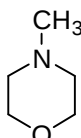
STUFE 1



STUFE 2



¹ N-Methylmorpholin (NMM) =



² DCM = Dichloromethan

Arbeitsvorschrift

STUFE 1

Überführen Sie die bereitgestellten 1,50 g (0,0095 mol) *N*-Acetyl-*L*-prolin (Etikett: **AcPro**) in den 50 mL-Rundkolben. Fügen Sie mit einem Messzylinder 20 mL Dichlormethan (Etikett: **DCM**) zu. Verwenden Sie einen Teil des DCM, um restliches AcPro aus dem Probefläschchen in den Rundkolben zu spülen. Verschließen Sie den Rundkolben mit einem Septum. Befestigen Sie den Kolben mit der Klammer am Stativ und kühlen Sie ihn im Eis/Kochsalzbad auf -15°C bis -20°C. Das Eisbad erhalten Sie vom Assistenten. Lassen Sie 5 Minuten abkühlen. Fügen Sie mit einer Spritze 1,2 mL (0,0109 mol) *N*-Methylmorpholin (Etikett: **NMM**) zu. Mit einer zweiten Spritze fügen Sie langsam 1,5 mL (0,0116 mol) Chlorameisensäure-isobutylester (engl.: isobutylchloroformate, Etikett: **IBCF**) zu. Schütteln Sie das Reaktionsgemisch während der Zugabe vorsichtig mit der Hand, und dann noch während 10 Minuten. Die Temperatur sollte sich immer im Bereich zwischen -20°C und -15°C befinden.

STUFE 2

Entfernen Sie das Septum und fügen Sie rasch die Gesamtmenge *L*-Phenylalanin-methylester (2,15g, 0,0100 mol), (Etikett: **HCl·H₂NPheOCH₃**) mit Hilfe des Plastiktrichters zu. Verschließen Sie den Kolben wieder mit dem Septum. Fügen Sie sofort mit einer dritten Spritze 1,2 mL (0,0109 mol) *N*-Methylmorpholin (Etikett: **NMM**) zu. Schwenken Sie den Kolben währenddessen mit der Hand.

ACHTUNG: *Belassen Sie während der verbleibenden Reaktionszeit die Nadel der Spritze im Septum.*

Lassen das Reaktionsgefäß während 60 Minuten bei -20°C bis -15°C im Eisbad und schwenken Sie es von Zeit zu Zeit mit der Hand.

Es ist ratsam, während der Wartezeit mit der Analytischen Aufgabe zu beginnen.

Nehmen Sie den 50 mL-Rundkolben nach 60 Minuten bei -20°C bis -15°C aus dem Eisbad und stellen Sie ihn in das 250 mL-Becherglas. Lassen Sie das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen. Überführen Sie den Inhalt mit Hilfe des Glastrichters in den 50 ml-Scheidetrichter (Schütteltrichter). Spülen Sie den Rundkolben mit einer kleinen Menge Dichlormethan (3-5 mL) aus einer Flasche mit dem Etikett: **DCM** nach. Waschen Sie die organische Phase nacheinander zweimal mit je 20 mL 0,2 M HCl, zweimal mit je 20 mL 1% NaHCO₃-Lösung (Beachten Sie die Hinweise weiter unten) und schließlich einmal mit 10 ml gesättigter NaCl-Lösung (Etikett: **brine**)

Wichtig

*Warten Sie nach jedem Ausschütteln solange, bis sich zwei Phasen vollständig getrennt haben. Beachten Sie auch, dass die untere Phase die organische Phase ist, die das Produkt enthält. Die vereinten wässrigen Phasen werden in einem Erlenmeyerkolben gesammelt (entleeren, wenn notwendig). **Vorsicht: Beachten Sie, dass während des Waschens mit 1% NaHCO₃-Lösung CO₂ freigesetzt wird. Lassen Sie diesen Überdruck jeweils vor und nach dem Schüttelvorgang durch den Hahn ab. Halten Sie dabei den Scheidetrichter mit dem Hahn nach oben.***

Bevor Sie weiterarbeiten müssen Sie den Glastrichter, den 50 mL-Messzylinder und den 50 mL-Rundkolben mit Wasser waschen und mit Aceton trocknen. Ihr Assistent wird Ihnen zeigen, wo Sie Waschwasser und Aceton entsorgen können.

Lassen Sie die organische Phase in den sauberen 50 mL-Erlenmeyerkolben ab. Geben Sie das wasserfreie Natriumsulfat (Etikett: Na_2SO_4) zu. Die organische Phase sollte wieder klar werden. Stopfen Sie ein wenig Watte in das Röhrchen des gereinigten und getrockneten Glastrichters und filtrieren Sie durch diesen die Feststoffe ab. Fangen Sie das Filtrat im 50 mL-Rundkolben auf. Spülen Sie den Erlenmeyerkolben mit einer kleinen Menge Dichlormethan (3-5 mL) nach.

Der Assistent wird für Sie das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernen. Er wird dann 20 mL Diethylther zum Rückstand geben, um das Produkt auszufällen. Kratzen Sie nach 5 Minuten Kühlung im Eisbad die Kristalle mit einer Spatel von der Wand des Kolbens. Saugen Sie das kristallisierte Dipeptid über die Fritte ab. Waschen Sie zwei Mal mit je 5 mL Diethylether. Saugen Sie das Produkt auf der Fritte 3 Minuten trocken.

Wägen Sie das Produkt auf dem Wägepapier in Gegenwart des Assistenten, füllen Sie es in das Produktgläschen und beschriften Sie das noch leere Etikett mit Ihrem Student code. Schreiben Sie die Masse Ihres Produktes (**C**) auf das Etikett und in Ihr Antwortblatt (nächste Seite).

Dünnschicht-Chromatographie („TLC“)

Sie haben 2 Eppendorfgefäße, ein leeres und eines mit einer kleinen Menge von Substanz **B**.

Geben Sie eine kleine Menge **C** in das leere Eppendorfgefäß und lösen Sie beide Proben B und C in wenigen Tropfen Methanol. Tragen Sie diese Lösungen mit Hilfe der Kapillaren auf die DC-Platte auf. Entwickeln Sie die DC-Platte mit dem Laufmittel Chloroform-Methanol-Essigsäure (7:0,2:0,2). Das richtige Volumen Laufmittel („**eluent**“) wird/wurde vom Assistenten in das Entwicklungsgläschen eingefüllt.

Werten Sie die DC-Platte nach dem Entwickeln unter der UV-Lampe aus. Markieren Sie deutlich die Startlinie, die Laufmittelfront und die UV-aktiven Flecken.

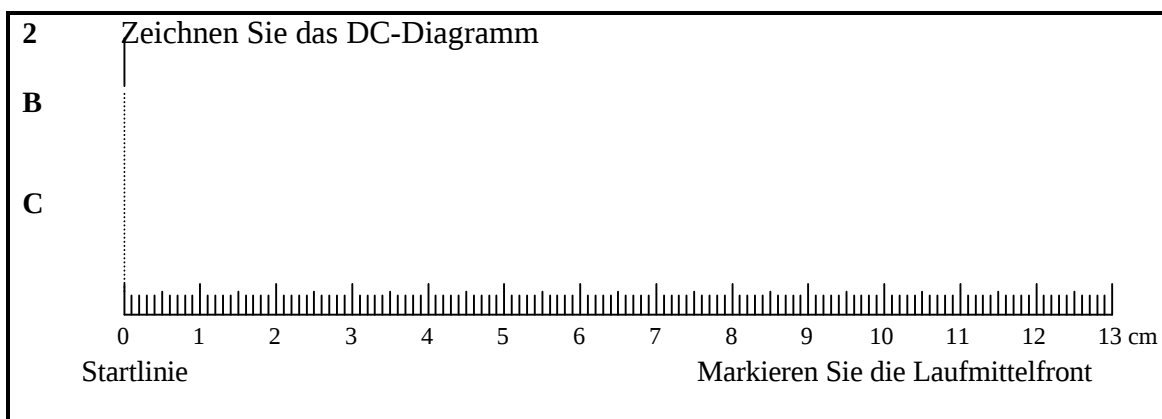
Übertragen Sie das Diagramm in das entsprechende Kästchen auf dem Antwortblatt. Bestimmen Sie die R_f -Werte.

Stecken Sie am Ende die DC-Platte in die verschließbare Plastiktüte und geben Sie die Tüte in den vom Assistenten bereitgestellten Umschlag. Schreiben Sie Ihren „student code“ auf den Umschlag.

Das Prüfungskomitee wird die Reinheit Ihres *N*-Acetyl-*L*-prolinyl-*L*-phenylalanin-methylesters anhand der spezifischen Drehung $[\alpha]_D^t$ bestimmen.

Antwortblatt 1

1	Masse des erhaltenen Ac-L-Pro-L-Phe-OCH₃ (Produkt C): Berechnen Sie die Ausbeute an Ac-L-Pro-L-Phe-OCH ₃ C : Ausbeute in % =	g
----------	--	---



3 R_f -Wert von *L*-Phenylalanin-methylester Hydrochlorid (Stoff B)

4 R_f -Wert von Ac-*L*-Pro-*L*-Phe-OCH₃ (Produkt C)

5 Schlussfolgerungen aus der DC-Analyse:

Verbindung C:

? ist rein

?enthält etwas B

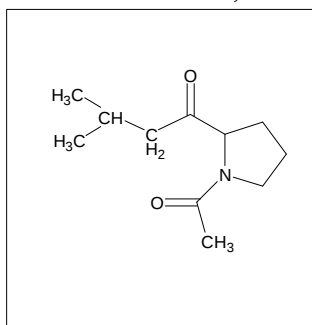
?enthält mehrere Verunreinigungen

?keine Schlussfolgerung

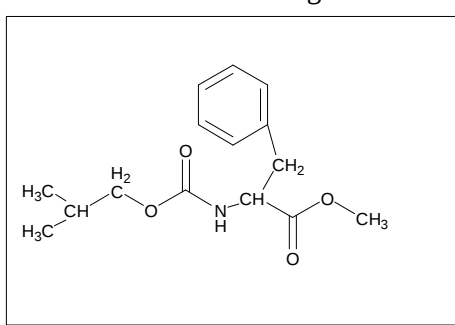
6 Spezifische Drehung des Dipeptids Ac-*L*-Pro-*L*-Phe-OCH₃ C (wird vom Prüfungskomitee bestimmt)

$$[\alpha]_D^T =$$

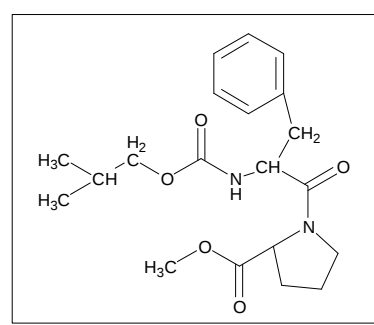
7 Bei der Reaktion von Phenylalanin-methylester B mit dem aktivierten Zwischenprodukt, dem gemischten Anhydrid aus Stufe 2, entsteht neben dem gewünschten Dipeptid C gewöhnlich auch ein Nebenprodukt. Die Struktur des Nebenprodukts entspricht einer der drei angegebenen Strukturformeln I, II oder III. Kreisen Sie die richtige römische Ziffer ein.



I



II



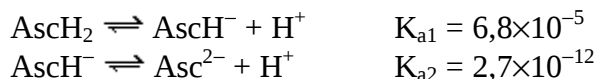
III

Praxis Aufgabe 2

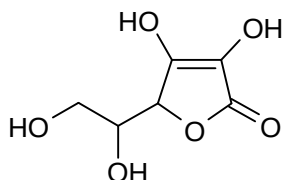
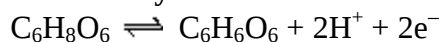
Titration von Ascorbinsäure mit Kaliumiodat

Einleitung

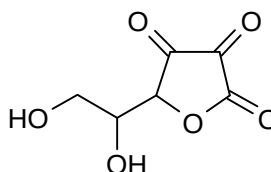
Ascorbinsäure (Vitamin C, $C_6H_8O_6$, im Weiteren bezeichnet als $AsCH_2$) ist eine schwache Säure, die wie folgt protolysiert:



Ascorbinsäure wird leicht zu **Dehydroascorbinsäure** entsprechend der folgenden Halbreaktion oxidiert:

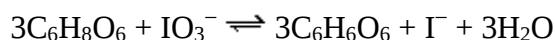


Ascorbinsäure ($C_6H_8O_6$)

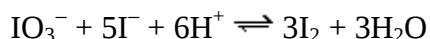


Dehydroascorbinsäure ($C_6H_6O_6$)

Für die Redox titration von Ascorbinsäure wird als typisches Titrationsmittel Kaliumiodat (KIO_3) verwendet. In 1 M HCl verläuft die Reaktion folgendermaßen:



Der Endpunkt der Reaktion wird dadurch angezeigt, dass der erste Überschuss Iodat mit bereits vorhandenem Iodid zu Iod (I_2) reagiert, das mit Stärke eine Blaufärbung ergibt.



Methode

Ascorbinsäure wird mit einer Kaliumiodatlösung bekannter Konzentration in 1 M HCl titriert. Stärkelösung wird als Indikator verwendet.

Gegebene Lösungen:

- Kaliumiodatlösung bekannter Konzentration.
Notieren Sie die Konzentration, die auf der Flasche steht:

Konzentration von KIO_3 = M
- Lösung von 2 M HCl
- Stärkelösung

Arbeitsvorschrift

Vorbereitung der Bürette

Spülen Sie die Bürette mit deionisiertem Wasser mindestens drei Mal.

Spülen Sie danach zwei Mal mit Kaliumiodatlösung und füllen Sie die Bürette damit.

Notieren Sie das Anfangsvolumen (V_{Anfang}).

Titration der Probe unbekannter Konzentration

Sie erhalten die Probe in einem 250 mL-Maßkolben.

Notieren Sie die Nummer Ihrer Probe („batch number“).

Füllen Sie zur Marke auf und schütteln Sie gut. Pipettieren Sie 25,00 mL in einen 250 mL-Erlenmeyerkolben. Geben Sie mit Hilfe eines Messzylinders 25 mL einer 2 M HCl zu und schwenken Sie gut um. Dann fügen Sie noch 40 Tropfen der Stärkelösung hinzu und titrieren mit Kaliumiodat bis zu einer bleibenden blauen Färbung. Notieren Sie das Endvolumen (V_{Ende}) (Titration 1).

Wiederholen Sie die Bestimmung so oft, wie Sie es für nötig erachten. Füllen Sie die Bürette mit Kaliumiodatlösung vor jeder dieser Bestimmungen.

Berechnen Sie die Konzentration der Ascorbinsäure (mg $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ /mL der Lösung).

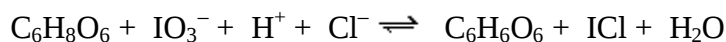
Antwortblatt 3

“Batch number” der ausgegebenen Lösung:

Titration No	V_{Anfang} mL	V_{Ende} mL	V mL
Titration 1			
Titration 2			
Titration 3			
Geeigneter Mittelwert:			
mg $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ / mL			

Fragen

1. Führt man die Titration in 5 M HCl aus, dann verläuft die Reaktion wie folgt:



Schreiben Sie die abgestimmte Reaktionsgleichung in den Kasten.

2. V_1 und V_2 sind die Volumina der KIO_3 Lösung, die für die Titration von 25,00 mL der Ascorbinsäurelösung in 1 M bzw. 5 M HCl benötigt werden.

Welche der folgenden Beziehungen trifft zu? Kreisen Sie die richtige Antwort ein.

- a. $V_2 = (3/2) V_1$
- b. $V_2 = (2/3) V_1$
- c. $V_2 = V_1$
- d. keine der drei oberen

Teil 3

35. Internationale Chemie - Olympiade

Athen, Donnerstag, 10. Juli 2003

Theoretische Klausur

Abschnitt A: ALLGEMEINE CHEMIE

AUFGABE 1

Die molare Löslichkeit s (mol/L) von $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$, einem schwerlöslichen Thoriumsalz, lässt sich als Funktion des Löslichkeitsproduktes K_{sp} durch eine der folgenden Gleichungen ausdrücken. Kreuzen Sie die richtige Formel an:

- | | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|---|
| (a) $s = (K_{\text{sp}}/128)^{1/4}$ | b) $s = (K_{\text{sp}}/256)^{1/5}$ | (c) $s = 256 K_{\text{sp}}^{1/4}$ |
| (d) $s = (128 K_{\text{sp}})^{1/4}$ | (e) $s = (256 K_{\text{sp}})^{1/5}$ | (f) $s = (K_{\text{sp}}/128)^{1/5} / 2$ |

AUFGABE 2

Welche der folgenden Gleichungen muss man zur exakten Berechnung von $[\text{H}^+]$ einer wässrigen HCl-Lösung beliebiger Konzentration c_{HCl} anwenden? ($K_{\text{w}} = 1 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2$)

- | | | |
|---|---|--|
| (a) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}}$ | (b) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_{\text{w}}/[\text{H}^+]$ | (c) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} + K_{\text{w}}$ |
| (d) $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} - K_{\text{w}}/[\text{H}^+]$ | | |

AUFGABE 3

Die Molmasse von Glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) ist 180 g/mol und N_{A} ist die Avogadro-Zahl. Welche einzige der folgenden Aussagen ist nicht korrekt?

- (a) Eine wässrige 0,5 M Glucoselösung wird durch Auflösen von 90 g Glucose mit Wasser zu 1 L Lösung hergestellt.
- (b) 1,00 mmol Glucose hat die Masse von 180 mg.
- (c) 0,0100 mol Glucose besteht aus $0,0100 \cdot 24 \cdot N_{\text{A}}$ Atomen.
- (d) 90,0 g Glucose enthalten $3 \cdot N_{\text{A}}$ Kohlenstoffatome

(e) 100 mL einer 0,10 M Lösung enthalten 18 g Glucose.

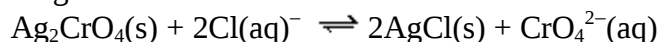
AUFGABE 4

Die Dichte einer flüssigen Verbindung B sei ρ (in g/mL), M sei die Molmasse (g/mol) von B und N_A ist die Avogadro-Zahl. Die Zahl der Moleküle in 1 Liter dieser Verbindung B berechnet sich gemäß:

- (a) $(1000 \cdot \rho) / (M \cdot N_A)$ (b) $(1000 \cdot \rho \cdot N_A) / M$
 (c) $(N_A \cdot \rho) / (M \cdot 1000)$ (d) $(N_A \cdot \rho \cdot M) / 1000$

AUFGABE 5

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:



wird durch die folgende Gleichung wiedergegeben:

- (a) $K = K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / K_{\text{sp}}(\text{AgCl})^2$ (b) $K = K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \cdot K_{\text{sp}}(\text{AgCl})^2$
 (c) $K = K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) / K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ (d) $K = K_{\text{sp}}(\text{AgCl})^2 / K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$
 (e) $K = K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$

AUFGABE 6

Wieviele mL 1,00 M NaOH muss man zu 100,0 mL einer 0,100 M H_3PO_4 -Lösung zugeben, um eine Phosphatpufferlösung von pH ca. 7,2 zu erhalten?

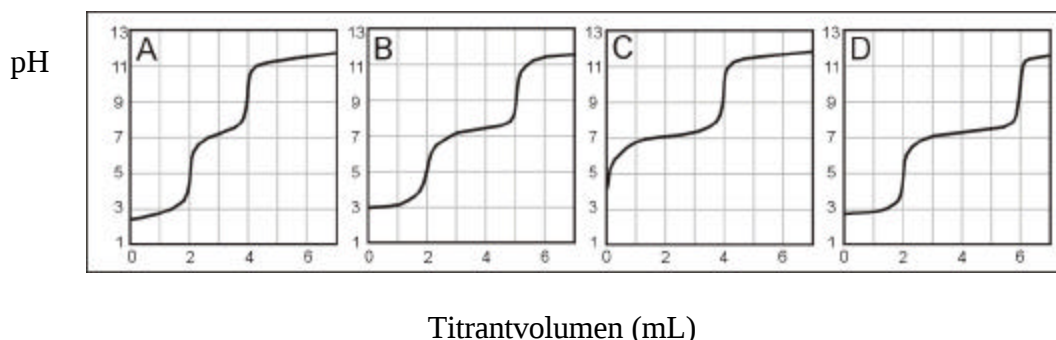
(Die pK-Werte für H_3PO_4 sind $\text{pK}_1 = 2,1$, $\text{pK}_2 = 7,2$, $\text{pK}_3 = 12,0$)

- (a) 5,0 mL (b) 10,0 mL (c) 15,0 mL (d) 20,0 mL

AUFGABE 7

Lösungen, die H_3PO_4 und/oder NaH_2PO_4 enthalten, werden mit einer starken Base titriert. Ordnen Sie den unten beschriebenen Fällen die entsprechende Titrationskurve (pH gegen Titrantvolumen) zu..

(Für H_3PO_4 : $\text{pK}_1 = 2,1$, $\text{pK}_2 = 7,2$, $\text{pK}_3 = 12,0$)



(Fall a) Die Probe enthält nur H_3PO_4 . Kurve A, Kurve B, Kurve C, Kurve D

(Fall b) Die Probe enthält H_3PO_4 und NaH_2PO_4 im Molverhältnis 2:1. Kurve A, Kurve B, Kurve C, Kurve D

(Fall c) Die Probe enthält H_3PO_4 und NaH_2PO_4 im Molverhältnis 1:1.

Kurve A, Kurve B, Kurve C, Kurve D

AUFGABE 8

Zum Antrieb von Raumfahrzeugen wird oft ein Treibstoff/Oxidationsmittel-Gemisch bestehend aus *N,N*-Dimethylhydrazin $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ und N_2O_4 (beides Flüssigkeiten) verwendet. Man verwendet ein stöchiometrisches Gemisch, so dass N_2 , CO_2 und H_2O als einzige Produkte entstehen (alle gasförmig unter Reaktionsbedingungen). Wieviele Mol Gas entstehen aus einem Mol $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$?

- (a) 8 (b) 9 (c) 10 (d) 11 (e) 12

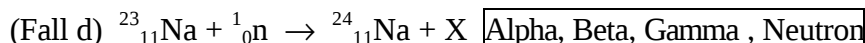
AUFGABE 9

Die vollständige Elektrolyse von 1 mol Wasser benötigt folgende Ladungsmenge (F ist die Faraday-Konstante):

- (a) F (b) $(4/3) F$ (c) $(3/2) F$ (d) $2 F$ (e) $3 F$

AUFGABE 10

Geben Sie das Teilchen X in jeder der folgenden Kernreaktionen an:

**AUFGABE 11**

In einem Kalorimeter mischt man 10,0 mL 0,50 M HCl mit 10,0 mL 0,50 M NaOH (beide von gleicher Temperatur). Man beobachtet einen Temperaturanstieg ΔT .

Schätzen Sie den Temperaturanstieg ab für den Fall, dass nur 5,0 mL anstatt 10 mL 0,50 M NaOH zugegeben werden. Man nehme an, dass Wärmeverluste vernachlässigbar und dass die spezifischen Wärmen beider Lösungen gleich seien.

- (a) $(1/2) \times \Delta T$ (b) $(2/3) \times \Delta T$ (c) $(3/4) \times \Delta T$ (d) ΔT

AUFGABE 12

Natürlich vorkommendes Antimon besteht aus den folgenden zwei stabilen Isotopen: ${}^{121}\text{Sb}$ und ${}^{123}\text{Sb}$. Natürlich vorkommendes Chlor besteht aus den folgenden zwei stabilen Isotopen: ${}^{35}\text{Cl}$, ${}^{37}\text{Cl}$. Natürlich vorkommender Wasserstoff besteht aus den folgenden zwei stabilen Isotopen: ${}^1\text{H}$, ${}^2\text{H}$.

Wieviele Peaks erwarten Sie in einem Massenspektrum geringer Auflösung für das Fragment-

Ion SbHCl^+ ?

- (a) 4 (b) 5 (c) 6 (d) 7 (e) 8 (f) 9

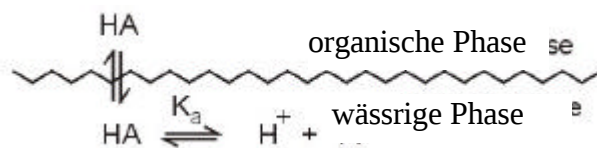
AUFGABE 13

Bei einem gewissen Experiment beobachtet man für einen monochromatischen Röntgenstrahl als kleinsten Beugungswinkel $11,5^\circ$. Ausgehend von dieser Information geben Sie an, welchen Winkel Sie für die Beugung 2. Ordnung am selben Kristall erwarten:

- (a) 22,0 Grad (b) 22,5 Grad (c) 23,0 Grad
(d) 23,5 Grad (e) 24,0 Grad (f) 24,5 Grad

AUFGABE 14

Man kann die undissoziierte Form einer schwachen, organischen Säure HA aus der wässrigen Phase mit einem organischen Lösungsmittel, das mit Wasser nicht mischbar ist, extrahieren.



Geben Sie an, ob folgende Aussagen betreffend der Extraktion richtig (Y) oder falsch (N) sind:

- (a) Der Verteilungskoeffizient (K_D) der Säure HA hängt vom pH der wässrigen Phase ab.
(b) HA kann nur aus saurer wässriger Lösung effizient extrahiert werden.
(c) Das Verteilungsverhältnis (D) der Säure HA hängt vom pH der wässrigen Phase ab.
(d) Das Verteilungsverhältnis (D) der Säure HA hängt hauptsächlich von der Konzentration der Säure ab

AUFGABE 15

Sind folgende Aussagen bezüglich dem Beer-Gesetz richtig (Y) oder falsch (N)?

- (a) Die Extinktion ist proportional der Konzentration der absorbierenden Substanz
(b) Die Extinktion ist linear abhängig von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes.
(c) Der Logarithmus der Transmission ist proportional zur Konzentration der absorbierenden Substanz.
(d) Die Transmission ist umgekehrt proportional zum Logarithmus der Extinktion.
(e) Die Transmission ist umgekehrt proportional zur Konzentration der absorbierenden Verbindung.

AUFGABE 16

Berechnen Sie die entsprechende Wellenlänge in Nanometern (nm) für die gegebenen monochromatischen Strahlungen.

(Fall a) 3000 Å 150 nm, 300 nm, 600 nm, 5000 nm

(Fall b) $5 \cdot 10^{14}$ Hz 150 nm, 300 nm, 600 nm, 5000 nm

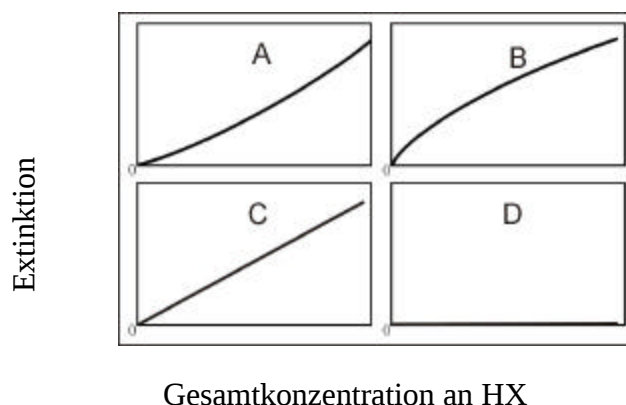
(Fall c) 2000 cm^{-1}

150 nm, 300 nm, 600 nm, 5000 nm

(Fall d) $2 \cdot 10^6\text{ GHz}$

150 nm, 300 nm, 600 nm, 5000 nm

AUFGABE 17



Die Extinktionen von Lösungen der schwachen Säure HX wurden gemessen. Ordnen Sie für jeden Fall die zu erwartende Kurve einem der Graphen A-D zu:

- (Fall a) Eine reine wässrige Lösung von HX wurde verwendet. Nur undissoziiertes HX absorbiert.
- (Fall b) Eine reine wässrige Lösung von HX wurde verwendet. Nur Anion X^- absorbiert.
- (Fall c) Die Lösung von HX enthält einen Überschuss an starker Base. Nur undissoziiertes HX absorbiert.
- (Fall d) Die Lösung von HX enthält einen Überschuss an starker Säure. Nur undissoziiertes HX absorbiert.
- (Fall e) Eine reine wässrige Lösung von HX wurde verwendet. Sowohl HX wie auch X^- absorbieren. Es wurde bei einer Wellenlänge gemessen, für die die spezifischen Extinktionen für HX und X^- gleich, jedoch verschieden von Null sind.

AUFGABE 18

Welche von den folgenden Säuren ist die stärkste?

- (a) Perchlorsäure, HClO_4
- (b) Chlorsäure, HClO_3
- (c) Chlorige Säure, HClO_2
- (d) Unterchlorige Säure, HClO
- (e) Alle sind gleich stark, weil sie Chlor enthalten

AUFGABE 19

Welches Kristallsystem entspricht am besten dem von Eisen mit der Koordinationszahl 8?

- (a) einfach kubisch
- (b) kubisch raumzentriert
- (c) kubisch flächenzentriert
- (d) hexagonal dichteste Packung
- (e) keine der obigen

AUFGABE 20

Welches der folgenden Elemente hat die höchste dritte Ionisierungsenergie?

- (a) B (b) C (c) N (d) Mg (e) Al

AUFGABE 21

Welchem Element der 2. Periode entsprechen die folgenden ersten sechs Ionisierungsenergien (IE in Elektronenvolt, eV)?

IE ₁	IE ₂	IE ₃	IE ₄	IE ₅	IE ₆
11	24	48	64	392	490

- (a) B (b) C (c) N (d) O (e) F

AUFGABE 22

Metallisches Silber liegt in der flächenzentrierten kubischen Packung (fcc) vor.

- Zeichnen Sie eine fcc- Elementarzelle.
- Wieviele Atome gibt es in einer fcc-Elementarzelle?
- Die Dichte von Silber wurde bestimmt (10,5 g/cm³).
- Was ist die Kantenlänge der Elementarzelle?
- Wie groß ist der Atomradius der Silberatome im Kristall?

AUFGABE 23

Sind folgende Aussagen richtig (Y) oder nicht (N)?

- HF siedet bei höherer Temperatur als HCl.
- HBr siedet bei tieferer Temperatur als HI
- Reine HI kann man durch Reaktion von konz. Schwefelsäure mit KI erzeugen.
- Ammoniak-Lösungen sind Pufferlösungen, da sie das konjugierte Paar NH₃ – NH₄⁺ enthalten.
- Reines Wasser ist bei 80°C sauer.
- Bei der Elektrolyse einer wässrigen KI-Lösung an Graphitelektroden ist der pH nahe der Kathode unter 7.

AUFGABE 24

Bei einer bestimmten Temperatur und Konzentration reagiert HNO₃ mit Zn und liefert als Reduktionsprodukte NO₂ und NO im molaren Verhältnis 1:3. Wieviele mol HNO₃ werden von 1 mol Zn verbraucht?

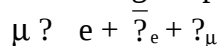
- (a) 2,2 (b) 2,4 (c) 2,6 (d) 2,8 (e) 3,0 (f) 3,2

ABSCHNITT B: PHYSIKALISCHE CHEMIE

AUFGABE 25: Myon

Das Myon (μ) ist ein subatomares Teilchen der Lepton-Familie. Es hat dieselbe Ladung und dasselbe magnetische Verhalten wie ein Elektron, aber eine andere Masse. Es ist instabil, d.h. es zerfällt innerhalb von Mikrosekunden nach seiner Entstehung in verschiedene Teilchen. Seine Masse soll auf zwei verschiedene Arten bestimmt werden.

- a) Der häufigste spontane Zerfall des Myons folgt der Gleichung:



Dabei ist $\bar{\nu}_e$ das Elektron-Antineutrino und ν_μ das Myonneutrino.

In einem Experiment, in dem man ein ruhendes Myon verwendet, trägt $\bar{\nu}_e + \nu_\mu$ eine Gesamtenergie von $2,000 \times 10^{-12}$ J weg. Das Elektron bewegt sich mit einer kinetischen Energie von $1,4846 \times 10^{-11}$ J.

Berechnen Sie die Masse des Myons.

- b) In vielen Experimenten wurden Spektren von Atomen, die ein Myon statt eines Elektrons eingefangen hatten, untersucht. Diese exotischen Atome wurden in einer Vielzahl angeregter Zustände gebildet. Der Übergang von einem dritten angeregten in einen ersten angeregten Zustand eines Atoms, das aus einem ^1H -Kern und einem Myon besteht, wurde bei einer Wellenlänge von 2,615 nm beobachtet.

Berechnen Sie die Masse des Myons.

AUFGABE 26: CO-Spektrum

Die Energien der Rotationszustände zweiatomiger Moleküle werden durch die Formel $E_J = B \cdot J \cdot (J+1)$ beschrieben. J ist die Rotationsquantenzahl des Moleküls und B ist die Rotationskonstante. B ist mit der reduzierten Masse μ und der Bindungslänge R durch die folgende

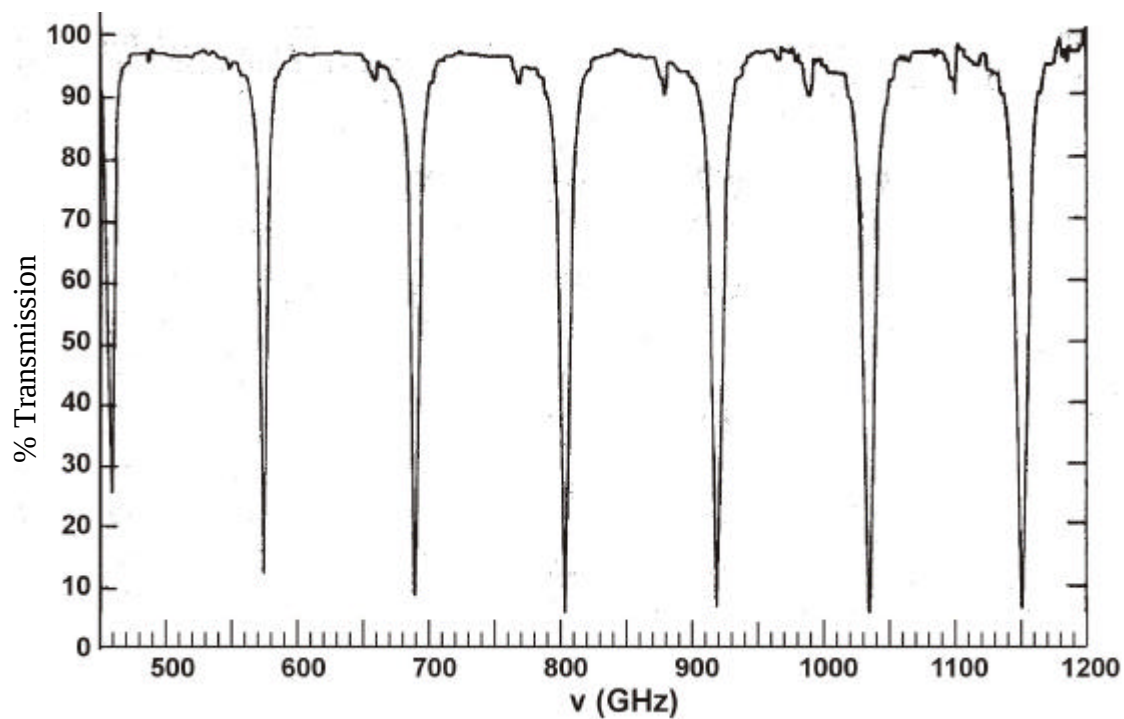
Gleichung verknüpft:
$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu R^2}.$$

Im Allgemeinen werden spektroskopische Übergänge bei Photonenenergien beobachtet, die gleich den Energiedifferenzen zwischen entsprechenden Zuständen des Moleküls sind ($h \cdot \nu = \Delta E$). Die beobachteten Rotationsübergänge treten zwischen benachbarten Rotationsniveaus auf, also $\Delta E = E_{J+1} - E_J = 2 \cdot B \cdot (J+1)$. Demnach gehorchen aufeinander folgende Rotationsübergänge im Spektrum (wie es unten gezeigt ist) der Gleichung $h \cdot (\nu_{J+1} - \nu_J) = 2 \cdot B$.

Bestimmen (berechnen) Sie die folgenden Größen von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ in geeigneten Einheiten, indem

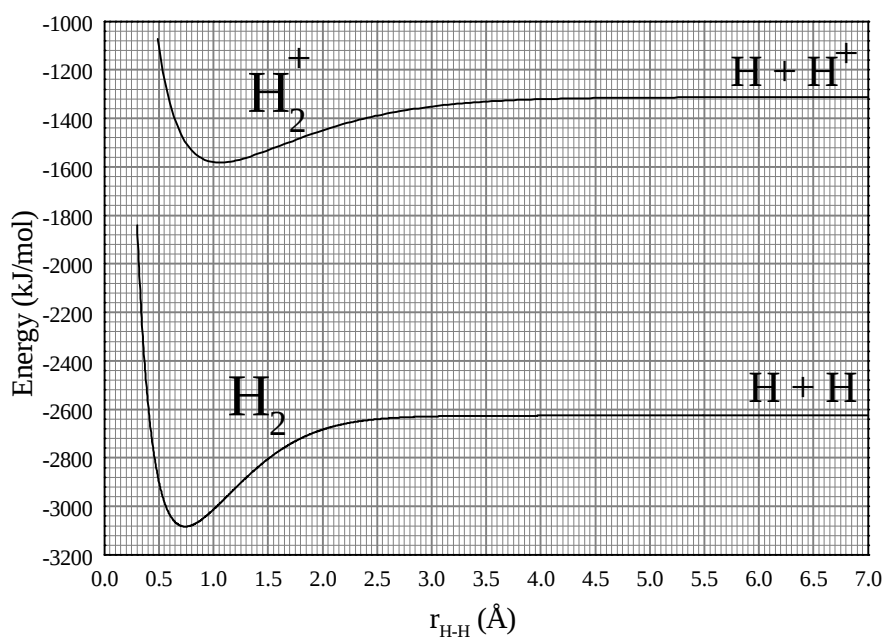
Sie das Diagramm genau betrachten.

- a) Δ ? b) B c) R



AUFGABE 27: Das Wasserstoffmolekül

Im folgenden Graph sind die Potentialkurven des H_2 -Moleküls und seines Kations H_2^+ gezeigt:



Geben Sie numerische Antworten mit geeigneten Einheiten für die folgenden Fragen, wobei Sie den Graphen verwenden.

1. Wie groß sind die Gleichgewichts-Bindungslängen von H_2 und H_2^+ ?
2. Wie groß sind die Bindungsenergien von H_2 und H_2^+ ?
3. Wie groß ist die Ionisierungsenergie des H_2 Moleküls?
4. Wie groß ist die Ionisierungsenergie des H-Atoms?
5. Man benützt elektromagnetische Strahlung mit der Frequenz $3,9 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$ um H_2 zu ionisieren. Wie groß ist die Geschwindigkeit des austretenden Elektrons? (Vernachlässigen Sie molekulare Schwingungsenergien)

AUFGABE 28: Kryoskopie

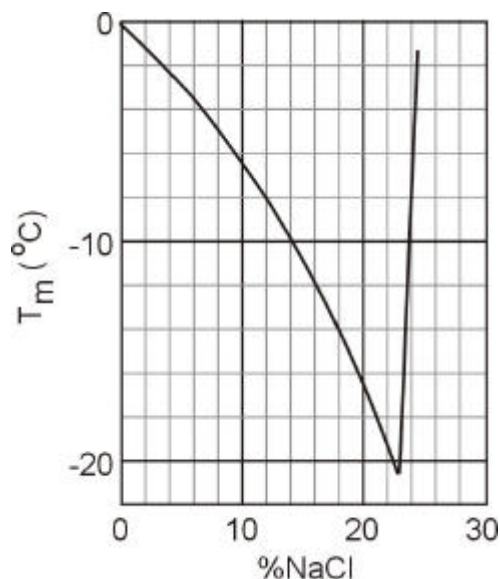
Chemiker brauchen oft Kältebäder zwischen 0°C und -78°C

In diesem Fall mischen sie Wassereis und NaCl. Abhängig von den benutzten Mengen erreicht man dabei Temperaturen bis -20°C .

In einem thermisch isolierten Gefäß werden 1 kg Eis mit 0°C mit 150 g NaCl gemischt.

Kreisen Sie die Buchstaben Y oder N ein, um anzuzeigen ob die folgenden Aussagen richtig (Y) oder falsch (N) sind.

1. Der Mischungsvorgang ist spontan.
2. Die Entropieänderung des Mischungsprozesses ist negativ.
3. Das Diagramm zeigt den Gefrierpunkt von wässrigen NaCl-Lösungen als Funktion der Zusammensetzung der Lösungen (Massenprozent).
Wie groß ist der Gefrierpunkt der oben beschriebenen Kältemischung? Benutzen Sie das Diagramm.
4. Wird der Gefrierpunkt höher sein, wenn man die gleiche Masse MgCl_2 an Stelle des NaCl verwendet?



AUFGABE 29: Das Schwimmbecken

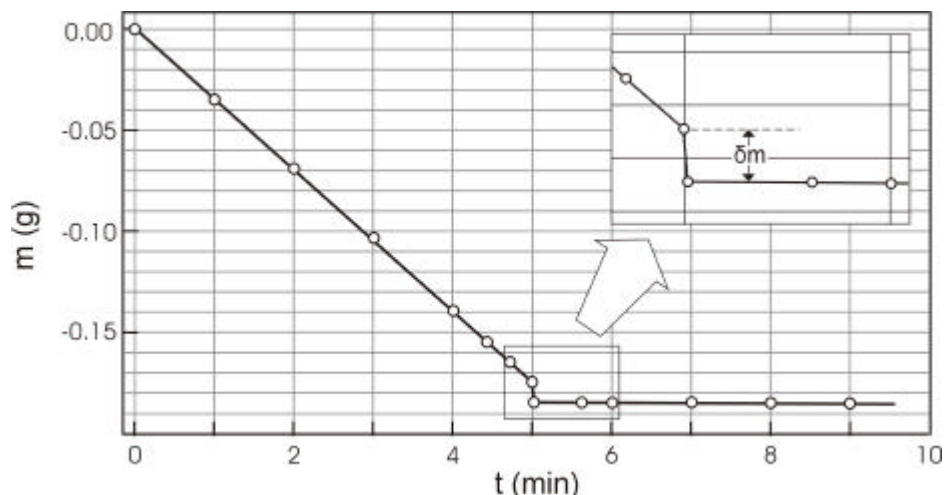
Ein sehr großes Schwimmbecken wird mit Wasser der Temperatur 20°C gefüllt. Es wird mit einer Widerstandsheizung mit der Leistung 500 W 20 Minuten lang erwärmt. Nehmen Sie bei den folgenden Fragen an, dass das Wasser im Becken ausschließlich mit der Widerstandsheizung Kontakt hat.

- a) Berechnen Sie die an das Wasser abgegebene Wärme.
- b) Ist die Entropieänderung der Widerstandsheizung positiv, negativ oder gleich Null?
- c) Ist die Entropieänderung des Wassers positiv, negativ oder Null?
- d) Ist die Entropieänderung des Systems positiv, negativ oder Null?

e) Ist der Prozess reversibel?

AUFGABE 30: Molekülgeschwindigkeit

Das beschriebene Experiment gibt einen einfachen Weg an, um die mittlere Geschwindigkeit u von Molekülen in der Gasphase einer leicht flüchtigen Flüssigkeit zu bestimmen. Ein flacher, niedriger Behälter (Petrischale) wird zur Hälfte mit Ethanol gefüllt und auf eine elektronische Waage gestellt. Der Behälter ist offen, der zugehörige Deckel wird daneben mit auf die Waage-



schale gelegt. Die Waage wird zu Beginn ($t = 0$ min) auf 0,00 g tariert. Die Änderung der Masse ist im obigen Diagramm gezeigt.

Bei $t = 5$ min wird der Deckel auf die Schale gesetzt. Die Flüssigkeit verdunstet nicht länger, sondern die „gefangenen“ Moleküle stoßen gegen den Deckel und verringern so die Massenmessung um δm (in g).

Dadurch wirkt eine Kraft $f = \delta m \cdot g$ auf den Deckel. Diese Kraft ist auch gleich der Änderung des Impulses der Moleküle mit der Zeit: $f = \frac{1}{2} \cdot (u \cdot dm/dt)$.

Berechnen Sie aus den gegebenen Daten die mittlere Geschwindigkeit von Ethanolmolekülen bei 290 K. Annahme: $g = 9,8 \text{ m s}^{-2}$.

Abschnitt C: ORGANISCHE CHEMIE

AUFGABE 31: Esteridentifikation

2,81 g des optisch aktiven Diesters **A** (**A** enthält nur C, H, O) werden mit 30,00 mL 1,00 M NaOH verseift. Nach der Verseifung werden 6,00 mL einer 1,00 M HCl benötigt, nur um überschüssiges NaOH zurück zu titrieren. Verseifungsprodukte sind eine optisch inaktive Dicarbonsäure **B**, MeOH und ein optisch aktiver Alkohol **C**. Alkohol **C** reagiert mit I_2/NaOH zu einem gelben Niederschlag und $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$.

Die Dicarbonsäure **B** reagiert mit Br_2 in CCl_4 zu einem einzigen optisch inaktiven Produkt (Verbindung **D**).

Ozonolyse von **B** ergibt nur ein Produkt.

1. Bestimmen Sie die Molmasse von Verbindung **A**.
2. Geben Sie die Strukturformeln (ohne stereochemische Information!) der Verbindungen **A**, **B**, und **C** an.
3. Geben Sie die möglichen stereochemischen Strukturformeln (Keilstrichformeln, fett und gestrichelt) von **C** an.
4. Geben Sie die stereochemische Strukturformel von **D** mit Hilfe der Fischer-Projektion an.
5. Geben Sie die stereochemische Strukturformel von **B** an.

Der Diester **A** reagiert mit Br_2 in CCl_4 und wird dabei in eine Mischung zweier Verbindungen (**E**, **F**), beide optisch aktiv, umgewandelt.

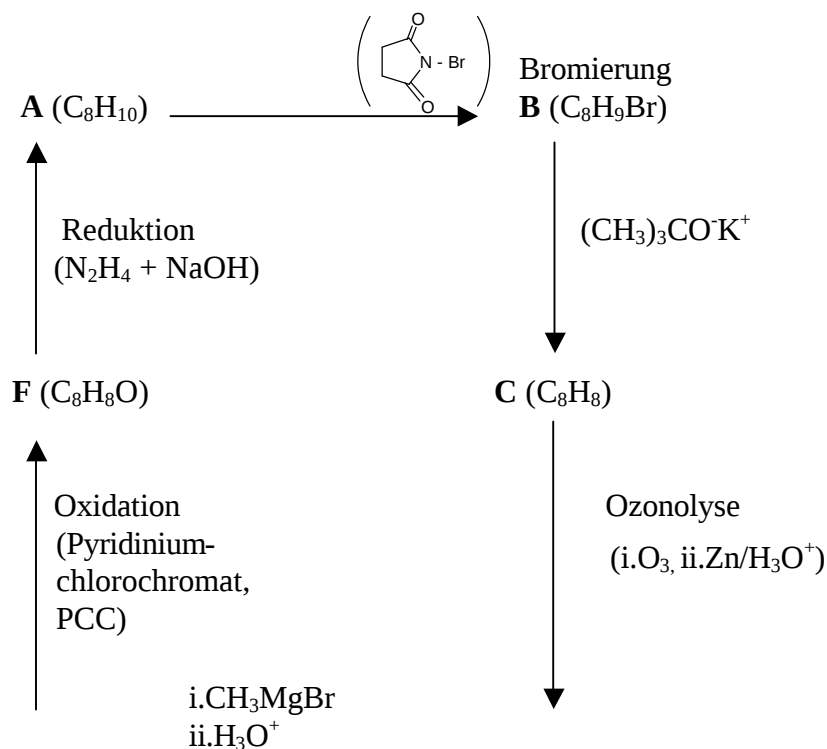
6. Geben Sie alle möglichen stereochemischen Strukturformeln von **E** und **F** mittels Fischer-Projektion an. Kennzeichnen Sie in allen Formeln alle Stereozentren mit *R* oder *S*.

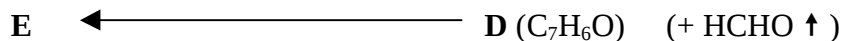
Würde bei der Verseifung von **A** mit Na^{18}OH das Sauerstoff-Isotop in **B**, in **C** oder in beide Moleküle eingebaut werden?

7. Kreuzen Sie die richtige Antwort an:
 (a) Nur in **B** (b) Nur in **C** (c) In **B** und **C**

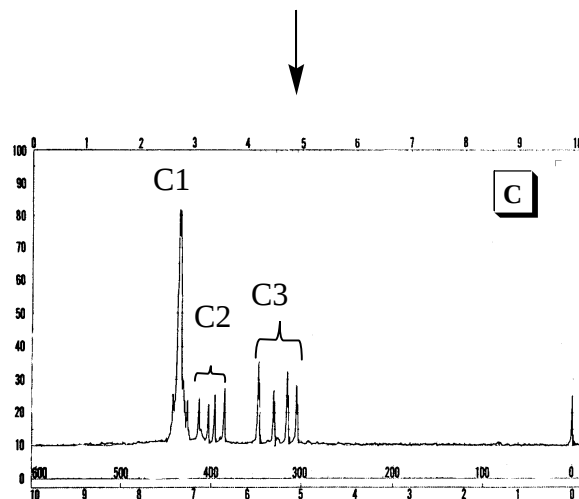
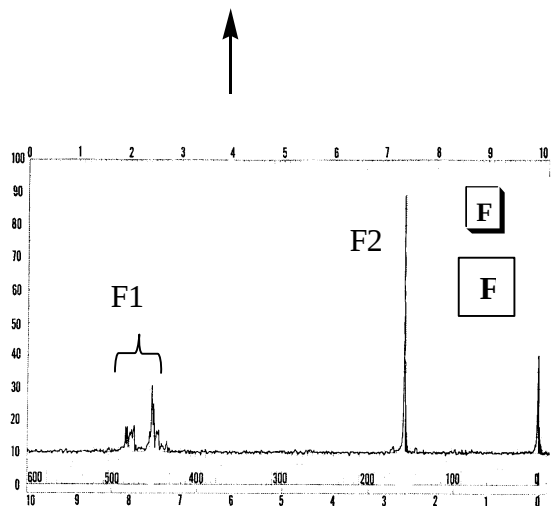
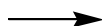
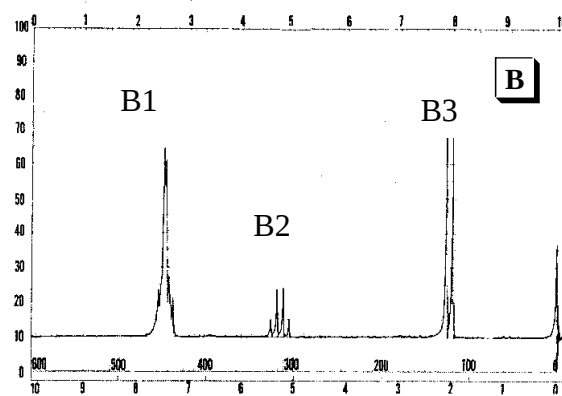
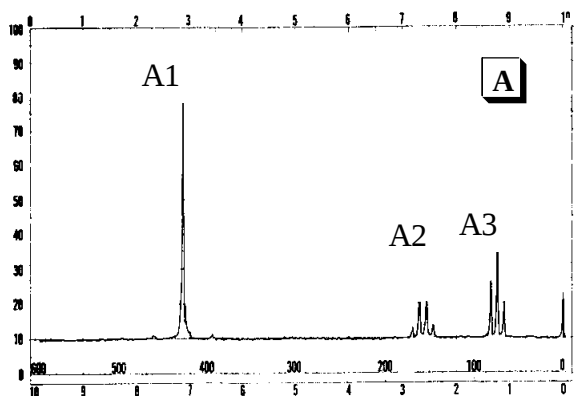
AUFGABE 32: NMR-Quiz

Eine organische Verbindung **A** (C_8H_{10}) gibt nachstehende Reaktionsfolge:

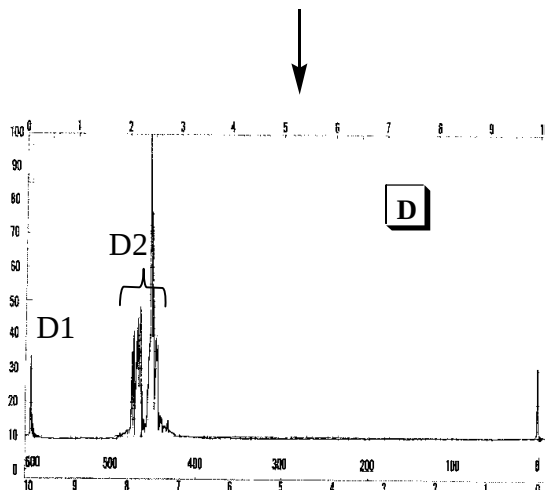
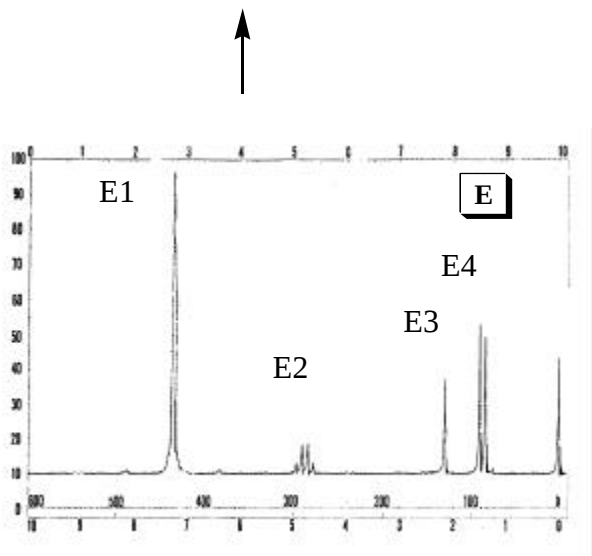




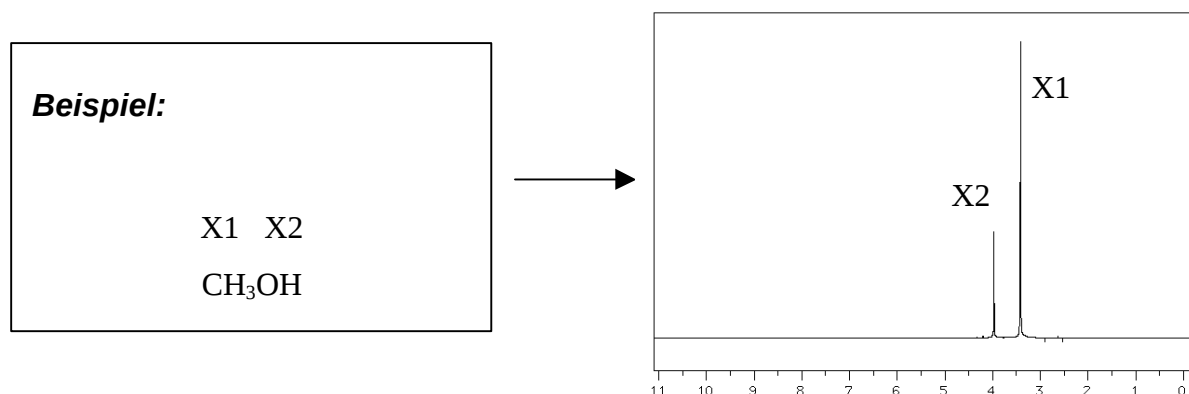
Bestimmen Sie anhand der beiliegenden ^1H -NMR-Spektren die Substanzen **A**, **B**, **C**, **D**, **E** und **F** und zeichnen Sie die Strukturformeln. Ordnen Sie die Gruppen von Wasserstoffatomen in jeder Verbindung den entsprechenden ^1H -NMR-Peaks zu (gemäß dem Beispiel).



Integration 5 : 1 : 2

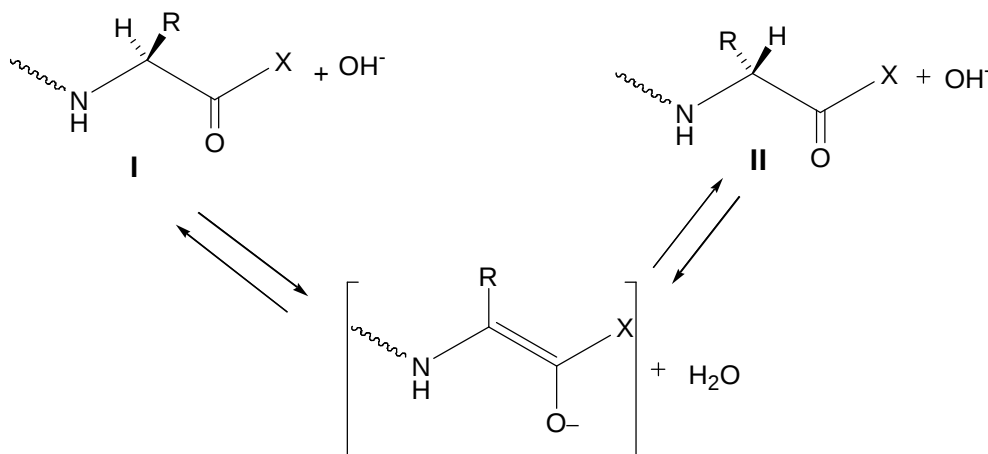


Allgemeiner Hinweis: Die NMR-Spektren wurden in CDCl_3 auf einem 60 MHz Perkin Elmer-Spektrometer aufgenommen. Unter normalen Bedingungen (Luft-, Licht- und Wasserdampfzutritt) können saure Verunreinigungen entstehen, die den schnellen Austausch von gewissen Protonen bewirken.



AUFGABE 33: Peptide

Die Racemisierung von α -Aminosäuren und Peptiden kann gemäß einem α -Enolisierungsmechanismus stattfinden. Sowohl Hitze als auch starke Basen beschleunigen den Prozess erheblich:



Zwischenstufe

1. Die Hydroxyaminosäuren A und B erreichen gemäß dem obigen α -Enolisierungsmechanismus das Gleichgewicht. Zeichnen Sie für die Aminosäurebestandteile des Reaktionsgemisches die Keilstrichformeln I und II (d.h. mit fetten und gestrichelten Bindungen):

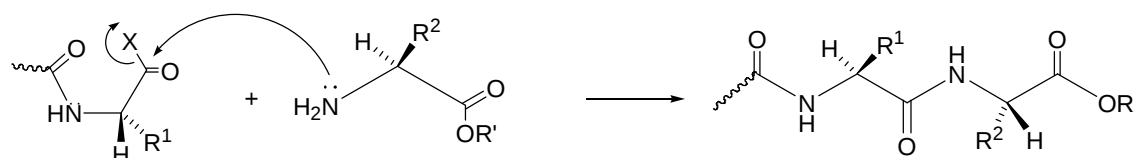
? : Serin ($\text{R} = -\text{CH}_2\text{OH}$)

B: (2S,3R)-Threonin ($\text{R} =$)

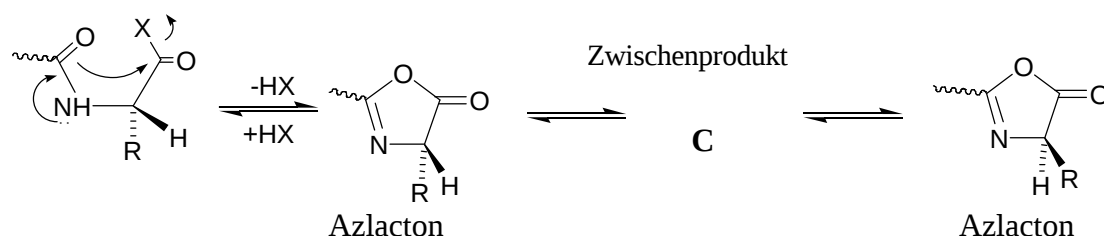
2. Kreuzen Sie das Kästchen an, das die richtige Beziehung zwischen den Strukturen A_I und A_{II} bzw. B_I und B_{II} angibt.

	enantiomer	diastereomer
A _{I, II}	☐	☐
	enantiomer	diastereomer
B _{I, II}	☐	☐

Bei Peptidsynthesen muss die Carboxylgruppe aktiviert werden, um eine neue Peptidbindung eingehen zu können. Hierfür wird sie mit einer guten Abgangsgruppe versehen. (hier im Schema in vereinfachter Weise dargestellt)



In diesem Stadium der Synthese kann ein zweiter Racemisierungsmechanismus auftreten. Da der Carbonylsauerstoff der Amidgruppe fünf Atome von der aktivierten Carboxylgruppe entfernt ist, kann er intramolekular die aktivierte Carboxylgruppe angreifen und ein fünfgliedriges, zyklisches Zwischenprodukt (ein Azlacton) bilden. Dieses besitzt ein schnell austauschendes H-Atom am chiralen Zentrum; es stellt sich ein Gleichgewicht ein: (hier in vereinfachter Weise dargestellt)



3. Zeichnen Sie die Struktur vom Zwischenprodukt **C**, das die beiden Azlactone ineinander überführt und somit die Veränderung am Stereozentrum verursacht.

Azlactone sind sehr reaktive Substanzen, die auch mit der Aminogruppe von Aminosäuren reagieren können. Daher kann die Kopplungsreaktion bis zum Ende ablaufen, wenn auch racemisierte und epimerisierte Produkte entstehen.

4. Erwärmt man *N*-Benzoyl-glycin (C₉H₉NO₃) mit Essigsäureanhydrid auf 40°C, so wird es in eine hoch reaktive Substanz **P**₁ (C₉H₇NO₂) umgewandelt.

A: Schlagen Sie für diese Substanz eine Struktur vor.

B: Die obige Substanz reagiert mit *S*-Alanin-ethylester **P**₂ (die Seitenkette R der Aminosäure Alanin ist Methyl). Zeichnen Sie die Keilstrichformeln für beide Ausgangsstoffe und das Produkt.

Abschnitt D: ANORGANISCHE CHEMIE

AUFGABE 34: Aluminium

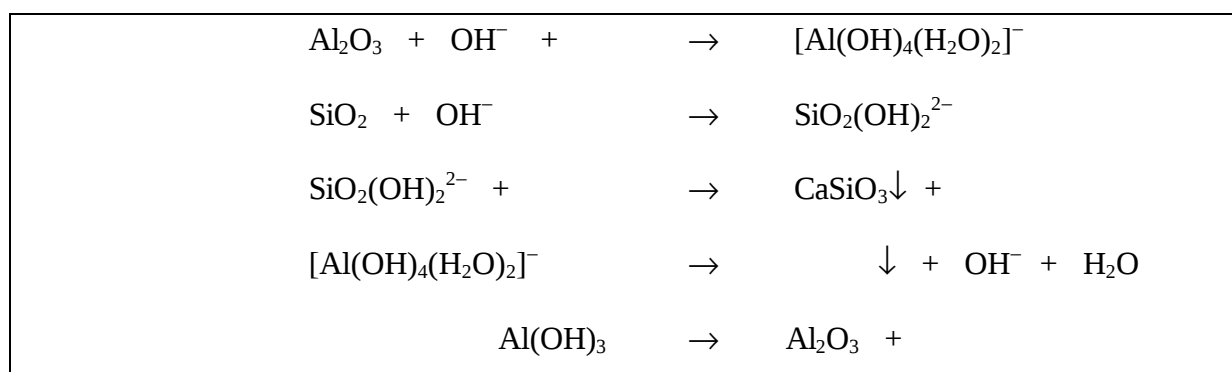
Eine der größten Fabriken in Griechenland, die nahe dem antiken Delphi liegt, produziert Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Aluminium aus dem Mineral Bauxit vom Berg Parnass. Bauxit ist ein Aluminiumoxidhydroxid – $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$, wobei $0 < x < 1$.

Die Produktion von metallischem Al geschieht in einem zweistufigen Verfahren:

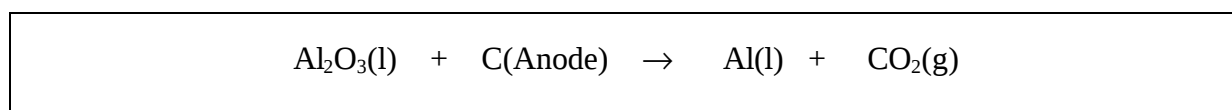
(i) Bayer Prozess: Dabei handelt es sich um die Extraktion, Reinigung und Entwässerung von Bauxit (typische Zusammensetzung des in der Industrie gebrauchten Bauxits ist Al_2O_3 40-60%, H_2O 12-30%, SiO_2 frei und in Verbindungen 1-15%, Fe_2O_3 7-30%, TiO_2 3-4%, F, P_2O_5 , V_2O_5 , etc., 0,05-0,2%).

Dieser Prozess umfasst das Auflösen in wässriger NaOH-Lösung, Abtrennen der unlöslichen Verunreinigungen, teilweises Ausfällen von Aluminiumhydroxid und Erhitzen auf 1200°C .

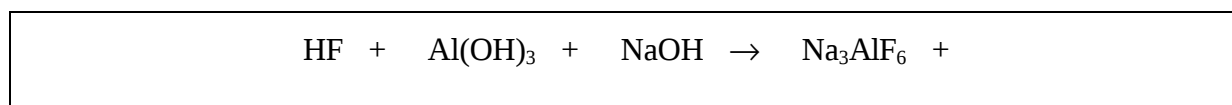
Vervollständigen Sie die folgenden chemischen Gleichungen und stimmen Sie sie ab:



ii) Hérault-Hall Prozess: Dies ist die Elektrolyse von reinem Aluminiumoxid, das in geschmolzenem Kryolith, Na_3AlF_6 , gelöst ist. Typische Elektrolytzusammensetzungen sind Na_3AlF_6 (80-85%), CaF_2 (5-7%), AlF_3 (5-7%), Al_2O_3 (2-8%, im Prozess kontinuierlich zugeführt). Die Elektrolyse wird bei 940°C und einem konstanten Druck von 1 atm in einer mit Kohlenstoff ausgekleideten Stahlzelle (Kathode) mit Kohlenstoffanoden ausgeführt. Stimmen Sie die folgende Hauptreaktion der Elektrolyse ab:



Da Kryolith selten natürlich vorkommt, wird es entsprechend der folgenden Reaktion hergestellt. Vervollständigen Sie die folgende chemische Gleichung und stimmen Sie sie ab:



Während der Elektrolyse finden einige Parallelreaktionen statt, die die Graphitanoden (C) abbauen oder die Ausbeute erniedrigen.

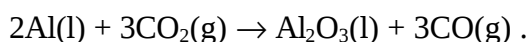
iii) Benutzen Sie die unten gegebenen, temperaturunabhängigen Daten, um die thermodynamischen Größen ΔH , ΔS und ΔG bei 940°C für die Reaktion



zu berechnen.

	Al(s)	Al ₂ O ₃ (s)	C (Graphit)	CO(g)	CO ₂ (g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0	-1676	0	-111	-394	
$S^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	28	51	6	198	214	205
$\Delta_{\text{schmelz}} H (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	11	109				

iv) Berechnen Sie bei der gleichen Temperatur die Größen ΔH und ΔG für die folgende Reaktion:



Benutzen Sie dazu die Daten aus der Tabelle in (iii) und die Entropieänderung der Reaktion $\Delta S = -126 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (Zeigen Sie die Berechnungsschritte)

v) Reines Aluminium ist ein silbrig weißes Metall mit einem kubisch flächenzentrierten Gitter. Aluminium löst sich leicht in heißer konzentrierter Salzsäure und ergibt das Kation $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Ebenso löst es sich bei Zimmertemperatur in starken Basen und ergibt das hydratisierte Tetrahydroxoaluminat-Ion $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq})$. In beiden Fällen wird H_2 frei.

AlF_3 wird durch die Behandlung von Al_2O_3 mit HF -Gas bei 700°C hergestellt. Die anderen Trihalogenide AlX_3 entstehen durch die direkte exotherme Reaktion von Al mit den entsprechenden Halogenen.

Schreiben Sie für diese beschriebenen 4 chemischen Vorgänge abgestimmte Gleichungen:

vi) AlCl_3 ist ein kristalliner Festkörper mit Schichtstruktur und einem 6-fach koordinierten Al(III). Am Schmelzpunkt (192,4°C) ändert sich die Struktur zu einem dimeren Molekül Al_2Cl_6 mit 4-fach koordiniertem Al. Dieses kovalente Dimer dissoziiert in der Gasphase bei hohen Temperaturen zu trigonal-planaren AlCl_3 -Molekülen.

Im molekularen Dimer Al_2Cl_6 werden in der Gasphase für die Al — Cl Abstände zwei verschiedene Werte (206 und 221 pm) gemessen.

Zeichnen Sie die räumliche Struktur des Dimers und schreiben Sie die dazu gehörenden Abstände in die Zeichnung.

vii) Welche Hybridisierung hat das Al-Atom (bzw. die Al-Atome) in Al_2Cl_6 und AlCl_3 ?

AUFGABE 35: Kinetik

Die durch Säure katalysierte Reaktion $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{HI}$ ist 1. Ordnung in Bezug auf die Wasserstoffionen. Bei konstanter Konzentration der Wasserstoffionen wurden die Zeiten gemessen, in der die Iodkonzentration um $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ abnimmt. Dabei wurden unterschiedliche Anfangskonzentrationen der Reaktanten benutzt.

- i) Schreiben Sie Zahlen in die leeren Tabellenfelder. Benutzen Sie dabei die anderen Zahlen in der Tabelle als Information.

$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$	$[\text{I}_2]$	Time
(mol L^{-1})	(mol L^{-1})	(min)
0,25	0,050	7,2
0,50	0,050	3,6
1,00	0,050	1,8
0,50	0,100	3,6
0,25	0,100	...
1,50	...	...
...	...	0,36

- ii) Schreiben Sie das Geschwindigkeitsgesetz für diese Reaktion auf und berechnen Sie die beobachtete Geschwindigkeitskonstante.
- iii) Berechnen Sie die Zeit, die benötigt wird, um 75% von CH_3COCH_3 im Überschuss von I_2 umzusetzen.
- iv) Zeigen Sie graphisch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit v von $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ bzw. von $[\text{I}_2]$. Die jeweils anderen Anfangskonzentrationen werden konstant gehalten.
- v) Erhöht man die Temperatur von 298 K um 10°C , dann verdoppelt sich die Geschwindigkeit. Berechnen Sie die Aktivierungsenergie der Reaktion.

Fundamentale Konstanten

Quantity	Symbol	Value	Unit
Speed of light	c	299 792 458	m s ⁻¹
Permeability of vacuum	μ_0	$4\pi \times 10^{-7} = 12.566\,370\,614\dots \times 10^{-7}$	N A ⁻²
Permittivity of vacuum	ϵ_0	$1/\mu_0 c^2 = 8.854\,187\,817 \times 10^{-12}$	C ² m ⁻² N ⁻¹ or F m ⁻¹
Planck constant	h	$6.626\,068\,76 \times 10^{-34}$	J s
Electron charge	e	$1.602\,176\,462 \times 10^{-19}$	C
Electron mass	m_e	$9.109\,381\,88 \times 10^{-31}$	kg
Proton mass	m_p	$1.672\,621\,58 \times 10^{-27}$	kg
Avogadro constant	N_A	$6.022\,141\,99 \times 10^{23}$	mol ⁻¹
Faraday constant	F	96 485.3415	C mol ⁻¹
Boltzmann constant	k	$1.380\,650\,3 \times 10^{-23}$	J K ⁻¹
Molar gas constant	R	8.314 472	J K ⁻¹ mol ⁻¹
Atomic mass unit	u	$1.660\,538\,73 \times 10^{-27}$	kg

Quelle: *Physics Today* 55 BG6 (2002)

Einheitenumwandlung

Die Einheit 1 M ist die Abkürzung für 1 mol dm⁻³.

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3$$

$$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

Nützliche Formeln:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad E_n = \frac{-Z^2 e^2}{(4\pi\epsilon_0) 2n^2 \alpha}, \quad \alpha = \frac{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 (4\pi\epsilon_0)}{\mu \cdot e^2}$$

$$2 d \sin\theta = n \lambda$$

$$\text{Kinetische Energie} = \frac{1}{2} m v^2$$

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Außerdem stand ein Periodensystem zur Verfügung.

Die Lösungen der theoretischen Klausur

Lösungen Aufgabe 1 bis 21

Aufgabennummer	1	2	3	4	5	6	7a	7b	7c	8	9	10a
Lösung	b	b	e	b	a	c	A	B	D	b	d	α

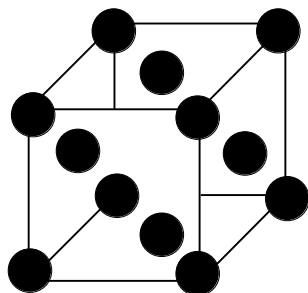
Aufgabennummer	10b	10c	10d	10e	11	12	13	14a	14b	14c	14d	15a
Lösung	n	β	γ	γ	b	c	d	N	Y	Y	N	Y

Aufgabennummer	15b	15c	15d	15e	16a	16b	16c	16d	17a	17b	17c	17d
Lösung	N	Y	N	N	300	600	5000	150	A	B	D	C

Aufgabennummer	17e	18	19	20	21	23a	23b	23c	23d	23e	23f	24
Lösung	C	a	b	d	b	Y	Y	N	N	N	N	d

Lösung Aufgabe 22

a)



b) 4

c)

$$\rho = \frac{4 \cdot M}{V \cdot N_A} \quad a^3 = \frac{4 \cdot M}{\rho \cdot N_A}$$

$$a = \sqrt[3]{\frac{(4 \text{ Atome / Zelle}) \cdot 107,87 \text{ g/mol}}{10,5 \text{ g/cm}^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ Atome/mol}}}$$

$$a = 409 \text{ pm}$$

(das Atom auf der hinteren Fläche ist verdeckt)

Lösung Aufgabe 25

a)

$$E_\mu = E_e + E_{v,v}$$

$$m_\mu \cdot c^2 = m_e \cdot c^2 + T_e + E$$

$$m_\mu = m_e + (T_e + E_{v,v}) \cdot c^{-2}$$

$$m_\mu = 9,109382 \cdot 10^{-31} \text{ kg} + (1,4846 \cdot 10^{-11} \text{ J} + 2,000 \cdot 10^{-12} \text{ J}) \cdot (2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m/s}^{-1})^{-2}$$

$$m_\mu = 1,8835 \cdot 10^{-28} \text{ kg}$$

$$b) \quad E_a = - \frac{Z^2 e^2}{(4\pi\epsilon_0) \cdot 2n^2 \alpha} \quad \text{mit } \alpha = \frac{h^2 \cdot 4\pi\epsilon_0}{(2\pi)^2 \cdot \mu e^2} \quad E_a = - \frac{2\pi^2 \cdot Z^2 e^4 \mu}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2 n^2}$$

$$\Delta E = E_4 - E_2 = - \frac{2\pi^2 \cdot Z^2 e^4 \mu}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2} \cdot \left(\frac{1}{16} - \frac{1}{4} \right)$$

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad \mu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \cdot \frac{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2}{2\pi^2 \cdot Z^2 e^4} \cdot \frac{3}{16}$$

$$\mu = \frac{(6,626069 \cdot 10^{-34} \text{ Js})^3 \cdot 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1} \cdot 128 \cdot (8,8541878 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-2} \text{ N}^{-1})^2}{2,615 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot 3 \cdot 1^2 \cdot (1,602176 \cdot 10^{-19} \text{ C})^4}$$

$$\mu = 1,693 \cdot 10^{-28} \text{ kg} \quad \mu = (m_p^{-1} + m_\mu^{-1})^{-1} \quad m_\mu = (\mu^{-1} - m_p^{-1})^{-1}$$

$$m_\mu = [(1,693 \cdot 10^{-28} \text{ kg})^{-1} - (1,672622 \cdot 10^{-27} \text{ kg})^{-1}]^{-1} \quad m_\mu = 1,8837 \cdot 10^{-28} \text{ kg}$$

Lösung Aufgabe 26

a) $\Delta \nu = 115 \text{ GHz}$

b) $B = \frac{1}{2} \cdot h \cdot \Delta \nu \quad B = \frac{1}{2} \cdot 115 \text{ GHz} \cdot 6,626069 \cdot 10^{-34} \text{ Js}^{-1} \quad B = 3,81 \cdot 10^{-23} \text{ J}$

c) $B = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot \mu \cdot R^2} \quad R = \frac{h}{2\pi \cdot \sqrt{2\mu \cdot B}}$

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{1}{N_A} \quad \mu = \frac{12 \text{ g/mol} \cdot 16 \text{ g/mol} \cdot 10^{-3} \text{ kg/g}}{28 \text{ g/mol} \cdot 6,022142 \cdot 10^{23} \text{ Moleküle/mol}}$$

$$\mu = 1,1386 \cdot 10^{-26} \text{ kg/Molekül}$$

$$R = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{2\pi \cdot \sqrt{2 \cdot 1,1386 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \cdot 3,81 \cdot 10^{-23} \text{ J}}} \quad R = 1,127 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Lösung Aufgabe 27

1) H_2 : 0,75 Å H_2^+ : 1,05 Å 2) H_2 : 440 bis 450 kJ/mol H_2^+ : 270 kJ/mol

3) $\text{IE}(\text{H}_2) = 1500 \text{ kJ/mol}$ 4) $\text{IE}(\text{H}) = 1310 \text{ kJ/mol}$

5) $\frac{1}{2} m_e v^2 = h \cdot \nu - \text{IE}(\text{H}_2) \quad v = \sqrt{\frac{2 \cdot (h \cdot \nu - \text{IE}(\text{H}_2))}{m_e}}$

$$h \cdot \nu = 2,5818 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$\text{IE}(\text{H}_2) = (1500 \text{ kJ/mol}) / 6,022 \cdot 10^{23} / \text{mol}$$

$$\text{IE}(\text{H}_2) = 2,4909 \cdot 10^{-21} \text{ kJ}$$

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot (2,5818 \cdot 10^{-18} - 2,4909 \cdot 10^{-18}) \text{ J}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}}} \quad v = 447 \text{ km/s}$$

Lösung Aufgabe 28

- 1) Y 2) N

3) %NaCl = $(150/1150) \cdot 100\% = 13\%$ abgelesen $T_{\text{fr}} = -9\text{ °C}$

- 4) Y

Begründung: 150g NaCl sind 2,566 mol, die 5,13 mol Teilchen liefern,
 150g MgCl₂ sind 1,575 mol, die 4,73 mol Teilchen liefern.

Mehr Teilchen in der gleichen Lösung führen zu größerer Gefrierpunktserniedrigung.

Lösung Aufgabe 29

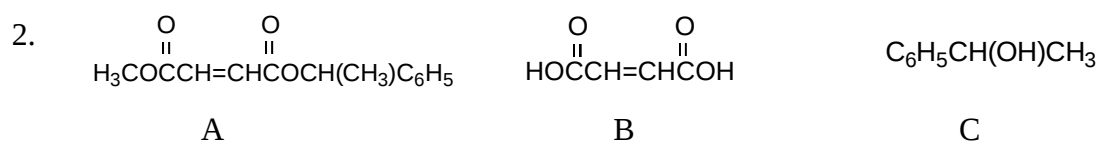
- a) $q = P \cdot t$ $q = 500 \text{ W} \cdot 20 \text{ min} \cdot 60 \text{ s/min}$ $q = 6 \cdot 10^5 \text{ J}$
 b) (ii) c) (i) d) (i) e) N

Lösung Aufgabe 30

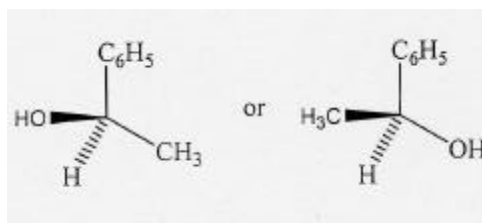
$$\begin{aligned} dm &= 0,01 \text{ g} & f &= \frac{1}{2} u \cdot dm/dt & dm/dt &= 0,14/4 \text{ min} \\ f &= dm \cdot g & f &= u/2 \cdot dm/dt \\ u &= \frac{2 \cdot \delta m \cdot g}{dm/dt} & u &= \frac{2 \cdot 0,01 \text{ g} \cdot 9,8 \text{ ms}^{-1}}{0,14 \text{ g} / 240 \text{ s}} & u &= 336 \text{ ms}^{-1} \end{aligned}$$

Lösung Aufgabe 31

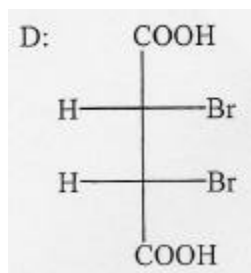
1. Zur Veresterung werden 24 mmol NaOH (1 M) gebraucht, das sind 24 mmol. Diese können 12 mmol des Diesters A (2,81 g) verseifen $M(A) = 2,81 \text{ g} / 0,012 \text{ mol} \approx 234 \text{ g/mol}$.
 Aus den anderen gegebenen Daten kann gefolgert werden, dass A mindestens eine C=C Doppelbindung enthält sowie die zwei Estergruppen COOCH₃ und COOCH(CH₃)C₆H₅.
 Zusammen ergibt das C₁₃H₁₂O₄ mit M = 232.



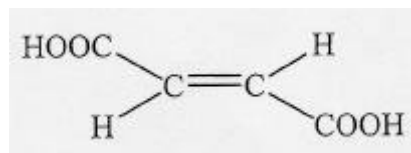
3. Mögliche Stereoformeln für C:



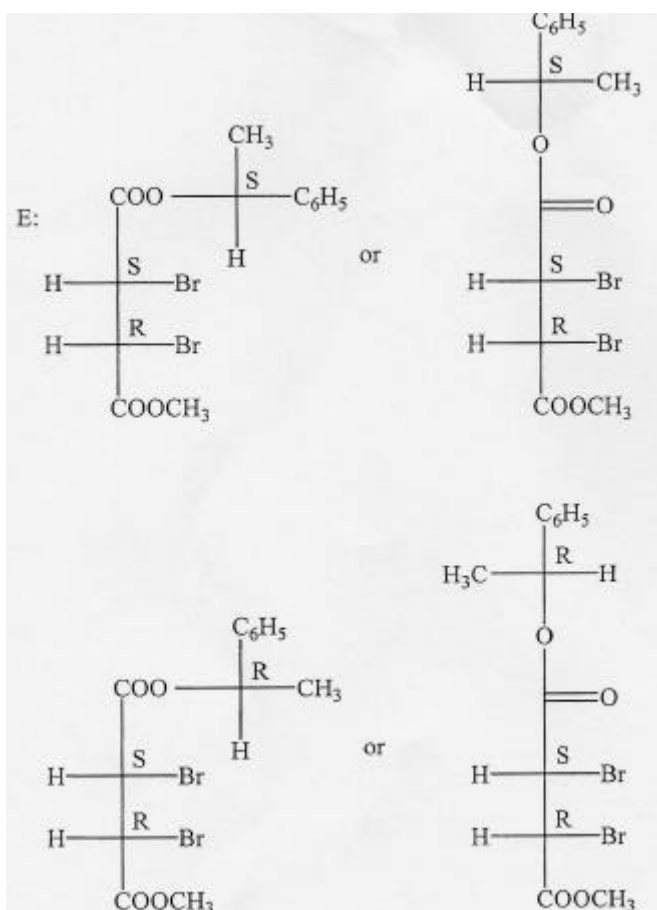
4.



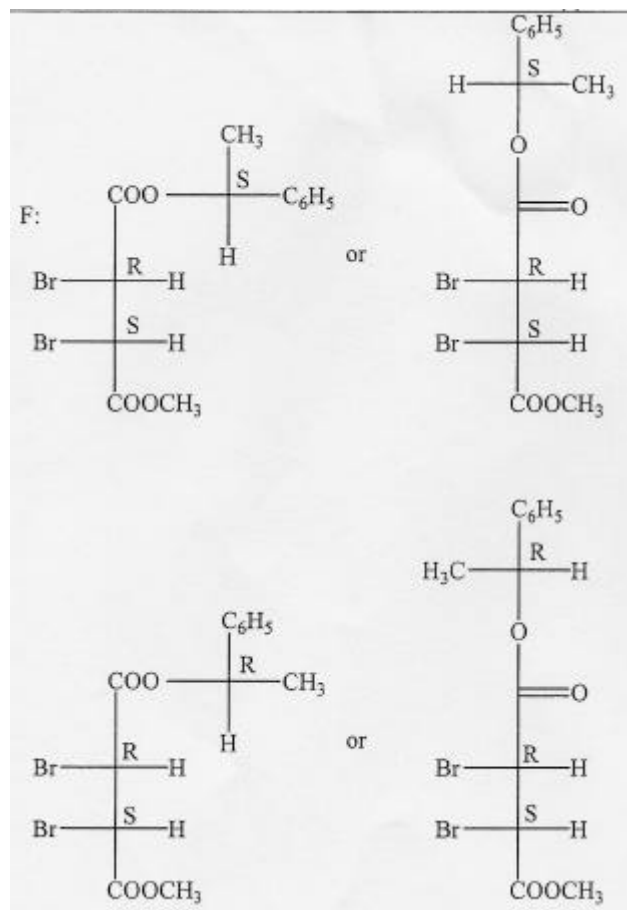
5.



6. Mögliche Formeln für E:

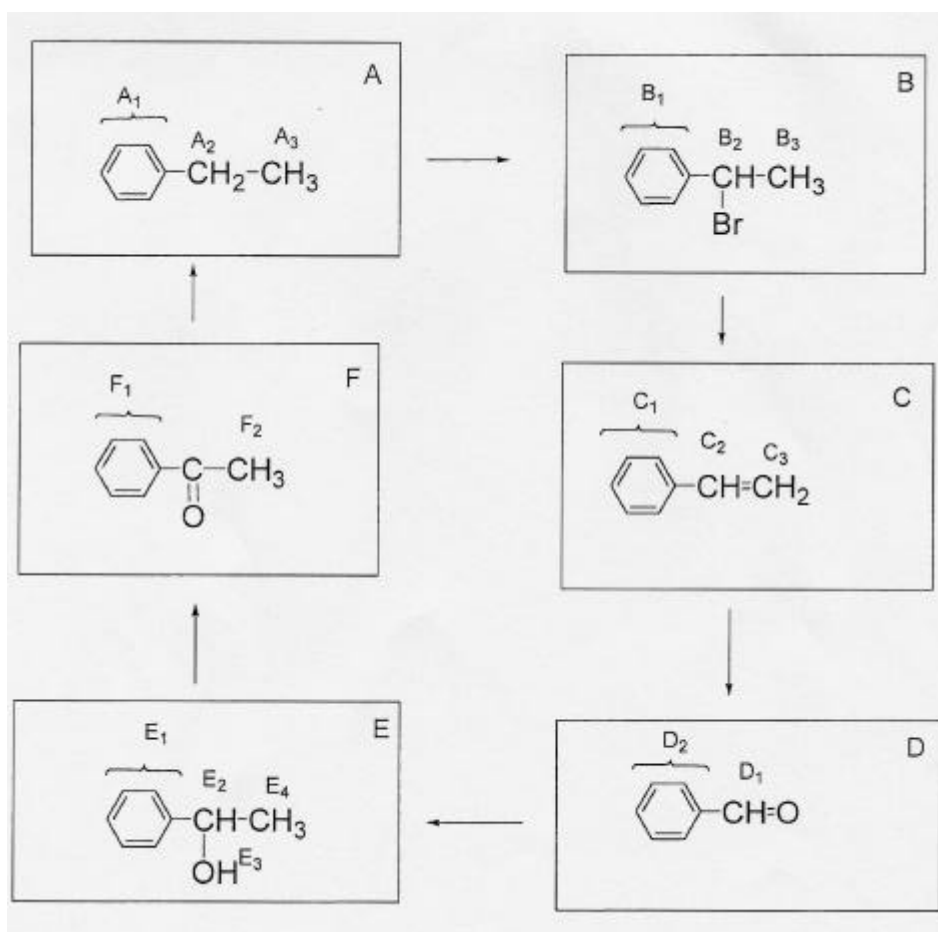


Mögliche Formeln für F:



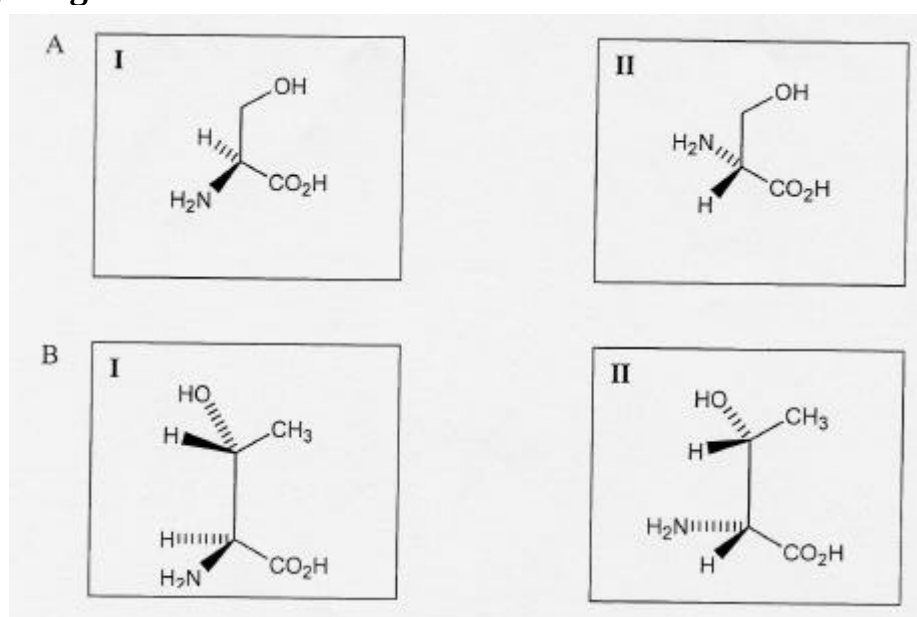
7. (a)

Lösung Aufgabe 32



Lösung Aufgabe 33

1.

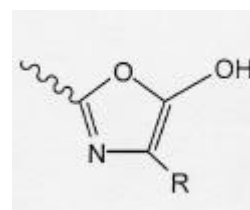


2. A_{I,II} enantiomer

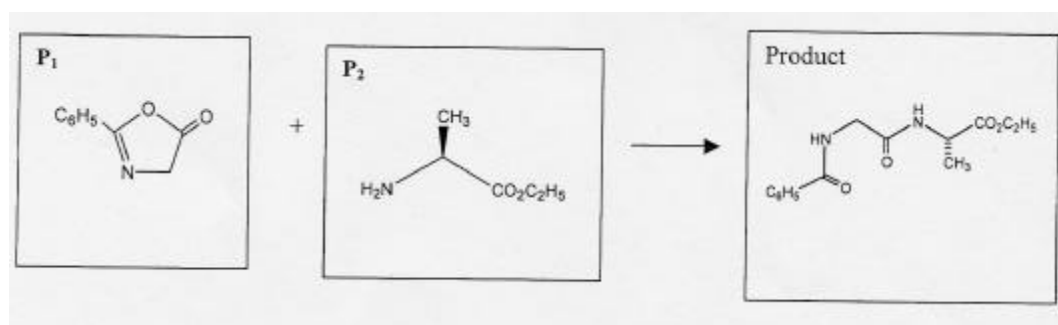
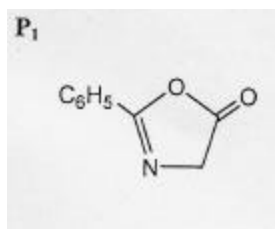
3. Zwischenprodukt C:

B_{I,II}

diastereomer



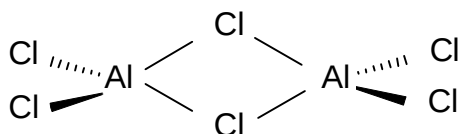
4.



Lösung Aufgabe 34

- (i) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^- + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$
 $\text{SiO}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$
 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaSiO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
 $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$
 $2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- (ii) $2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l}) + 3\text{C}(\text{Anode}) \rightarrow 4\text{Al}(\text{l}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$
 $6\text{HF} + \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{AlF}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$
- (iii) $\Delta S = (2 \cdot 198 - 214 - 6) \text{ JK}^{-1} = 176 \text{ JK}^{-1}$
 $\Delta H = (2 \cdot (-111) - (-394) - 0) \text{ kJ} = 172 \text{ kJ}$
 $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = (172 - (940 + 273) \cdot 176 \cdot 10^{-3}) \text{ kJ} = -41,5 \text{ kJ}$
- (iv) $\Delta H = \Delta H(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) + \Delta H_{\text{schmelz}}(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3\Delta H(\text{CO})$
 $\quad \quad \quad - 2\Delta H(\text{Al}(\text{s})) - 2\Delta H_{\text{schmelz}}(\text{Al}(\text{s})) - 3\Delta H(\text{CO}_2)$
 $\Delta H = -740 \text{ kJ}$
 $\Delta G = (-740 - 1213 \cdot (-126 \cdot 10^{-3})) \text{ kJ} = -587 \text{ kJ}$
- (v) $2\text{Al} + 6\text{H}^+ + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{H}_2$
 $2\text{Al} + 2\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+} + 3\text{H}_2$
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} \rightarrow 2\text{AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
 $2\text{Al} + 3\text{X}_2 \rightarrow 2\text{AlX}_3$

(vi)



(vii) AlCl_3 : sp^3

Al_2Cl_6 : sp^3

Lösung Aufgabe 35

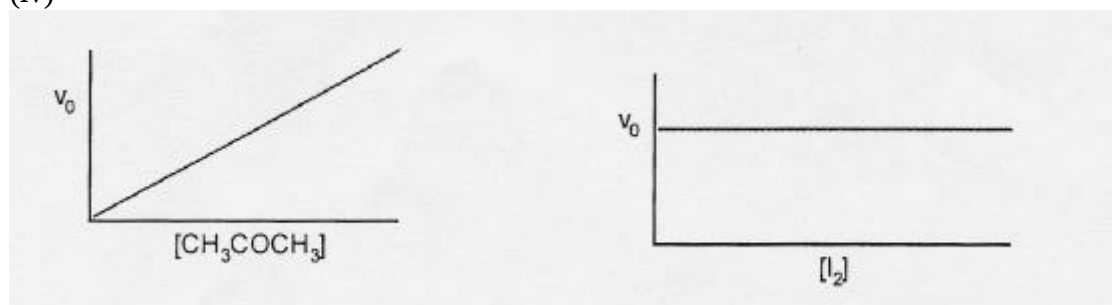
(i)

$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ (mol L ⁻¹)	$[\text{I}_2]$ (mol L ⁻¹)	Time (min)
0,25	0,050	7,2
0,50	0,050	3,6
1,00	0,050	1,8
0,50	0,100	3,6
0,25	0,100	...7,2
1,50	...beliebig	...1,2
...5,0	...beliebig	0,36

(ii) $v = k \cdot c(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$ $k = 9,26 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} = 5,56 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

(iii) $t = 2 \cdot t_{1/2} = 2 \cdot \ln 2 / k = 2 \cdot 0,693 / 9,26 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} = 14970 \text{ s} = 249,5 \text{ min} = 4,16 \text{ h}$

(iv)



(v) $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ $\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{A e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{A e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad E_a = -R \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)^{-1} \cdot \ln \frac{v_2}{v_1}$$

$$E_a = -8,314 \cdot \left(\frac{1}{308} - \frac{1}{298} \right)^{-1} \cdot \ln \frac{2}{1} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad E_a = 52,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die deutsche Mannschaft

Die deutsche Mannschaft wurde aus den unten aufgeführten Teilnehmern der 4. Runde in Kiel ausgewählt:

Peter Bärnreuther	Gymnasium Ottobrunn	Bayern
Michelle Fernandez Bieber	Gymnasium Kronshagen	Schleswig-Holstein
Frank Biedermann	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle	Sachsen-Anhalt
Henry Bittig	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus	Brandenburg
Martin Brehm	Goetheschule Ilmenau	Thüringen
Martin Dietterle	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus	Brandenburg
Michael Hell	Leibniz Gymnasium, Altdorf	Bayern
Judith Hierold	Carl-Friedrich-Gauß-Gymnasium, Frankfurt/O.	Brandenburg
Alexander Kuhn	Andreae-Gymnasium, Herrenberg	Baden-Württemberg
Vladislav Kulikov	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Hürth	Nordrhein-Westf.
Andreas Leonhardt	Leibniz Gymnasium, Altdorf	Bayern
Jens Petersen	Alexander-von-Humboldt-Gymnasium, Berlin	Berlin
Sebastian Stämmler	Altes Kurfürstliches Gymnasium, Bensheim	Hessen
Richard Wendler	Erasmus Reinhold Gymnasium, Saalfeld	Thüringen
Simon Wilhelmi	Gymnasium Sulingen, Sulingen	Niedersachsen
Lukas Wirz	Gymnasium am Wirbeltor, Düren	Nordrhein-Westf.

An der **35. Internationalen Chemie-Olympiade 2003 Athen** nahmen 59 Länder mit insgesamt 232 Schülerinnen und Schülern teil.

In einer Wertung, bei der nach der Summe der erreichten Einzelplätze einer Mannschaft eine Rangfolge aufgestellt wird, liegt die deutsche Mannschaft auf Rang 9 von 59 Mannschaften.

Henry Bittig	(90% Rang 18)	Goldmedaille
Martin Dietterle	(74% Rang 113)	Bronzemedaille
Vladislav Kulikov	(83% Rang 61)	Silbermedaille
Richard Wendler	(89% Rang 22)	Goldmedaille

Betreuer: Dr. Wolfgang Bündler, StD Wolfgang Hampe,
Wissenschaftlicher Beobachter: Jörg Wagler

Zur Geschichte der Internationalen Chemie-Olympiaden (IChO)

Die Idee der Chemieolympiaden entstand 1968 bei der tschechoslowakischen nationalen Olympiade, bei der Beobachter aus Polen und Ungarn anwesend waren. Diese drei Länder nahmen an der ersten IChO 1968 in Prag teil. Die Teilnehmer der folgenden Jahre sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Teilnehmer der Internationalen Chemie-Olympiaden

(+ = Ausrichter, + = Teilnehmer, o = Beobachter)

Land , Jahr ®	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03			
Ägypten																																	o	o	+	+		
Argentinien																												+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Aserbeidschan																																o	o	+	+	+	+	
Australien																																	+	+	+	+	+	
Belgien																																	+	+	+	+	+	
Brasilien																																	o	o	+	+	+	+
Bulgarien																																		+	+	+	+	+
China																																		+	+	+	+	+
Dänemark																																						+
DDR																																						o
BR Deutschland																																						o
Elfenbeinküste																																						
Estland																																						
Finnland																																						
Frankreich																																						
Griechenland																																						
Großbritannien																																						
Holland																																						
Indien																																						
Indonesien																																						
Iran																																						
Irland																																						
Island																																						
Italien																																						
Japan																																						
Jugoslawien																																						
Kanada																																						
Kasachstan																																						
- Jahr ®	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03			
Land	8	9	0	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3			

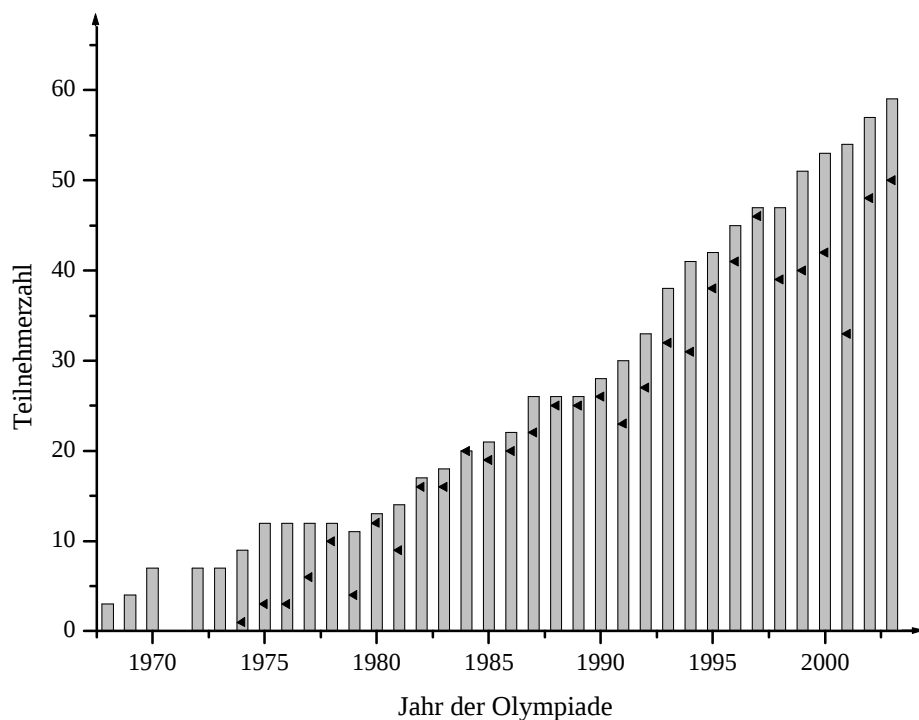
Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Land , Jahr ®	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03			
Kenia																														o				o				
Kirgistan																														o	o	+		+	+	+	+	
Korea																										+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Kroatien																															o	o	+	+	+	+	+	
Kuba																	+	o	+	+	+	+	+	+			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Kuwait																o	o		+	+	+	+	+	+			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Lettland																									+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Litauen																									+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Mexiko																									+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Mongolei																																		o				
Neuseeland																									+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Nigeria																																						
Norwegen														o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Österreich																									+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Peru																																			o	o		
Philippinen																																o						
Polen	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Portugal																																			o	o	+	
Rumänien				+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
GUS/Russ.Föd.																									+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Schweden																									+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Schweiz																																				+	+	
Singapur																																				+	+	
Slovak. Rep.																										+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Slovenien																									+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Sowjetunion				+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+													
Spanien																																			+	+	+	
Tadschikistan																																				o	o	
Taiwan																										+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Thailand																										o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Tschech. Rep.																											+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Tschechoslow.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+													
Türkei																												o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Turkmenistan																																			o	o	+	
Ukraine																																				+	+	
Ungarn	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
- Jahr ®	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03			
Land	8	9	0	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3			

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Land , Jahr ®	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03		
Uruguay																														o	o	+	+	+	+	+	
USA													o		o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Venezuela														o		o										+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Vietnam																														+	+	+	+	+	+	+	
Weißrussland																														+	+	+	+	+	+	+	
Zypern																								o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
- Jahr ®	68	69	70	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03		
Land	8	9	0	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3		
Anzahl	3	4	7	7	7	9	12	11	11	11	11	11	11	11	12	22	22	22	22	22	22	23	33	33	34	44	44	44	44	45	51	53	54	55	55		

Anzahl der teilnehmenden Mannschaften an der IChO



◀ : Platz der deutschen Mannschaft, ganz oben: Platz 1 / ganz unten: letzter Platz

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	RO	H	DDR	CS	PL	SU	A	BG	S	RO	D	CS	NL	H	FIN
1.	SU	SU	DDR	CS	SU	PL	PL	H	CS	RO	D	SU	NL	SU	RC
.	RO	H	SU	SU	PL	SU	D	CS	D	SU	CS	CS	PL	RC	D
.	CS	PL	H	H	D	RO	DDR	PL	PL	D	SU	D	D	RO	USA
.	H	BG	PL	PL	DDR	CS	H	BG	NL	CS	H	A	SU	CS	PL
5.	PL	RO	A	S	CS	A	A	A	A	H	A	NL	A	D	GB
.	DDR	DDR	RO	A	H	S	RO	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	RO	D	CS	RO	BG	DDR	USA	PL	BG	PL	RO
.	S	A	S	RO	S	BG	S	SU	DDR	PL	RO	USA	F	H	H
10	D*	D	D	BG	BG	FIN	FIN	NL	S	NL	DK	F	RO	DDR	SU
.		YU	YU	YU	TR	DDR	NL	FIN	F	BG	S	GB	CS	NL	I
.		B	B	B	FIN		I	S	FIN	GB	NL	RO	GB	USA	NL
.							B	F	N	N	FIN	BG	S	BG	BG
.								I	RO	DK	F	N	DDR	A	CS
15		* Teilnahme außer Konkurrenz								DK	FIN	BG	S	CDN	AUS
.									YU	S	N	FIN	N	FIN	SGP
.									I	I	I	YU	DK	N	F
.										YU	GR	B	B	DK	A
.											YU	GR	FIN	I	FIN
20											B	DK	GR	GR	CDN
.												C	KWT	C	DK
.													YU	B	C
.														YU	S
.														CDN	B
25														CH	CH
.														KWT	KWT

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 119)

Austragung in	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
	DDR	F	PL	USA	I	N	RC	RUS	CDN	AUS	T	Dk
1.	DDR	RC	RC	RC	RC	RC	RC	IR	H	SGP	USA	RC
.	D	PL	RO	H	TW	GB	IR	RC	D	USA	ROK	RUS
.	RC	D	H	PL	USA	USA	RO	RUS	TR	ROK	RC	USA
.	BG	USA	PL	USA	I	A	A	A	TW	RC	IR	H
5.	SU	CS	NL	A	GUS	SGP	D	D	IR	H	RO	TW
.	H	RO	USA	GUS	H	ROK	GB	USA	RUS	RA	H	A
.	PL	F	I	D	D	TW	SK	UA	ROK	RUS	TW	SK
.	RO	A	D	RO	CDN	CZ	TW	CZ	RC	AUS	UA	BLR
.	CS	DDR	N	F	SGP	GUS	I	H	SGP	D	PL	VN
10	I	H	GB	I	CZ	IR	CZ	RO	PL	GB	AUS	TR
.	NL	GB	CS	SGP	A	D	RUS	GB	USA	PL	VN	SGP
.	GB	I	SU	CS	RO	H	H	TW	UA	A	D	D
.	A	AUS	A	AUS	P	RO	AUS	BLR	AUS	RO	RA	ROK
.	USA	SGP	AUS	NL	NZ	DK	SGP	SGP	CDN	TW	BLR	IR
15	S	NL	DK	DK	ROK	I	F	RA	RO	SK	T	CZ
.	F	N	SGP	ROK	LV	T	TR	TR	A	NL	F	FIN
.	N	DK	CDN	GB	IR	NZ	PL	F	T	IR	TR	T
.	AUS	T	BG	CH	DK	UA	USA	I	EST	UA	SGP	MEX
.	CDN	FIN	F	T	AUS	AUS	DK	AUS	CZ	VN	IND	GB
20	DK	CDN	S	LV	NL	F	RA	ROK	VN	LT	GB	AUS
.	FIN	BG	T	NZ	LT	PL	ROK	EST	F	TR	RUS	IND
.	B	C	CH	S	SK	NL	UA	CDN	S	BLR	MEX	CDN
.	C	S	LV	LT	F	SK	LT	T	BLR	F	A	RA
.	GR	CH	LT	N	C	CDN	T	VN	NZ	I	IRL	UA
25	CH	B	FIN	CDN	GB	LT	NL	SK	LV	T	NZ	PL
.	KWT	GR	C	SLO	T	S	CH	CH	RA	FIN	I	NZ
.		KWT	GR	BG	BG	N	BG	NL	SLO	CZ	CDN	BG
.		CY	B	TW	B	BG	S	NZ	GB	CDN	LT	F
.			CY	B	S	FIN	NZ	DK	SK	S	NL	DK
30			SLO	FIN	FIN	EST	EST	PL	LT	BG	SK	NL
.				GR	SLO	LV	CDN	SLO	I	N	BG	B
.				CY	GR	CH	MEX	MEX	DK	MEX	KZ	RO
.				MEX	MEX	MEX	N	LV	NL	CH	DK	KZ
.					N	SLO	SLO	N	IRL	SLO	CH	LT
35					CH	B	LV	CY	N	EST	CZ	CH
.					YVA	CY	CY	BG	MEX	CY	FIN	SLO
.					CY	GR	B	S	CH	LV	B	EST
.					KWT	TR	GR	LT	CY	DK	S	S
.						YVA	FIN	E	E	NZ	CY	YVA
40						C	YVA	B	FIN	GR	EST	CY
.						KWT	KWT	GR	BG	KZ	LV	HR
.							C	FIN	YVA	E	SLO	I
.								YVA	GR	IRL	YVA	RI
.								C	B	B	BR	N
45								KWT	RI	KS	E	AZ
.									KWT	YVA	N	IRL
.									C	RI	RI	E
.											GR	LV
.											ROU	GR

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

50

C BR

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 119)

Austragung in	2001 IND	2002 NL	2003 GR	2004 D	2005 TW	2006 ROK	2007	2008	2009	2010	2011	2012
1.	RC	RC	RC									
.	ROK	T	IR									
.	USA	TW	ROK									
.	RUS	ROK	T									
5.	IR	A	BLR									
.	TR	UA	RUS									
.	IND	USA	IND									
.	AUS	PL	SGP									
.	TW	IND	D									
10	T	D	TW									
.	SGP	IR	UA									
.	PL	H	PL									
.	RO	RUS	CDN									
.	F	CDN	CZ									
15	SK	TR	RO									
.	H	AUS	KZ									
.	VN	GB	VN									
.	CZ	SGP	EST									
.	RA	E	GB									
20	BLR	SK	AUS									
.	C	BLR	H									
.	D	VN	SK									
.	GB	FIN	USA									
.	UA	F	YVA									
25	A	LT	IND									
.	MEX	CZ	F									
.	DK	KZ	A									
.	CDN	LV	I									
.	EST	NL	TR									
30	RI	RO	AZ									
.	HR	RA	MEX									
.	I	EST	LT									
.	N	HR	NL									
.	BG	BG	FIN									
35	CY	NZ	HR									
.	KZ	I	J									
.	B	DK	DK									
.	LT	SLO	RA									
.	NZ	N	GR									
40	CH	YVA	LT									
.	E	MEX	E									
.	FIN	BR	TM									
.	SLO	S	BR									
.	NL	RI	BG									
45	LV	TM	CH									
.	BR	B	NZ									
.	S	IRL	CI									

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

.	YVA	CH	IRL
.	IRL	C	CY
50	GR	CY	KS

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 119)

Liste der Abkürzungen

A	Österreich	KZ	Kasachstan
AUS	Australien	LV	Lettland
AZ	Aserbeidschan	LT	Litauen
B	Belgien	MEX	Mexiko
BG	Bulgarien	MGL	Mongolei
BLR	Weißrußland	N	Norwegen
BR	Brasilien	NL	Niederlande
C	Kuba	NZ	Neuseeland
CDN	Kanada	P	Portugal
CH	Schweiz	PE	Peru
CI	Island	PL	Polen
CS	Tschechoslowakei	RA	Argentinien
CY	Zypern	RI	Indonesien
CZ	Tschechische Republik	RC	China
D	Bundesrepublik Deutschland	RO	Rumänien
DDR	Deutsche Demokratische Republik	ROK	Südkorea
DK	Dänemark	ROU	Uruguay
E	Spanien	RUS	Russische Föderation
EAK	Kenia	S	Schweden
EST	Estland	SGP	Singapur
ET	Ägypten	SK	Slowakische Republik
F	Frankreich	SLO	Slowenien
FIN	Finnland	SU	Sowjetunion
GB	Großbritannien	T	Thailand
GR	Griechenland	TJ	Tadschikistan
GUS	Gemeinschaft Unabh. Staaten	TM	Turkmenistan
H	Ungarn	TR	Türkei
HR	Kroatien	TW	Taipeh
I	Italien	UA	Ukraine
IND	Indien	USA	Vereinigte Staaten von Amerika
IR	Iran	VN	Vietnam
IRL	Irland	WAN	Nigeria
J	Japan	YU	Jugoslawien
KS	Kirgistan	YVA	Venezuela
KWT	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., Benzheim Georg-Büchner-Schule, Darmstadt
1984	Andreas Poredda Roland Püschel Jürgen Schleucher Patrick Weiß	(Silber, Platz 14) (Silber, Platz 22) (Gold, Platz 1) (Gold, Platz 3)	Goerdeler-Gymnasium, Delbrück-Boke Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Karl-Rehbein-Schule, Hanau Illtalgymnasium, Wustweiler
1985	Bernd Eggen Jürgen Schleucher Thomas Müller Alexander Veit	(Gold, Platz 3) (Gold, Platz 10) (Bronze, Platz 42) (Silber, Platz 17)	Gymnasium am Hoptbühl, Villingen Karl-Rehbein-Schule, Hanau Gymnasium am Wall, Kirchlinteln Hohenstaufengym., Rechberghausen
1986	Matthias Brommer Jens Christophers Thomas Fuhrmann Alexander Veit	(Gold, Platz 10) (Silber, Platz 12) (Bronze, Platz 30) (Silber, Platz 21)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel Käthe-Kollwitz-Schule, Wilhelmshaven Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Hohenstaufengym., Rechberghausen
1987	Thomas Fuhrmann Lars Riedel Carsten Schmuck Jörg Wöhl	(Bronze, Platz 52) (Silber, Platz 35) (Silber, Platz 14) (Gold, Platz 1)	Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg Städt. Gymnasium, Borghorst Städt. Gymnasium, Heißen Markgrafengymnasium, Karlsruhe
1988	Jens Decker Kai Exner Jan-Dierk Grundwaldt Roland Sander	(Gold, Platz 6) (Silber, Platz 20) (Silber, Platz 18) (Silber, Platz 29)	Walther-Rathenau-Gymnasium, Röthlein Scheffel-Gymnasium, Baden-Baden Käthe-Kollwitz-Schule, Kiel Karl-Rehbein-Schule, Hanau
1989	Rolf Auhl Jens Piontkowski Arno Steinig Alexander Zapf	(Gold, Platz 7) (Gold, Platz 3) (Gold, Platz 10) (Bronze, Platz 40)	Jugenddorf-Christopherusschule Braunschweig Albert-Einstein-Gymnasium, Kaarst Ernst-Moritz-Arndt-Gym., Herzberg Finsterwalder Gymnasium, Rosenheim

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

1990	Andreas Leineweber Rainer Riedel Frank Sobott Frank Steffen	(Gold, Platz 12) (Bronze, Platz 58) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 3)	Städt. Gymnasium, Haltern 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 Donaueschingen
1992	Arneth Borros Till Opatz Christian Schröppel Bernd Straub	(Silber, Platz 22) (Bronze, Platz 56) (Bronze, Platz 58) (Silber, Platz 26)	Humboldt-Schule, Bad Homburg Humboldt-Schule, Oberursel Clavius-Gymnasium, Bamberg C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1993	Jens Graeber Richard Ohnsorge Greta Patzke Bernd Straub	(Gold, Platz 1) (Bronze, Platz 94) (Gold, Platz 13) (Silber, Platz 36)	Lichtenberg-Gymnasium, Cuxhaven Werner-Heisenberg-Gym., Gönheim Domgymnasium, Verden C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1994	Thomas Fischbacher Hendrik Heinz (Silber, Karin Kühnel Karsten Roeseler	(Platz 105) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 15) (Silber, Platz 48)	Chiemgau-Gymnasium, Waging Kepler-Gymnasium, Chemnitz Werner-Heisenberg-Gym., Leipzig Kreisgymnasium Bargteheide
1995	Thomas Bark Moritz Bergmann Thoralf Krahl Ulf Peters	(Gold, Platz 18) (Silber, Platz 46) (Silber, Platz 38) (Silber, Platz 49)	Hans-Thoma-Gymnasium, Lörrach Gymnasium Christianeum, Hamburg Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
1996	Christoph Germann Erich Goll Alexej Michailowskij Jörg Wagler	(Gold, Platz 17) (Bronze, Platz 65) (Gold, Platz 21) (Silber, Platz 38)	Karls gymnasium, Stuttgart Albert-Einstein-Gym., Böblingen Kepler-Gymnasium, Freiburg Landkreisgymnasium Annaberg-Buchholz
1997	Christoph Jacob Alexej Michailowskij Felix Plamper Dmitrij Rappoport	(Bronze, Platz 90) (Gold, Platz 4) (Gold, Platz 11) (Gold, Platz 18)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel Kepler-Gymnasium, Freiburg Kepler-Gymnasium, Weiden Schelztor-Gymnasium, Esslingen
1998	Torsten Brand Lutz Dittrich Mark Sevecka Hans Jakob Wörner	(Gold, Platz 16) (Bronze, Platz 64) (Gold, Platz 20) (Bronze, Platz 66)	Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig C.-F.-Gauß-Gymnasium, Frankfurt/Oder Hans-Leinberger-Gymnasium, Landshut Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg
1999	Katharina Cziupka Michael Müller Hans Jakob Wörner Matthias Zimmer	(Bronze, Platz 96) (Silber, Platz 60) (Gold, Platz 10) (Silber, Platz 53)	Gymnasium Athenaeum, Stade 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
2002	Simon Klüpfel (Silber, Platz 37)	Gymnasium Ernestinum, Coburg
	Peter Ledochowitsch (Silber, Platz 73)	Johann-Heinrich-Voss-Schule, Eutin
	Lars Plate (Silber, Platz 60)	Gymnasium Sulingen, Sulingen
	Alexander Rodenberg (Gold, Platz 27)	Winfriedschule, Fulda
2003	Henry Bittig (Gold; Platz 18)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
	Richard Wendler (Gold; Platz 22)	Erasmus Reinhold Gymnasium, Saalfeld
	Vladislav Kulikov (Silber, Platz 61)	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Hürth
	Martin Dietterle (Bronze, Platz 113)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus