



**Aufgaben und Lösungen
des Auswahlverfahrens
und
der Olympiade**

Band 10

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 2004 in Kiel 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.

Da in diesem Jahr viele IPN-Mitarbeiter die Olympiade organisierten, wurde die Mannschaft von ehemaligen Chemieolympioniken aus dem Förderverein in Zusammenarbeit mit dem IPN ausgesucht.

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

Im Gegensatz dazu mussten 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 reichte in der Regel nicht allen Teilnehmern zum vollständigen Lösen aller Aufgaben aus, ermöglichte aber eine genaue Differenzierung bei der Auswertung der Klausurergebnisse.

In diesem Buch sind alle Klausuren des Auswahlverfahrens und der Olympiade 2004 in Kiel 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 Kiel.

Wolfgang Hampe

Danksagung

Von den vielen Helfern bei der Auswahl der Mannschaft möchte ich besonders die Verantwortlichen für die Aufgaben und die Durchführung der einzelnen Runden nennen. Stephan Bernadotte, Christoph und Tonia Freysoldt, Timo Gehring, Christoph Jacob, Christoph Lönarz, Dimitrij Rappoport, Jan Rossa, Dr. Almut Vogt und Jörg Wagler sei besonders gedankt.

Ohne die Beauftragten für die Chemie-Olympiade in den einzelnen Bundesländern wäre das gesamte Auswahlverfahren nicht durchführbar. Ihnen gebührt besonderer Dank.

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

Wolfgang Hampe
Habichtweg 11
24147 Klausdorf

Telefon: 0431-79433
email: Hampe@t-online.de

Förderverein Chemie-Olympiade e.V.

Christoph Jacob
Erlenweg 4
61138 Niederdorfelden

email: info@fcho.org

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 14
Dritte Runde, Klausur 2	Seite 26
Vierte Runde (Theorie)	Seite 36
Vierte Runde (Praxis)	Seite 48

Teil 2: Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde	Seite 53
Zweite Runde	Seite 57
Dritte Runde, Klausur 1	Seite 66
Dritte Runde, Klausur 2	Seite 76
Vierte Runde	Seite 84

Teil 3: Die Chemieolympiade

Theoretische Klausur	Seite 94
Lösungen	Seite 108
Praktische Klausur	Seite 121

Teil 4: Anhang

Die deutsche Mannschaft in Athen	Seite 130
--	-----------

Teil 1

Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde

Aufgabe 1-1: Gase im Kuchen und anderswo

In Rezepten für Lebkuchen wird als Backtriebmittel u.a. Hirschhornsalz angegeben. Hirschhornsalz ist eine Mischung aus Ammoniumhydrogencarbonat und Ammoniumcarbamat.

In der Literatur werden auch andere Zusammensetzungen genannt.

a) *Geben Sie andere Angaben für die Zusammensetzung von Hirschhornsalz an (mit Quelle).*

Beim Erhitzen auf 180 °C zerfallen diese beiden Verbindungen.

Nehmen Sie an, dass Hirschhornsalz gleiche Stoffmengen Ammoniumhydrogencarbonat und Ammoniumcarbamat enthält.

b) *Geben Sie die Reaktionsgleichungen für den Zerfall an und berechnen Sie, um welches Volumen sich der Teig durch den Zerfall von 1 g Hirschhornsalz bei 180°C höchstens vergrößert ($p = 1,013 \text{ bar}$).*

Bei der nächsten Teilaufgabe ist die Temperatur etwas höher. Bei sehr hohen

Temperaturen dissoziiert molekularer Wasserstoff in seine Atome. Die

Gleichgewichtskonstante für die Reaktion $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}$ bei 3000 K beträgt $K_p = 2,51 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$.

Betrachten Sie ein System, das nur Wasserstoff bei einem Gesamtdruck von 980 hPa enthält.

c) *Berechnen Sie den Partialdruck von atomarem Wasserstoff im Gleichgewicht.*

d) *Berechnen Sie die Gasdichte (in kg/m^3) im Gleichgewicht unter den gegebenen Bedingungen.*

Aufgabe 1-2: Meerwasser

In einem Schullabor sollen Schüler Meerwasser untersuchen. Dabei ist der Gehalt an Calcium-, Magnesium-, Natrium-, Chlorid- und Sulfationen zu bestimmen.

Nehmen Sie zur Vereinfachung an, dass die Menge Carbonationen im Meerwasser vernachlässigbar klein ist und sonst keine anderen Ionen enthalten sind.

Die folgenden Bestimmungen werden durchgeführt:

1. Man lässt 10 mL Meerwasser über einen Kationenaustauscher laufen und titriert die durchgelaufene Flüssigkeit mit Natronlauge ($c = 0,500 \text{ mol/L}$).
Durchschnittlicher Verbrauch: 11,76 mL.
2. 10 mL Meerwasser werden auf 100 mL verdünnt. Von dieser verdünnten Lösung werden 10 mL mit Silbernitratlösung ($c = 0,086 \text{ mol/L}$) nach Mohr titriert.
Durchschnittlicher Verbrauch: 6,21 mL.

Aufgaben 1.Runde

3. 10 mL Meerwasser werden mit einer Indikator-Puffertablette versetzt und mit EDTA ($c = 0,05 \text{ mol/L}$) titriert.

Durchschnittlicher Verbrauch: 12,60 mL.

4. 100 mL Meerwasser werden mit einem Überschuss an Ammoniumoxalat versetzt, der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und in heißer verdünnter Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird mit Kaliumpermanganat ($c = 0,02 \text{ mol/L}$) titriert.

Durchschnittlicher Verbrauch: 24,00 mL.

- a) Geben Sie kurz einen schematischen Lösungsweg an und berechnen Sie dann den Gehalt (in g/L) der angegebenen Ionen.
Geben Sie die Gleichungen der ablaufenden Reaktionen an. Benutzen Sie dabei „RH“ als Symbol für den mit Säure gesättigten Kationenaustauscher und „ H_4Y “ für EDTA bzw. Y^{4-} für ihr Anion.

Bei der Titration mit Silbernitrat (Punkt 2) werden einige Tropfen Kaliumchromatlösung als Indikator benutzt.

- b) Erklären Sie die Wirkungsweise.

- c) Wie können Sie das Silber aus dem gefällten Silberchlorid (Punkt 2) zurückgewinnen? Welchen Wert hat die aus der Aufbereitung von 5 Litern Silbersalzlösung ($c = 0,2 \text{ mol/L}$) gewonnene Silberportion (Silberpreis aus dem Wirtschaftsteil der Tagespresse) ?

- d) Zeichnen Sie die Strukturformel des Anions der EDTA (Y^{4-}) sowie eine räumliche Darstellung des Calcium-EDTA-Komplexes. Erklären Sie den Farbumschlag am Äquivalenzpunkt der Titration in Punkt 3.

Die Beschaffung von Meerwasser ist im Binnenland nicht immer möglich. Einem Lehrer stehen die folgenden Salze zur Verfügung: $NaCl$, $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6 H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$.

- e) Geben Sie an, wie Sie mit Hilfe dieser Salze oder eines Teils davon ein „Meerwasser“ der von Ihnen in Aufgabenteil a) gefundenen Zusammensetzung komponieren können.

Aufgabe 1-3: Ein Geschenk

Einer Schule wurden acht Chemikalien geschenkt, Ag, Fe, Cu, Mg, $AgNO_3$, $FeSO_4$, $Cu(NO_3)_2$ und $Mg(NO_3)_2$.

Leider waren die Etiketten auf den Flaschen nicht mehr entzifferbar. Ein Schüler sollte deshalb die Inhalte durch Reaktionen aller Stoffe miteinander genau zuordnen, auch wenn man über die Farbe einige der Chemikalien hätte identifizieren können.

Er setzte vier Lösungen an und gab zu jeder Lösung in getrennten Versuchen jedes Metall. Im Falle einer Reaktion notierte er „+“ sonst „-“ in sein Versuchs-

	A	B	C	D
1				
2				
3				
4				

protokoll, wobei die Buchstaben Metalle und die Zahlen Salze repräsentieren.

Als er die Versuche beendet hatte, stieß er leider eine Flasche mit konzentrierter Schwefelsäure um, die über sein Protokoll lief. Nur die beiden gezeigten Fetzen blieben übrig.

3	-	
4	-	+

B	C	D
-	+	+
		+

Seine Mitschüler lachten ihn aus und meinten, nun müsse er wohl alles noch einmal ausführen.

Am nächsten Tag kam er in die Schule, präsentierte das richtige Ergebnis und meinte, zwei der Informationen auf den Fetzen hätte er gar nicht gebraucht.

- Ordnen Sie den Zahlen und Buchstaben die richtigen Chemikalien zu und geben Sie dabei an, wie Sie zu Ihrem Ergebnis gekommen sind.
- Geben Sie an, welche Informationen der Schüler gar nicht benötigte.

Aufgabe 1-4: Blausäure aus Obst?

Für große Überraschung – aber auch für großen Schrecken – sorgte im 19. Jahrhundert die Nachricht, dass bei der sauren Hydrolyse eines Stoffes A, der in Kernen von Steinobst und bitteren Mandeln gefunden wurde, unter anderem Blausäure entsteht.

Die Verbindung A hat die Summenformel: $C_{20}H_{27}O_{11}N$.

Die genaue Analyse ergab, dass neben Blausäure noch Glukose und Benzaldehyd vorliegt.

- Formulieren Sie die stöchiometrisch abgeglichene Reaktionsgleichung der Hydrolyse von Verbindung A.

Weitere Untersuchungen zeigten, dass Verbindung A ein Glykosid ist. Glykoside sind weit verbreitete Pflanzenstoffe, die aus einem Zuckeranteil und einem „Nicht-Zuckeranteil“ bestehen, welche durch eine glykosidische Bindung – entsprechend einer Etherbindung – miteinander verbunden sind.

- Geben Sie die Strukturformel der Verbindung A wieder. Dabei soll der gesamte Zuckeranteil als Summenformel $[C_xH_yO_z]$ nicht weiter spezifiziert werden. Damit fallen auch alle stereospezifischen Überlegungen fort.
- Antwort durch eine Formulierung der hierbei durchlaufenen Zwischenstufen und deren unterschiedlichen Stabilitäten.

Zweite Runde

Aufgabe 2-1

Willi Wusel hat die Angewohnheit, seine Nägel und Schrauben in Gläsern aufzubewahren. Eines Tages entdeckt er im Garten ein vergessenes Glas mit einem rostigen Nagel, in das es hineingeregnet hat. Als er den Nagel herausnimmt, bleibt ein rotbrauner Belag von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ am Glas hängen. Um das Glas zu säubern, versetzt er das Wasser im Glas solange mit Salzsäure (die er in seinem Schuppen gefunden hat), bis sich der Belag gerade vollständig aufgelöst hat. Das Glas (0,2 L) ist nun zu $\frac{3}{4}$ mit einer gelblichen Lösung gefüllt.

Mit einem pH-Papier stellt er fest, dass die Lösung den pH-Wert von 2,0 hat. Die Salzsäure aus seinem Schuppen hat eine Konzentration von 0,5 mol/L. In die gelbe Lösung legt er dann eine Büroklammer aus Kupfer. Nach einiger Zeit hat sich die Farbe der Lösung verändert.

- a) Welchen pH-Wert hat die Salzsäure aus dem Schuppen?
 b) Zeigen Sie, dass für die Chloridionen-Konzentration in der Lösung nach dem Auflösen des Belages in guter Näherung folgende Gleichung gilt:

$$c(\text{Cl}^-) = 3 \cdot \frac{K_L}{K_W^3} \cdot c(\text{H}^+)^3 + c(\text{H}^+)$$

- c) Berechnen Sie die Konzentrationen von Chlorid und Eisen(III) in der gelben Lösung. Aus welcher Menge Rost (in mmol und mg) bestand der rotbraune Belag?
 d) Wie viel Salzsäure (in mL) hat Willi benötigt, um den Belag aufzulösen?
 e) Geben Sie an, wie sich die Farbe der Lösung verändert und begründen Sie ihre Antwort. Wie hoch sind die Konzentrationen der Eisen- und Kupfer-Ionen?

Angaben:

Löslichkeitsprodukt von $\text{Fe}(\text{OH})_3$: $K_L = 2,0 \cdot 10^{-39} \text{ mol}^4 \cdot \text{L}^{-4}$

Ionenprodukt des Wassers: $K_W = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$

Redoxpotentiale: $E_0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}$ $E_0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,345 \text{ V}$

Es herrschen sommerliche Temperaturen (27°C).

Aufgabe 2-2

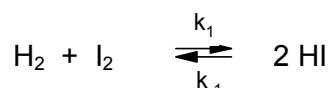
85,0 mg eines unbekannten rotbraunen Metalliodids werden unter Stickstoff-Atmosphäre in ein zylindrisches Metallrohr von 12,0 mm Durchmesser und 18,3 cm Länge gebracht. Die Werte für Temperatur und Druck werden gemessen: $\vartheta = 25,0^\circ\text{C}$, $p = 1,013 \text{ bar}$; anschließend wird das Rohr verschlossen und auf eine konstante Temperatur von 450°C erhitzt. Die Druckveränderung im Rohr wird beobachtet, bis sich schließlich ein konstanter

Aufgaben 2.Runde

Druckwert von 3,346 bar einstellt. Nach Öffnen des noch heißen Metallrohrs entweicht ein violetter Dampf (aber keine Metaldampf), die ursprüngliche Substanz ist verschwunden.

a) *Bestimmen Sie, welches Metalliodid ursprünglich vorlag. Nehmen Sie für alle gasförmigen Stoffe ideales Verhalten an.*

Eine der am besten untersuchten Gasphasenreaktionen ist die Umsetzung von Wasserstoff mit Iod:

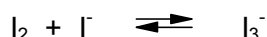


Kinetische Messungen bei verschiedenen Temperaturen ergeben die Geschwindigkeitskonstanten:

Temperatur, K	400	500	600	700	800
$k_1, \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$8,37 \cdot 10^{-12}$	$2,48 \cdot 10^{-7}$	$2,38 \cdot 10^{-4}$	$3,22 \cdot 10^{-2}$	1,27
$k_{-1}, \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$3,25 \cdot 10^{-14}$	$1,95 \cdot 10^{-9}$	$2,97 \cdot 10^{-6}$	$5,61 \cdot 10^{-4}$	$2,85 \cdot 10^{-2}$

- b) *Begründen Sie, ob die Reaktion exotherm oder endotherm ist. Welches Prinzip kommt dabei zur Anwendung?*
- c) *Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie der Bildung von HI unter der Annahme, dass diese Größen im betrachteten Bereich temperaturunabhängig sind.*
- d) *Berechnen Sie den Dissoziationsgrad von HI bei 600 K. Wie ändert er sich mit dem Druck, wenn man das ideale Gasgesetz annimmt?*

Elementares Iod ist nur schlecht wasserlöslich, in der Gegenwart von Iodid-Ionen steigt die Löslichkeit im Wasser aber stark an, was auf die Bildung von Triiodid-Anionen I_3^- zurückzuführen ist:



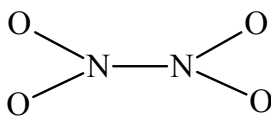
Eine bestimmte Menge I_2 wird zusammen mit CS_2 und einer wässrigen KI-Lösung der Konzentration $c_0(\text{KI}) = 31,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt. Danach wird die Konzentration von I_2 durch Titration mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bestimmt, in der CS_2 -Phase beträgt sie 32,33 g/L und in der wässrigen Lösung 1,145 g/L. Der Verteilungskoeffizient für I_2 zwischen CS_2 und Wasser ist 585.

e) *Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für die Bildung der Triiodid-Anionen.*

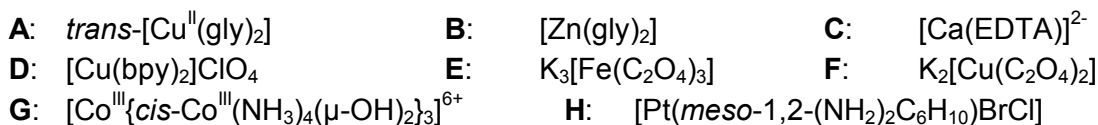
Aufgabe 2-3

a) *Zeichnen Sie die räumliche Struktur der Komplexionen, die in den Verbindungen A – H enthalten sind, und geben Sie an, welche davon chiral sind. Um das Zeichnen zu erleichtern und die Klarheit zu erhöhen, können Sie für die Chelatliganden abgekürzte Formeln verwenden, N—N für 2,2'-Bipyridin, O—O für Oxalat, N—O für Glycinat und*

Aufgaben 2.Runde



für EDTA. [Beim Komplex **H** dagegen bitte die vollständige Strukturformel angeben.] Die Koordinationsgeometrie am Metall muss klar ablesbar sein.

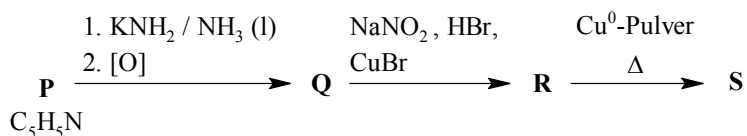


Erläuterungen:

gly = Glycinat; bpy: 2,2'-Bipyridin; 1,2-(NH_2) $_2\text{C}_6\text{H}_{10}$: 1,2-Diaminocyclohexan; zu **G**: die $\mu\text{-OH}$ -Gruppen verknüpfen die äußeren Co-Ionen mit dem zentralen.

- b) Wieviele verschiedene Arten von achiralen einzähnigen Liganden (L^1 , L^2 , ...) braucht man **mindestens**, um mit einem oktaedrisch koordinierten Metallion (M) einen chiralen Komplex zu erhalten?
- c) Wie lautet die Zusammensetzung des Komplexes aus der Teilaufgabe b)? Zeichnen Sie die alle möglichen räumlichen Strukturen dieses Komplexes. Geben Sie bitte an, welche Komplexe chiral sind und welche nicht.

Die Synthese eines Liganden und eines abgeleiteten Komplexes lautet:



- d) Vervollständigen Sie das Syntheschema. **P** ist eine giftige, übelriechende, mit Wasser mischbare schwache Base.
- e) Ein Überschuss von **S** wird mit Eisen(II)-sulfat umgesetzt; hierbei bildet sich ein Komplex **T**. Geben Sie die Zusammensetzung dieses Komplexes an. Zeichnen Sie die Struktur(en) aller Isomere. Geben Sie zudem das Orbitalschema für die d-Orbitale an.

Untersucht man die stufenweise Bildung des Komplexes **T**, so findet man, dass ganz ungewöhnlicher Weise die Gleichgewichtskonstante für den letzten Komplexierungsschritt größer als die Gleichgewichtskonstante für den vorletzten Schritt ist.

- f) Geben Sie hierfür eine mögliche Erklärung an, die die elektronische Situation der entsprechenden Komplexe berücksichtigt.

Aufgabe 2-4

Siliciumdioxid kommt in der Natur sowohl kristallin (z.B. Bergkristall), als auch amorph (z.B. Opal) vor. Eine Möglichkeit der Nutzung von SiO_2 -Ressourcen besteht in der Herstellung von Wassergläsern. Dabei wird SiO_2 (Quarzsand) mit viel Na_2CO_3 geschmolzen, und das

entstandene Glas wird unter Druck bei 160°C in Wasser gelöst. Analysiert man solch ein Wasserglas mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie, so findet man im Spektrum meist 5 Gruppen von Signalen.

- Weshalb existiert unter normalen Bedingungen kein CO_2 -analoges gasförmiges SiO_2 ?*
- Geben Sie Beispiele für die Verwendung von Wassergläsern an.*
- Welche 5 prinzipiellen Si-Umgebungen sind den ^{29}Si -NMR-Signalen bei Wassergläsern zuzuordnen?*

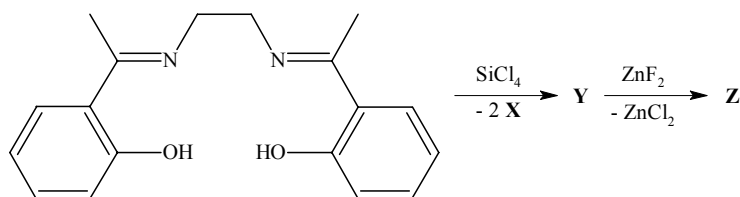
Eine andere Möglichkeit, SiO_2 zu nutzen, besteht in der Reduktion zu Si, welches in gereinigter Form z. B. der Herstellung von Solarzellen dient. Es kann jedoch auch zu wichtigen Grundchemikalien weiterverarbeitet werden. So wird elementares Si bei etwa 300°C in Gegenwart von Katalysatoren mit Chlormethan umgesetzt, wobei als Hauptprodukte Methyl-chlorsilane $(\text{CH}_3)_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 1, 2, 3$) entstehen.

- Formulieren Sie abgestimmte Reaktionsgleichungen für die Umsetzungen dieser 3 Chlorsilane mit einem Überschuss an Wasser.*
- Wie heißen die Hydrolyseprodukte von $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und welche technische Bedeutung haben sie?*

Als Element der 4. Hauptgruppe liegt Si in Verbindungen meist vierbindig und in der Oxidationsstufe +4 vor. Es gibt nur wenige Beispiele für stabile Verbindungen mit zweibindigem Si der Oxidationsstufe +2. Ein solcher Fall ist Verbindung **E**. Man stellt **E** her, indem 1,2-Ethandial mit 2 Äquivalenten **A** (**A** = primäres Amin, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$, 2 Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum) zu **B** kondensiert wird. **B** reagiert mit 2 Äquivalenten Li unter Addition zu **C**. Nun wird **C** mit SiCl_4 zu **D** und 2 LiCl umgesetzt. Die Reduktion von **D** mit Kalium ergibt **E**.

- Stellen Sie die Gleichungen für alle genannten Reaktionen auf. Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A**, **B**, **C**, **D**, **E** an. Leiten Sie aus der elektronischen Struktur von **E** ab, warum diese Verbindung so außergewöhnlich stabil ist.*

Eine andere Gruppe interessanter Si-Verbindungen besitzt zwar Si in der Oxidationsstufe +4, jedoch weist das Si-Atom zusätzlich koordinierte Donoratome auf. Das Si-Atom erreicht dabei die Koordinationszahl 6. (Verbindungen, in denen die laut Oktettregel zu erwartende Koordinationszahl überschritten wird, nennt man hyperkoordinierte Verbindungen). Solche Verbindungen **Y** und **Z** erhält man z. B. durch folgende Umsetzung:



Z kristallisiert aus Acetonitril in Form monokliner Kristalle, wobei auf 1 mol **Z** noch 1 mol Acetonitril mitkristallisiert. Die Elementarzelle von **Z** besitzt folgende Abmessungen:

$$a = 12,3826 \text{ \AA}, b = 10,8405 \text{ \AA}, c = 13,8507 \text{ \AA}, \beta = 98,800^\circ, \alpha = \gamma = 90^\circ.$$

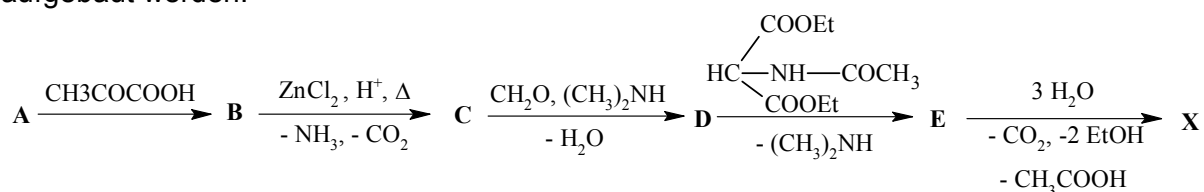
g) Geben Sie die Strukturformeln für **Y** und **Z** an. Was ist **X**?

h) Warum kann Si im Gegensatz zu Kohlenstoff die Oktettregel überschreiten?

i) Geben Sie n an (n = Anzahl der Moleküle **Z** und Acetonitril, die sich in der Elementarzelle befinden, n = gerade ganze Zahl), wenn man voraussetzt, dass jedes Nichtwasserstoffatom einen Platzbedarf von 15 bis 19 $\text{\AA}^3$ hat. Berechnen Sie die Dichte von **Z**.

Aufgabe 2-5

Der für den Menschen äußerst wichtige Naturstoff **X** kann synthetisch auf folgendem Weg aufgebaut werden:

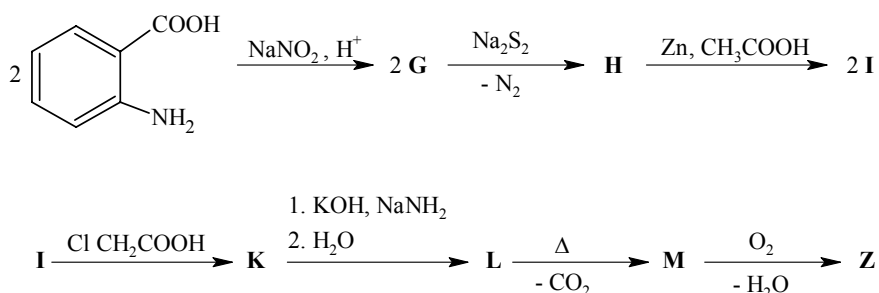


Dabei tritt die als Zwischenprodukt erhaltene Substanz **C** (Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$) gemeinsam mit **E** als natürliches Abbauprodukt von **X** in menschlichen Fäkalien auf. **C** kann im Körper oxidiert werden und bildet dabei das auch im Harn vorkommende Produkt **Cox**, das seinerseits eine wichtige Zwischenstufe in einem industriellen Prozess ist: Der bedeutende Farbstoff **F** bildet sich im alkalischen Medium aus zwei Molekülen **Cox**. Für die Ausgangsverbindung **A** ergibt die Elementaranalyse 66,62% Kohlenstoff, 7,47% Wasserstoff und 25,91% Stickstoff; im Massenspektrum erhält man den Molekülpeak bei $m/z = 108$.

a) Geben Sie die Strukturformeln für die Verbindungen **A – E**, **X**, **Cox** und **F** an.

b) Wie lautet der Reaktionsmechanismus für die Reaktion von **B** zu **C**?

Der zu **F** strukturanaloge rote Farbstoff **Z** mit der Summenformel $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$ kann synthetisch aus Anthranilsäure gewonnen werden:



c) Geben Sie die Strukturformeln der Substanzen **G – M** und **Z** an.

Dritte Runde, Klausur 1

Für die beiden Klausuren der 3.Runde stand eine Formelsammlung und ein Periodensystem zur Verfügung.

Aufgabe 3-1

A) Die folgende Salze werden mit konzentrierter Schwefelsäure vermischt.

In welchem Fall ist keine Redoxreaktion zu erwarten?

a) NaNO_3	b) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	c) NaI	d) Na_3PO_4	e) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	f) NaClO_3
--------------------	--------------------------------------	-----------------	-----------------------------	--------------------------------------	---------------------

B) Welches der folgenden Elemente besitzt die niedrigste zweite Ionisierungsenergie?

a) Be	b) K	c) Cs	d) S	e) Ba
-------	------	-------	------	-------

C) Welches der folgenden Ionen besitzt den kleinsten Ionenradius?

a): Ag^+	b) F^-	c) H^-	d) Al^{3+}	e) Na^+
-------------------	-----------------	-----------------	---------------------	------------------

D) Welches der folgenden Teilchen besitzt das am stärksten negative Redoxpotential?

a): F_2	b): Ag	c): Na	d): Li^+	e): C
------------------	--------	--------	-------------------	-------

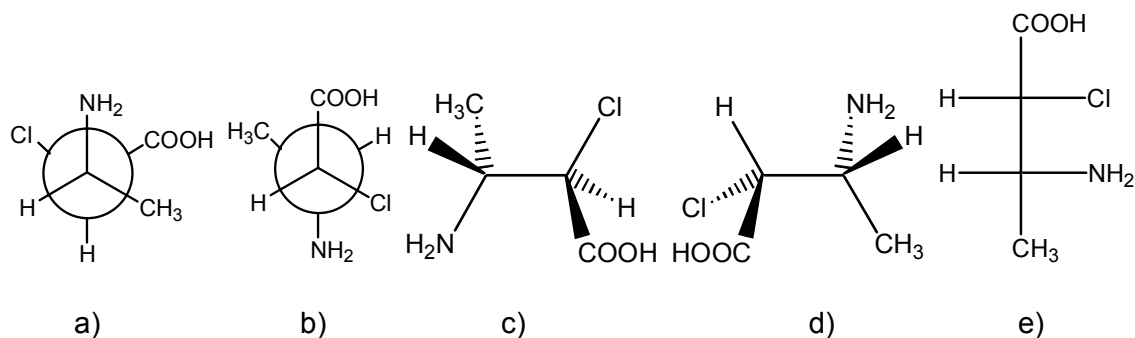
E) Welche der folgenden Summenformeln repräsentiert exakt 5 Isomere?:

a): $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	b): C_7H_{16}	c): C_6H_6	d): $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$
-------------------------------------	-------------------------------	----------------------------	-------------------------------------

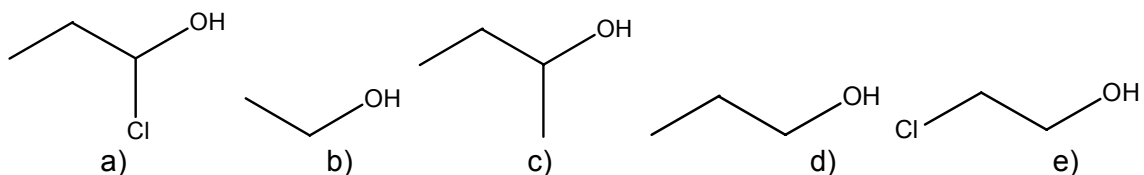
F) Welche der folgenden Summenformeln repräsentiert die meisten Isomere?

a): $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	b): C_7H_{16}	c): C_6H_6	d): $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$
-------------------------------------	-------------------------------	----------------------------	-------------------------------------

G) Welche der folgenden Abbildungen stellt nicht die (R,R)-2-Chlor-3-aminobutansäure



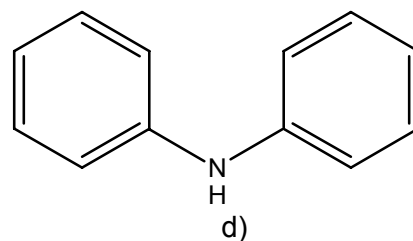
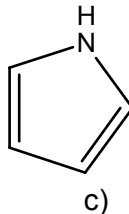
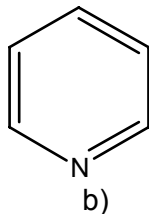
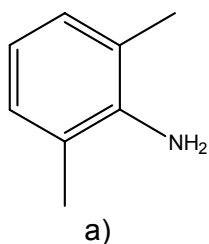
H) In welchem der folgenden Alkohole wird die Hydroxylgruppe am schnellsten zur Aldehydgruppe oxidiert (z.B. mit Dichromat)?



I) Welche der folgenden Substanzen besitzt ein Dipolmoment?

a) CO_2	b) SiO_2	c) SO_3	d) SF_6	e) UF_6	f) XeF_6
------------------	-------------------	------------------	------------------	------------------	-------------------

J) Welche der folgenden Verbindungen ist die stärkste Base?



Aufgabe 3-2 Unbekannte Lösungen

In 7 Reagenzgläsern mit den Nummern 1 bis 7 befinden sich verdünnte wässrige Lösungen der folgenden Substanzen:

CuSO_4 AgNO_3 NaCl Na_2CO_3 NaOH HI H_2SO_4

In den Reagenzgläsern **X** und **Y** befinden sich verdünnte wässrige Lösungen von je einer unbekannten Substanz.

Durch Vermischen von jeweils 2 Lösungen wurden folgende Reaktionen beobachtet:

	1	2	3	4	5	6	7	X	Y
1	*	/	/	/	N(b)	N(bl)	N(bl)	N(b)	/
2		*	N(w)	/	/	/	/	/	/
3			*	/	N(g)	N(b)	N(wg)	N(g)	N(w)
4				*	/	/	Gas	/	/
5					*	/	Gas	/	N(b)
6						*	/	st.Ger.	N(bl)
7							*	/	N(bl)
X								*	N(b)
Y									*

Die Abkürzungen bedeuten:

N(w) = weißer Niederschlag

N(g) = gelber Niederschlag

N(bl) = hellblauer Niederschlag

st.Ger. = stechender Geruch

N(wg) = weiß-gelber Niederschlag

N(b) = brauner Niederschlag

Gas = Gasentwicklung

/ = keine Reaktion beobachtet

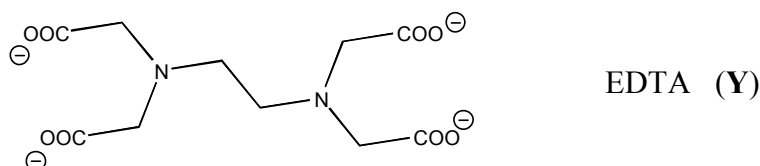
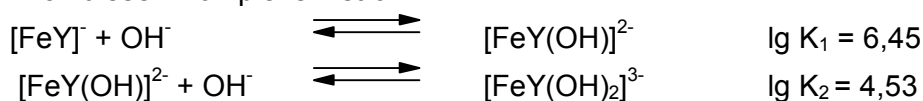
a) Geben Sie an, in welchem Reagenzglas sich welche Substanz befindet.

b) Geben Sie an, um welche Substanzen es sich bei X und Y handelt.

- c) Geben Sie für alle zu erwartenden Beobachtungen die zugrunde liegenden Reaktionsgleichungen in Ionenschreibweise an.

Aufgabe 3-3 Eisen-EDTA-Komplexe

Eisen(III)-ionen reagieren in wässriger Lösung mit EDTA (Ethylendiamin-tetraacetat = Y) fast quantitativ. Primär entsteht **A** $[\text{FeY}]^-$. Dieser Komplex ist sterisch gespannt und reagiert weiter mit OH^- zu den Komplexen **B** $[\text{FeY}(\text{OH})]^{2-}$ ($\lg K_1 = 6,45$) und **C** $[\text{FeY}(\text{OH})_2]^{3-}$ ($\lg K_2 = 4,53$), wodurch es zu einer sterischen Entspannung kommt. Die Koordinationszahl des Eisens in all diesen Komplexen ist 6.



- a) Berechnen Sie den Gehalt an $[\text{FeY}(\text{OH})]^{2-}$ und $[\text{FeY}(\text{OH})_2]^{3-}$ Ionen in einer Lösung, die noch $0,001 \text{ mol/dm}^3$ $[\text{FeY}]^-$ enthält. Der pH-Wert der Lösung ist 8.
Warum ist die Komplexbildungskonstante K_2 wesentlich kleiner als K_1 ?

Statt $[\text{FeY}(\text{OH})_2]^{3-}$ entstehen in Gegenwart von Phenolen Ph-OH Komplexe vom Typ $[\text{FeY}(\text{OH})(\text{PhO})]^{3-}$. Auch bei Phenol-Überschuss entsteht jedoch fast kein $[\text{FeY}(\text{PhO})_2]^{3-}$. Liganden wie 8-Hydroxychinolin oder 1,2-Dihydroxybenzol-derivate hingegen können auch den zweiten Hydroxo-Liganden aus der Ausgangsverbindung **C** verdrängen.

- b) Skizzieren Sie einen Komplex $[\text{FeY}(\text{OH})(\text{PhO})]^{3-}$, der das beschriebene Reaktionsverhalten besitzt.
c) Warum ist der Paramagnetismus von $[\text{FeY}(\text{OH})_2]^{3-}$ viel stärker ausgeprägt als der von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$?

Beim Austausch eines Hydroxo-Liganden von **C** gegen einen Liganden wie Phenolat, Thioalkoholat oder Thiocyanat entstehen intensiv gefärbte (rot bis blau) Komplexe. **C** hingegen ist nur sehr schwach (orange-gelb) gefärbt.

- d) Was ist die Ursache dieser intensiven Färbungen der Phenolato-, Thioalkoholato- und Thiocyanato-Komplexe?

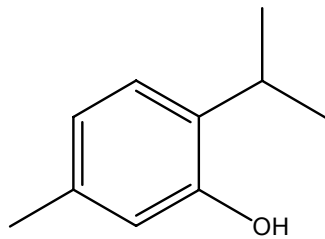
Diese intensive Färbung der Komplexe vom Typ $[\text{FeY}(\text{OH})(\text{PhO})]^{3-}$ kann zur UV/VIS-spektroskopischen Bestimmung von Phenolgehalten genutzt werden.

In einer Vorschrift zur Zubereitung einer solchen Photometriellösung heißt es:

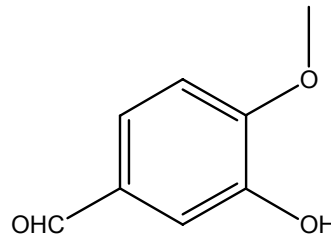
„Man mische 25 mL 0,4 M EDTA-Lösung und 2 mL 1,0 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung, gebe die Analyt-Lösung hinzu und stelle den pH-Wert mittels NH_3 und HClO_4 auf 8 ein. Dann fülle man auf 50 mL auf und messe die Extinktion in einer 1 cm-Küvette.

Die Auswertung des Messergebnisses erfolgt in der Weise, dass über die Gleichung $E = b \cdot c + a$ (c in mg) aus der Extinktion (E) die Menge an Phenol im zugesetzten Analyten ermittelt wird.

Die Faktoren a und b betragen zum Beispiel: für Thymol: $a = 0,013$, $b = 0,0048 \text{ mg}^{-1}$
für Vanillin: $a = 0,008$, $b = 0,0245 \text{ mg}^{-1}$



Thymol



Vanillin

In einer Gehaltsbestimmung nach dieser Methode wird Thymol in einem Naturstoffextrakt bestimmt. Dazu werden 1 g Rohsubstanz in Methanol gelöst und auf 5 mL aufgefüllt. 1 mL dieser Lösung wird als Analyt zur oben beschriebenen Photometrielösung gegeben. Die Messung der Extinktion (bei $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$) erfolgt allerdings in einer 5 cm-Küvette.

Man misst $E = 1,505$.

e) Bestimmen Sie den Gehalt an Thymol (Masseanteil und Stoffmengengehalt) in dem untersuchten Naturstoffextrakt.

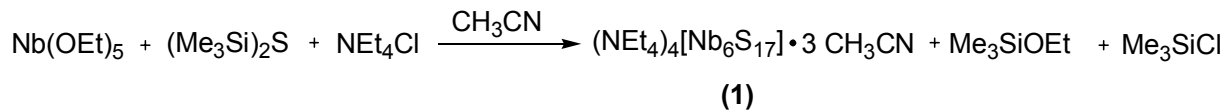
f) Geben Sie den scheinbaren molaren Extinktionskoeffizienten ε' für den Komplex $[\text{FeY}(\text{OH})(\text{Thymolat})]^{3-}$ an. Wieso handelt es sich um einen "scheinbaren" Extinktionskoeffizienten und nicht um den tatsächlichen molaren Extinktionskoeffizienten dieses Komplexes?

Warum ist der Wert b für Vanillin bedeutend größer als für Thymol, wenn anzunehmen ist, dass sich die echten molaren Extinktionskoeffizienten der Phenolato-Komplexe kaum unterscheiden?

Aufgabe 3-4

Niob-Schwefel-Cluster

Bei der Umsetzung von Niob(V)ethoxid ($\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5 = \text{Nb}(\text{OEt})_5$) mit Hexamethyldisilathian ($(\text{CH}_3)_3\text{Si-S-Si}(\text{CH}_3)_3 = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$) und Tetraethylammoniumchlorid in Acetonitril (CH_3CN) als Lösungsmittel entsteht eine interessante Niob-Schwefelverbindung (**1**) in Form von schwarzen Kristallen nach folgender Reaktionsgleichung:



Hexamethyldisilathian: $\rho = 0,846 \text{ g/ml}$

Niob(V)ethoxid: $\rho = 1,268 \text{ g/ml}$

- a) *Gleichen Sie die Reaktionsgleichung aus.*
- b) *Was ist die Triebkraft für diese Reaktion ?*
- c) *Berechnen Sie einen Versuchsansatz, wenn bei 75% Ausbeute 5,000 g der Verbindung (1) erhalten werden sollen. Berücksichtigen Sie dabei, dass die Komponenten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ und NEt_4Cl in 1,4-fachem Überschuß bzgl. $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ eingesetzt werden. Geben Sie die benötigten Substanzmengen in Gramm (für NEt_4Cl) bzw. in Milliliter (für $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$) an.*
- d) *Welche Oxidationszahlen besitzen Niob und Schwefel in den Ausgangsverbindungen und in Verbindung (1) ?*

Verbindungen wie z.B. **(1)** eignen sich als hervorragende Ausgangsverbindung für die Darstellung von Clustern. Unter einem Cluster versteht man eine Verbindung, in der neben Metall-Nichtmetall-Bindungen auch Metall-Metall-Bindungen vorliegen. Als vereinfachte Darstellung werden von einem Cluster meist nur die Metallatome betrachtet. Im folgenden sei eine Clusterverbindung $\text{M}_3\text{M}'_3$ gegeben, wobei M und M' zwei verschiedene Metalle sind. Der $\text{M}_3\text{M}'_3$ -Cluster soll eine oktaedrische Anordnung der Metallatome besitzen.

- e) *Zeichnen Sie alle möglichen Isomere des $\text{M}_3\text{M}'_3$ -Clusters*

Aufgabe 3-5 Elektrolyseprodukte

In einer primitiven Elektrolysezelle wird eine Kaliumchloridlösung bei 80°C zwei Stunden elektrolysiert. Es liegt eine Spannung von 6 V an und es fließt ein Strom von 2 A. Die Kathode besteht aus einer rechteckigen Eisenplatte mit den Maßen $20 \text{ cm} \cdot 30 \text{ cm}$. Als Anode wird ein spiralförmiger Titan-Draht (Durchmesser 2 mm) von 20 m Länge verwendet.

- a) *Geben Sie die Leistung der Elektrolysezelle an. Wie groß sind die Stromdichten (Strom pro Elektrodenfläche)?*

Nach der Elektrolyse wird durch die Lösung bis zur Sättigung CO_2 geleitet. Anschließend wird das Wasser vorsichtig verdampft. Es verbleibt ein weißer Rückstand. Ein Test auf Chlorat verläuft positiv. Insgesamt besteht der Rückstand laut Pulverdiffraktometrie aus 3 Salzen.

- b) *Mit welchen Substanzen ist in diesem Rückstand noch zu rechnen?*

Untersuchung 1: 1 g dieses Rückstands wird in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert, worauf leichte Gasentwicklung beobachtet wird und mit 0,1 molarer AgNO_3 -Lösung titriert. Verbrauch: 18,80 ml.

Untersuchung 2: 1 g dieses Rückstands wird auf 600 °C erhitzt (das Substanzgemisch schmilzt), wieder abgekühlt und die Masse erneut bestimmt: 0,95 g.

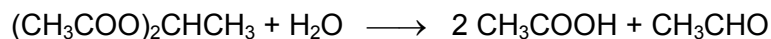
Untersuchung 3: Ein Pulverdiffraktogramm dieses Schmelzrückstandes belegt, dass eine Komponente der Ursubstanz erhalten blieb, die anderen beiden sich jedoch in zwei neue Salze umgewandelt haben.

Untersuchung 4: Diese 0.95 g Schmelzrückstand werden ebenfalls in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert, worauf ebenfalls leichte Gasentwicklung beobachtet wird. Danach mit 0,1-molarer AgNO_3 -Lösung titriert. Verbrauch: 33,05 mL.

- c) *Geben Sie alle Reaktionsgleichungen an, die für diese Untersuchungen wichtig sind. Welche 2 Salze sind verschwunden und welche 2 Salze sind neu gebildet worden?*
- d) *Bestimmen Sie die Massenanteile der 3 Salze des ursprünglichen Feststoffes und die Massenanteile der 3 Salze des Schmelzrückstandes.*

Aufgabe 3-6 Verseifung

Skrabal untersuchte die Verseifung eines Ethylidendiacetats als wässrige 0,1 M Lösung unter katalytischer Wirkung von Protonen (HCl -Konzentration = 0,05 mol/L) bei 25 °C.



Dabei erhielt er folgende Messreihe:

t [min]	0	240	660	1400	2093	3403	6369
c(CH_3COOH) [mol/L]	0,02160	0,04570	0,06495	0,09395	0,11520	0,14475	0,17915

Bei den Berechnungen sind alle Werte mit SI-Einheiten zu versehen!

- a) *Stellen Sie auf graphischem Weg fest, ob es sich um eine Reaktion 0. oder 1. Ordnung handelt (Hinweis: Es ist auf beide Reaktionsordnungen zu prüfen!).*
- b) *Geben Sie je ein klassisches Beispiel für eine Reaktion 0. und 1. Ordnung an.*
- c) *Ermitteln Sie den Wert für die Geschwindigkeitskonstante und die Halbwertszeit.*

Nun wird die Esterverseifung von Essigsäureethylester in Gegenwart von Alkali betrachtet.

Eine 0,02 N Essigsäureethylesterlösung wurde mit 0,02 N Natronlauge verseift. Dabei wurde festgestellt, dass nach 25 Minuten 73 % verseift waren. Für die Reaktion gilt das Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung für gleiche Anfangskonzentrationen der Edukte.

- d) Stellen Sie die Reaktionsgleichung der Esterverseifung auf. Wie würden Sie den Reaktionsumsatz bestimmen?
- e) Ermitteln Sie die Geschwindigkeitskonstante dieser Ethylacetatverseifung.
- f) Bestimmen Sie die Halbwertszeit dieser Verseifung. Nach welcher Zeit ist ein Umsatz von 99 % erreicht?

Aufgabe 3-7 Redoxgleichgewichte

Festes Eisen(III)-bromid riecht nach Brom. Demnach zerfällt es gemäß folgender Gleichung, wobei sich ein Gleichgewicht einstellt:



Auch in wässriger Lösung reagieren Fe^{3+} -Ionen mit Halogenid-Ionen. Man löst in einer sauren wässrigen Lösung von 1 mol/L Eisen(III)-perchlorat bei 25°C und unter Luftausschluss 0,01 mol Natriumhalogenid pro Liter Lösung. Weiterhin sind folgende Daten gegeben:

$$E^0(\text{Fe}^{3+} + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$$

$$E^0(\text{X}_2 + 2e^- \longrightarrow 2 \text{X}^-) = 1,36 \text{ V für Chlor/Chlorid, } 1,07 \text{ V für Brom/Bromid und } 0,54 \text{ V für Iod/Iodid.}$$

Die Löslichkeiten der Halogene in Wasser sollen als vernachlässigbar klein und deren Konzentrationen daher als konstant betrachtet werden.

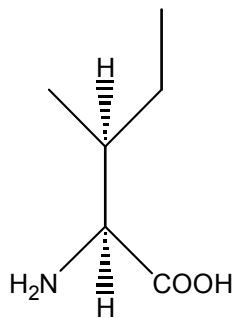
- a) Berechnen Sie für alle 3 Fälle (Zusatz von Chlorid, Bromid bzw. Iodid zur Fe^{3+} -Lösung) die Konzentration an freiem Fe^{2+} und geben Sie jeweils den $p\text{Fe}^{2+}$ -Wert an.
- b) In welcher Form liegen die Ionen Fe^{3+} bzw. Fe^{2+} in verdünnter saurer wässriger Lösung vor?
- c) Wieso spielt der pH-Wert für die oben beschriebene Reaktion eine wesentliche Rolle, obwohl weder H^+ noch OH^- oder H_2O an der Reaktion selbst beteiligt sind? Geben Sie eine kurze Begründung und mindestens 2 Reaktionsgleichungen, die eine pH-Wert-Abhängigkeit dieser Redox-Systeme belegen, an.

Der Einfluss des pH-Wertes ist besonders dann zu beachten, wenn Eisen in die Oxidationszahl +VI überführt werden soll. So gelingt in stark konzentrierter kalter Natronlauge die Oxidation von Eisen(III)-hydroxid mit Chlor zu Ferrat(VI), welches in seinem Aufbau dem Chromat ähnelt. Löst man Kaliumferrat(VI) in reinem Wasser, so zersetzt es sich jedoch wieder zu Eisen(III)-hydroxid.

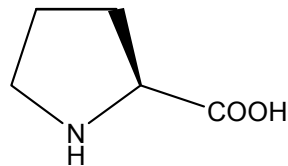
- d) Geben Sie für diese Reaktionen ausgeglichene Reaktionsgleichungen an.

Aufgabe 3-8 Peptidkette

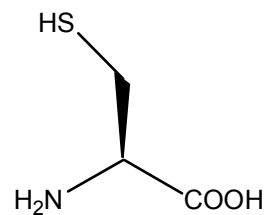
- In welcher stereochemischen Konfiguration (nach Fischer) liegen nahezu alle natürlichen Aminosäuren vor?
- Ein Peptid bestehe aus 50 Molekülen Alanin, dabei sind beide Stereoisomere des Alanins möglich. Wie viele Stereoisomere des Peptids sind denkbar?
- Bestimmen Sie die absolute Konfiguration (nach Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur) jedes Stereozentrums der folgenden Aminosäuren



Isoleucin

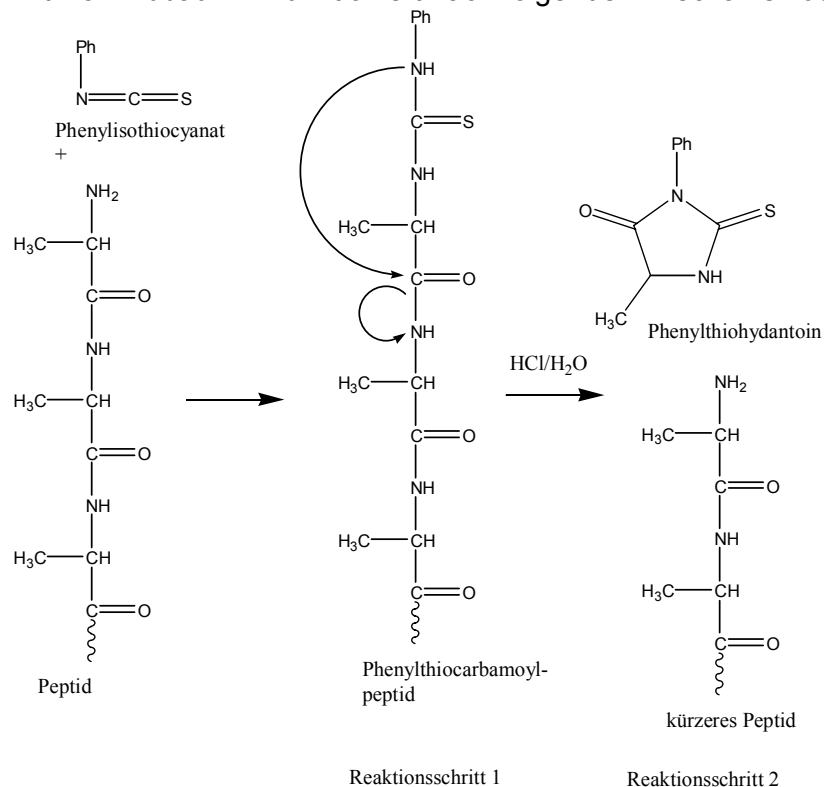


Prolin



Cystein

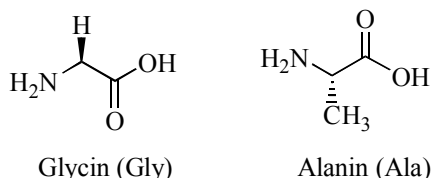
Zur Analyse der Aminosäuresequenz eines Peptids verwendet man zum Beispiel den "Edman-Abbau". Er funktioniert nach folgendem Mechanismus.



Nach der Durchführung beider Reaktionsschritte wird ein um eine Aminosäure kürzeres Peptid erhalten. Das entstehende Phenylthiohydantoin wird chromatographisch untersucht. Dabei kann festgestellt werden, welche Aminosäure das Phenylthiohydantoin enthält. Durch mehrfache Wiederholung dieses Prozesses kann so die Aminosäuresequenz eines unbekannten Peptids ermittelt werden.

In einem modifizierten Verfahren **1** wird neben dem Isothiocyanat auch ein wenig(!) Isocyanat ($R-N=C=O$) eingesetzt, dieses reagiert jedoch nur bis zum Reaktionsschritt 1. Beide Reaktionsschritte werden in einem Reaktionsgefäß oft wiederholt, so dass das Peptid (teilweise ganz) abgebaut wird. Anschließend wird mit der Reaktionslösung eine massenspektrometrische Untersuchung durchgeführt.

Durch chromatographische Methoden wurde ermittelt, dass ein unbekanntes Peptid X nur die Aminosäuren Glycin und Alanin enthält:



Bei der Analyse des unbekannten Peptids X mit Verfahren **1** werden im Massenspektrum unter anderem Massenpeaks bei folgenden m/z -Werten gefunden.

521,5	450,5	402,4	393,4	336,3	331,3
279,3	274,3	217,2	208,2	160,2	89,1

Es konnte festgestellt werden, dass die zu den jeweiligen m/z -Verhältnissen zugehörigen Verbindungen kein S-Atom enthalten.

d) *Identifizieren Sie die Verbindungen, die zu den oben aufgeführten m/z -Verhältnissen gehören. (Dabei muss nicht die explizite Strukturformel gezeichnet werden, Aminosäuren können durch ihren Drei-Buchstaben-Code abgekürzt werden, z. B. NH_2 -Ala-Ala-COOH für das Dipeptid Alanin-Alanin)*

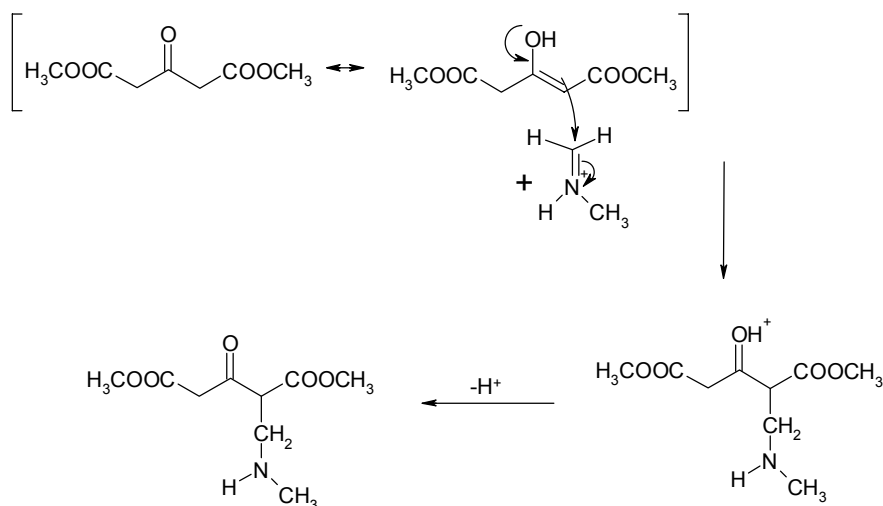
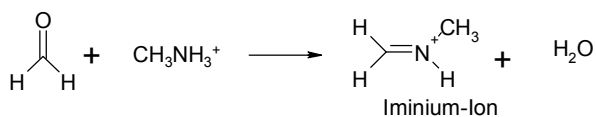
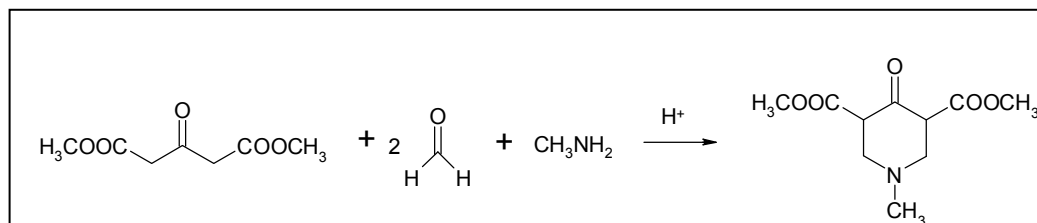
e) *Bestimmen Sie die Sequenz des unbekannten Peptids X.*

Aufgabe 3-9 Mannich-Reaktion

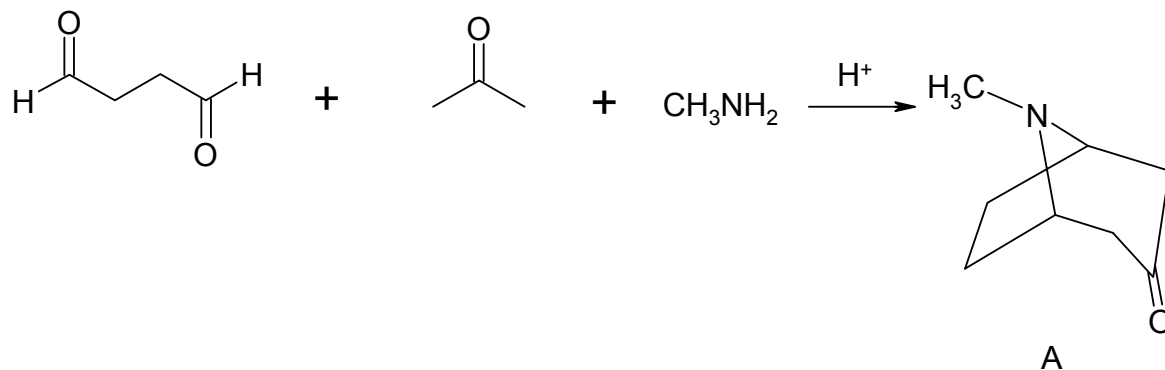
Im folgenden wird der Mechanismus der Mannich-Reaktion an einem Beispiel geschildert.

Im ersten Schritt bildet ein Amin mit einem **Aldehyd** ein Iminium-Ion, welches dann mit einem **Keton** weiterreagiert.

Nun erfolgt erneut die Protonierung des Stickstoffatoms, mit einem weiteren Molekül Formaldehyd bildet sich erneut ein Iminium-Ion, das dann in einer intramolekularen Ringschlussreaktion zum Produkt führt:

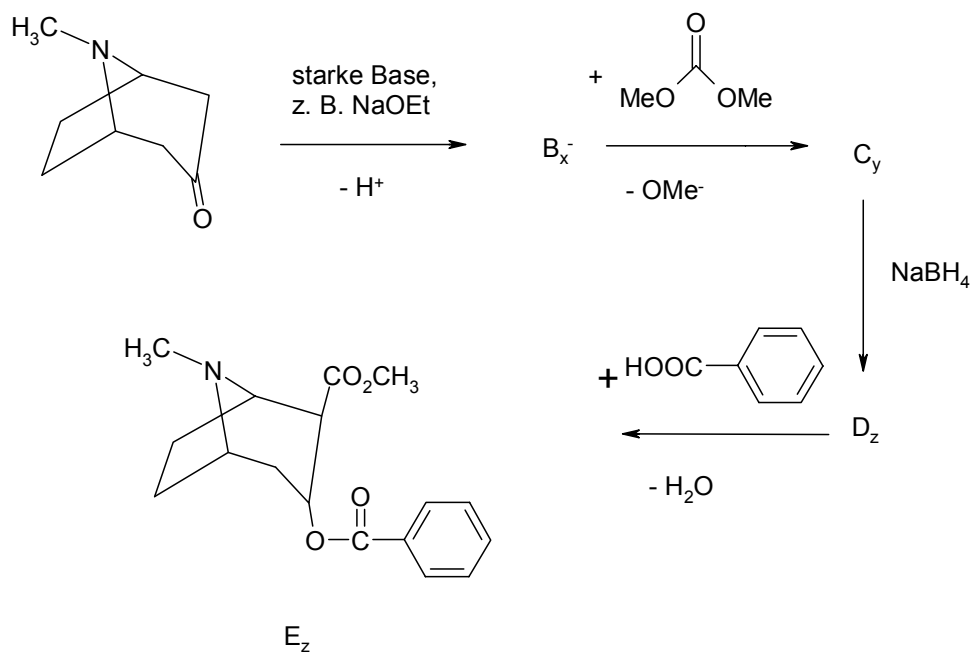


Mit folgenden Ausgangsstoffen kann man auch eine Mannich-Reaktion durchführen:



- a) Zeichnen Sie den Reaktionsmechanismus mit allen Zwischenverbindungen wie oben, der zum Produkt **A** führt.

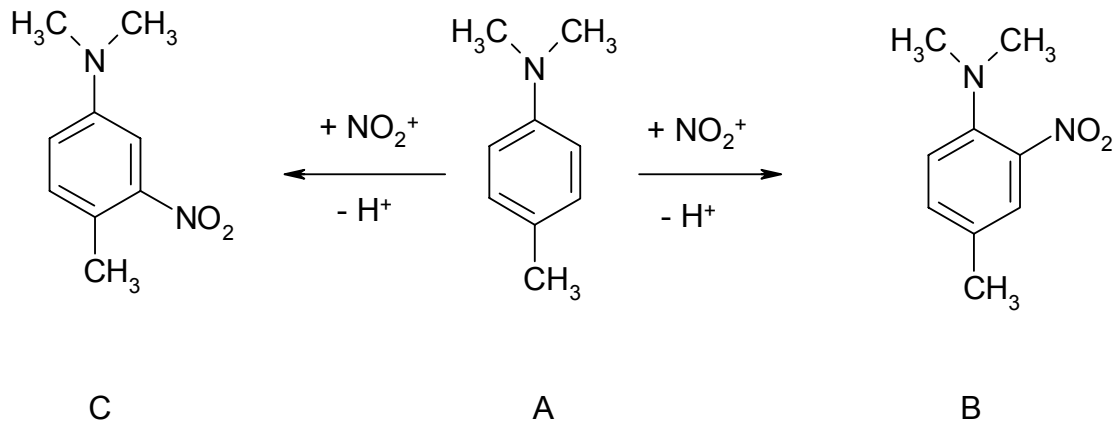
Im folgenden wird das Produkt **A** weiteren Reaktionen unterworfen:



- b) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen B_x^- , C_y , D_z und E_z .
Es reicht, wenn Sie von möglichen Isomeren der Verbindungen B_x^- , C_y , D_z und E_z jeweils eines zeichnen!
- c) Wie viele Isomere kann man bei diesem Synthesegang von der Verbindung E_z erhalten?
Welche Arten von Isomerie treten hierbei auf?

Aufgabe 3-10 Nitroverbindung

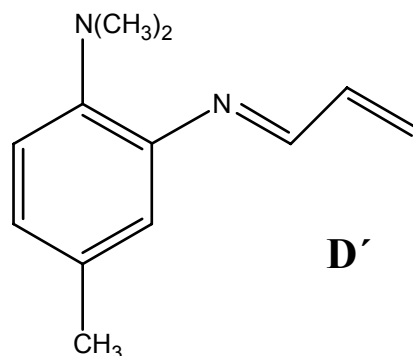
Die Nitrierung von **A** liefert je nach pH-Wert die Verbindung **B** oder **C**.



a) Welches dieser beiden Produkte wird in schwach saurer und welches in stark saurer Lösung gebildet?

Erklären Sie dieses Reaktionsverhalten über die Resonanzformeln der σ -Komplexe, die als Übergangszustand bei der Bildung beider Produkte auftreten.

Verbindung **B** wird mit Zinkpulver in verdünnter Salzsäure zu **D** umgesetzt. Verbindung **D** liefert nach Umsetzung mit Acrolein (Propenal) in stark schwefelsaurem Medium und anschließender Oxidation (z.B. mit Fe^{3+}) **E**. ($\text{E} = \text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2$) **E** weist 2 kondensierte aromatische Ringsysteme auf. Diese Reaktion verläuft über die Zwischenstufe **D'** (siehe Abbildung).



b) Geben Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Umsetzung von **B** zu **D** an.

c) Zeichnen Sie die Strukturformeln von **D** und **E**.

Dritte Runde, Klausur 2

Aufgabe 3-11

1) Welche der folgenden Substanzmischungen ist keine Puffermischung?

a) $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ 2:1	b) $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaOH}$ 2:1	c) $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 1:1
d) $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ 3:1	e) $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{KOH}$ 1:2	

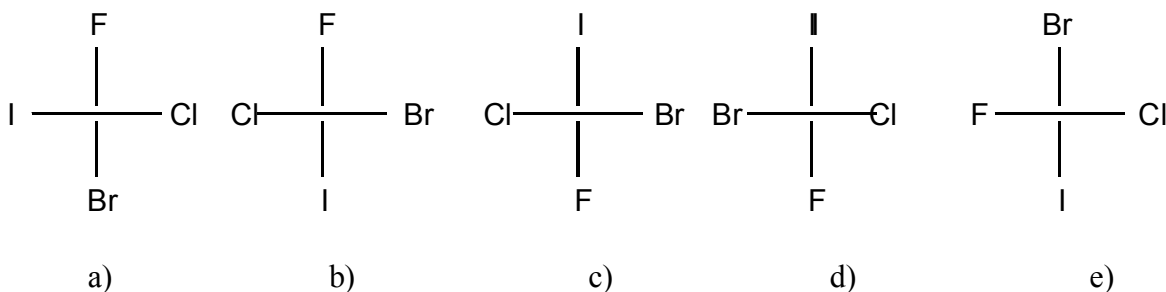
2) Welche der folgenden Pufferlösungen ($\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$) ist die am stärksten saure?

a) 1-molar / 1-molar	b) 1-molar / 0,1-molar	c) 0,1-molar / 0,1-molar
d) 10^{-9} -molar / 10^{-12} -molar	e) 10^{-10} -molar / 10^{-20} -molar	

3) Man mischt 100 mL destilliertes H_2O mit 1 l Ethanol (96 Vol-%), dabei wird eine Volumen-kontraktion von 1% beobachtet. Welche Wasserkonzentration liegt in der Mischung vor?

a) 14,8 mol/L	b) 7,78 mol/L	c) 7,14 mol/L
d) 0,09 mol/L	e) 0,1 mol/L	f) 16,5 mol/L

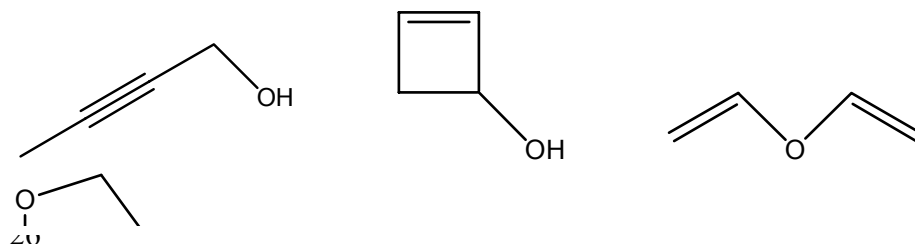
4) Welche der folgenden Formeln in Fischer-Projektion zeigt das Enantiomer, das nur einmal vorhanden ist?



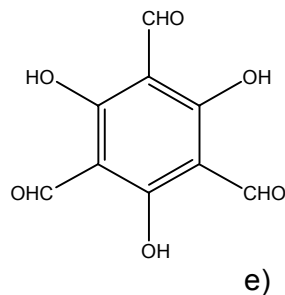
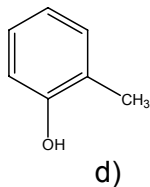
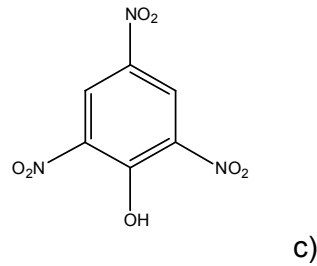
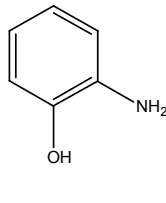
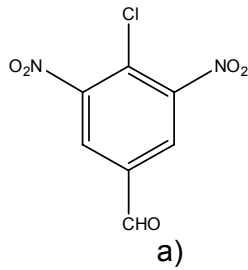
5) Wie viele cis/trans-Isomere kann die Verbindung 1,3,5,7-Nonatetraen bilden?:

a) 2	b) 4	d) 8	c) 5	e) 10	f) über 10
------	------	------	------	-------	------------

6) Welche der folgenden Verbindungen $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ besitzt bei 25°C den größten Dampfdruck?



7) Welche der folgenden Verbindungen ist die stärkste Säure?



8) Welches der folgenden Elemente existiert bei 25°C in mehreren Modifikationen?

a) Brom	b) Argon	c) Phosphor	d) Stickstoff	e) Natrium
---------	----------	-------------	---------------	------------

Aufgabe 3-12 Hybridisierung

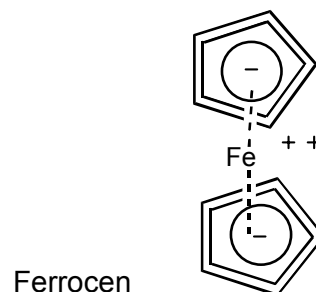
a) Zeichnen Sie die Lewis-Formel des Allen-Moleküls (Propadien) und geben Sie die Hybridisierung der einzelnen C-Atome an.

b) Wie ändert sich die Hybridisierung des Bor-Atomes bei folgender Reaktion?



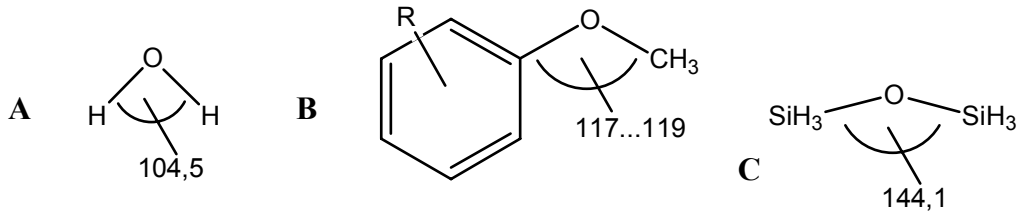
c) Geben Sie die Hybridisierung des Fe-Atomes in folgenden diamagnetischen Verbindungen an:
 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Fe}(\text{Cyclopentadienid})_2]$ = Ferrocen (Abbildung)

Begründen Sie Ihre Entscheidung mit der Elektronenkonfiguration des jeweiligen Fe-Atomes.



d) Der Hybridisierungsgrad der Atome C, N, O in den Verbindungen Methan, Ammoniak und Wasser ist jeweils sp^3 . Begründen Sie folgende unterschiedliche Bindungswinkel:
 im CH_4 : $\text{H-C-H} = 109,4^\circ$, im NH_3 : $\text{H-N-H} = 106,8^\circ$, im H_2O : $\text{H-O-H} = 104,5^\circ$.

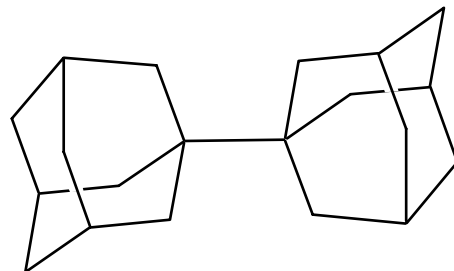
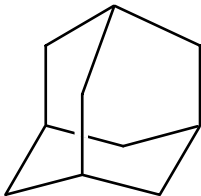
e) Begründen Sie folgende Bindungswinkel mit dem Hybridisierungskonzept:



Warum liegt das O-Atom in den Verbindungen **A**, **B** und **C** in unterschiedlichen Hybridisierungszuständen vor?

Aufgabe 3-13 Der „Adamantana-Diamant“

Adamantan ($C_{10}H_{16}$), siehe Abbildung 1, ist ein Kohlenwasserstoff von sehr hoher Symmetrie. Unter der Annahme, dass sich nur die Brückenkopf-C-Atome weiteren Reaktionen unterziehen, kann man Adamantan auch als ein "aufgeblasenes sp^3 -hybridisiertes C-Atom" bezeichnen. Das Molekül aus 2 solchen "aufgeblasenen C-Atomen",



1,1'-Biadamantan, quasi ein "Di-adamantana-ethan" hätte dann die Struktur von Abbildung 2.

Abbildung 1: Adamantan

Abbildung 2: "Di-adamantana-ethan"

a) Berechnen Sie den "Atomradius" des "aufgeblasenen C-Atoms", dabei ist anzunehmen, dass alle Kohlenstoffatome des Adamantans ideal sp^3 -hybridisiert sind, also Bindungswinkel von $109,4^\circ$ besitzen. Die C-C-Bindungsabstände im Adamantangerüst betragen $154,0 \text{ pm}$, zwischen den Adamantan-Baueinheiten betragen diese Abstände $157,8 \text{ pm}$.

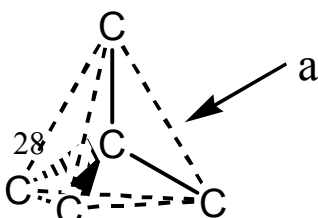
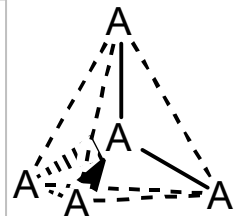


Abbildung 3: Bindungsverhältnisse der C-Atome im Diamant. Die Tetraeder-Kantenlänge a beträgt $252,22 \text{ pm}$

Abbildung 4: Ausschnitt aus dem "Adamantana-Diamanten".



Kohlenstoff, in der Modifikation Diamant, kristallisiert in einem kubischen Gitter. Dabei ist jedes C-Atom tetraedisch von 4 weiteren C-Atomen umgeben. (siehe Abbildung 3)

b) Berechnen Sie den Atomradius, den das C-Atom im Diamantgitter besitzt.

Entsprechend der Vorstellung vom "aufgeblasenen C-Atom" sollen nun alle echten C-Atome des Diamanten durch Adamantan-Baueinheiten ersetzt werden. (Abbildung 4, das Atom A entspricht dem Adamantan-Gerüst). Die Dichte eines echten Diamanten beträgt $3,514 \text{ g/cm}^3$

c) Berechnen Sie die Dichte des "Adamantana-Diamanten".

d) Treffen Sie eine qualitative Aussage zur Festigkeit des "Adamantana-Diamanten" im Vergleich zum echten Diamanten.

e) Warum besitzt kubisches Bornitrid $(\text{BN})_x$ ähnliche physikalische Eigenschaften wie der echte Diamant?

Aufgabe 3-14 Katalyse

Viele Nebengruppenelemente bilden Komplexe mit Kohlenmonoxid. So gibt es z.B. den zweikernigen Cobaltkomplex $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, in dem eine Co-Co-Einfachbindung vorliegt. Diese kann hydrierend gespalten werden, so dass $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ entsteht.

Bei $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ handelt es sich um eine sehr starke Säure ($\text{pK}_s = 1$), die in wässriger Lösung das Ion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ bildet.

a) Begründen Sie die Anzahl an Liganden (CO, H⁻), die bei diesen 3 Komplexverbindungen jeweils an das Co-Atom gebunden sind.

b) Worin unterscheidet sich die ionische Dissoziation von $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ im Vergleich zu der von Salpetersäure?

$[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ kann als Katalysator zur sogenannten "Hydroformylierung" genutzt werden. Dabei wird ein Alken in Gegenwart eines Katalysators mit H_2 und CO zu einem Aldehyd umgesetzt. Bei erhöhter Temperatur ($90^\circ\text{C} - 250^\circ\text{C}$) liegt der Komplex $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ hauptsächlich in Form seiner Zersetzungsprodukte Kohlenmonoxid und **A** vor. ($M(\text{A}) = 144 \text{ g/mol}$). **A** kann unter Koordination von Ethen den π -Komplex **B** bilden, welcher sich zum Alkylkomplex **C** umlagert. Als nächster Schritt erfolgt die Koordination von weiterem CO an das Co-Atom. Hierbei entsteht **D**. **D** lagert sich in den Acylkomplex **E** um, welcher durch Wasserstoff in **A** und einen Aldehyd **F** gespalten wird.

c) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** bis **F** an. (Gehen Sie davon aus, dass die Komplexe **B** und **D** den gleichen "Koordinationsgesetzen" gehorchen wie auch $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$.)

d) Machen Sie einen Vorschlag, wie die hydrierende Spaltung von **C** möglichst verhindert werden kann, um eine maximale Ausbeute an Aldehyd **F** zu erzielen.

$[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ kann auch als Katalysator zur Alken-Isomerisierung genutzt werden. So wandelt sich beispielsweise 3-Methyl-1-buten in Gegenwart von $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ in 2-Methyl-2-buten um.

- e) Schlagen Sie einen Mechanismus für eine solche Isomerisierungsreaktion vor.
- f) Geben Sie das/die Isomerisierungsprodukt(e) von 2-Ethyl-1-buten sowie von Propen-3-ol an.

Aufgabe 3-15 Kernreaktionen

Radioaktive Zerfallsreaktionen laufen stets nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung ab: $N(t) = N_0 e^{-kt}$. Dabei ist N_0 die Anzahl von Atomen zum Zeitpunkt $t = 0$ und k die Zerfallskonstante. Als Halbwertszeit $t_{1/2}$ bezeichnet man die Zeit, nach der die Hälfte der Atome zerfallen ist.

- a) Formulieren Sie ein Zerfallsgesetz, das nicht mehr k , sondern $t_{1/2}$ enthält!

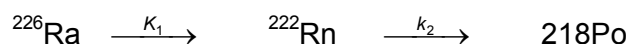
Bei der Entstehung der Elemente sind unter anderem viele Radionuklide entstanden. Einige von ihnen, wie bestimmte Uran- und Thoriumisotope, sind aufgrund ihrer Langlebigkeit immer noch auf der Erde vorhanden. Natürliches Uran besteht aus mehreren Isotopen, die langlebigsten sind ^{238}U (99.275%, $t_{1/2} = 4.468 \cdot 10^9 \text{ a}$) und ^{235}U (0.720%, $t_{1/2} = 7.038 \cdot 10^8 \text{ a}$). Die anderen Uranisotope haben wesentlich kürzere Halbwertszeiten. Thorium besteht ausschließlich aus dem langlebigen Isotop ^{232}Th ($t_{1/2} = 1.405 \cdot 10^{10} \text{ a}$). Ein weiteres, relativ langlebiges Isotop war ^{237}Np ($t_{1/2} = 2.14 \cdot 10^6 \text{ a}$), das aber bereits zerfallen ist. Alle diese Isotope unterliegen dem α -Zerfall.

- b) Zu welchem Zeitpunkt in der Vergangenheit war der Anteil beider Uranisotope gleich?

Im natürlichen Uran findet sich noch ein weiteres Isotop ^{234}U mit einem Anteil von etwa 0.005%. Es ist nicht mehr aus der Entstehungszeit der Erde vorhanden, sondern wird laufend durch Zerfall eines der vier oben genannten Isotope gebildet. Es hat sich ein radioaktives Gleichgewicht eingestellt, bei dem die Konzentration des ^{234}U konstant ist, d.h. die Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit gleich sind.

- c) Aus welchem der oben genannten Isotope entsteht ^{234}U durch eine Reihe von α - und β^- -Zerfällen? Geben Sie den Bildungsweg an.
- d) Berechnen Sie die Halbwertszeit von ^{234}U .

Die Gewinnung des Edelgases Radon ist aufgrund seiner kurzen Halbwertszeit ($t_{1/2} = 3.825 \text{ d}$) schwierig. Sie erfolgt aus dem Radiumisotop ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1598 \text{ a}$).



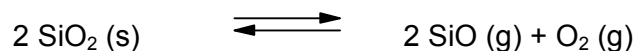
Dazu wird eine bestimmte Menge RaCl_2 in Wasser gelöst. Nachdem die Radonkonzentration 99% der Konzentration im radioaktiven Gleichgewicht erreicht hat, wird das Radon abgepumpt. Da die Halbwertszeit des ^{226}Ra viel größer als die des ^{222}Rn ist, kann man die Radiumkonzentration als konstant annehmen. Es gilt dann folgende Beziehung:

$$[^{222}\text{Rn}] = [^{226}\text{Ra}] \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 t})$$

- e) Nach welcher Zeit kann das Radon abgepumpt werden?
 f) Warum geht man nicht vom besser handhabbaren, unlöslichen RaSO_4 aus?

Aufgabe 3-16 Siliciummonoxid

Das in der Erdkruste am weitesten verbreitete Mineral ist Siliciumdioxid (SiO_2). Erhitzt man SiO_2 im Hochvakuum auf hohe Temperaturen ($>1000^\circ\text{C}$), zersetzt es sich zu gasförmigem Siliciummonoxid (SiO) und Sauerstoff nach der Reaktionsgleichung



Bei einer Temperatur von 1300°C beträgt die Gleichgewichtskonstante K_p für diese Reaktion $K_p = 3,9 \cdot 10^{-15} \text{ mbar}^3$.

Die thermodynamischen Daten für $\text{SiO}_2 (\text{s})$, $\text{SiO} (\text{g})$ und $\text{O}_2 (\text{g})$ bei verschiedenen Temperaturen sind in der folgenden Tabelle angegeben:

T [$^\circ\text{C}$]	$\text{SiO}_2 (\text{s})$		$\text{SiO} (\text{g})$		$\text{O}_2 (\text{g})$	
	ΔH_f [kJ mol $^{-1}$]	S [J mol $^{-1}\text{K}^{-1}$]	ΔH_f [kJ mol $^{-1}$]	S [J mol $^{-1}\text{K}^{-1}$]	ΔH_f [kJ mol $^{-1}$]	S [J mol $^{-1}\text{K}^{-1}$]
800	- 860,3	122,1	- 74,3	253,8	25,2	246,1
1000	- 846,4	134,2	- 67,1	260,0	32,3	252,1
1200	- 832,0	144,8	- 59,7	265,4	39,5	257,3

(Die Werte beziehen sich auf einen Standarddruck p^0 von 1,013 bar)

- a) Warum ist die bei Sauerstoff angegebene Bildungsenthalpie ΔH_f nicht Null, obwohl es sich um ein chemisches Element handelt?
 b) Berechnen Sie ΔH_R , ΔS_R und ΔG_R für diese Reaktion bei Temperaturen von 800°C , 1000°C und 1200°C . Ist die Reaktion exotherm oder endotherm?
 c) Geben Sie die Gleichgewichtskonstante K_p für diese Reaktion bei 800°C , 1000°C und 1200°C an.
 d) Berechnen Sie den Partialdruck von SiO , der sich im Gleichgewicht einstellt, wenn man festes SiO_2 im Hochvakuum auf 1300°C erhitzt.
 e) Wie kann man gasförmiges SiO erzeugen, ohne dass gleichzeitig Sauerstoff gebildet wird? Geben Sie zu Ihrem Vorschlag eine Reaktionsgleichung an!

Aufgabe 3-17 Löslichkeitsprodukt

Das Löslichkeitsprodukt K_L von Eisen(II)-hydroxid soll in einem Versuch potentiometrisch bestimmt werden. Dazu wird ein galvanisches Element aufgebaut. Die eine Halbzelle

besteht aus einer leicht sauren 0,01 molaren Fe^{2+} -Lösung, in die ein Eisenstab eintaucht. Als Referenzhalbzelle dient eine Kupferhalbzelle mit einer 0,5-molaren Cu^{2+} -Lösung. Es wird eine Spannung von 0,830V abgelesen.

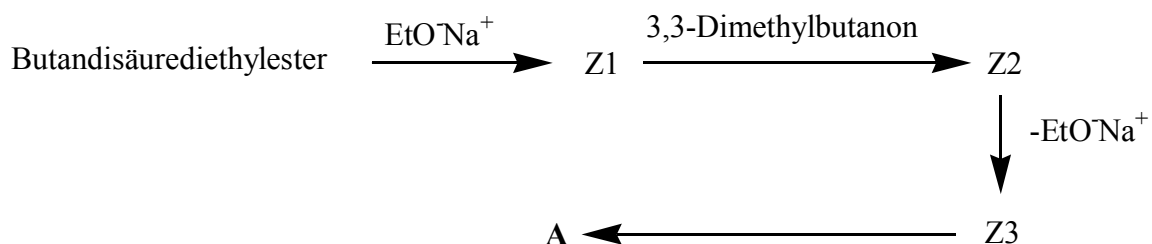
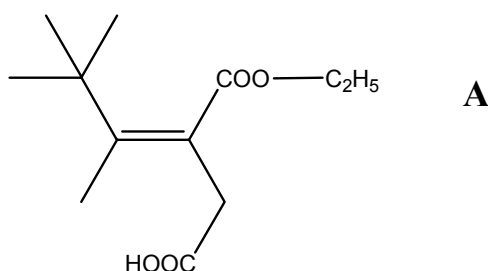
Nun wird der pH-Wert in der Eisenhalbzelle mit Natronlauge genau auf pH 12 eingestellt, wobei auf Ausschluss von Luft zu achten ist. Dabei fällt in der Lösung ein weißer Niederschlag aus. Die Spannung verändert sich auf 1,090 V. Der Versuch wird unter Standardbedingungen durchgeführt.

Standardredoxpotential Cu/Cu^{2+} : +0.340V

- Geben Sie Reaktionsgleichungen für die Abläufe in Reduktions- und Oxidationshalbzelle sowie die Gesamtgleichung an.
- Berechnen Sie das Standardredoxpotential von Fe/Fe^{2+} .
- Was passiert bei der Zugabe von Natronlauge in der Eisenhalbzelle? Geben Sie eine Reaktionsgleichung an.
- Was würde im Falle einer offenen Eisenhalbzelle bei Zugabe von Natronlauge passieren? Geben Sie eine Reaktionsgleichung an.
- Berechnen Sie aus dem Versuch das Löslichkeitsprodukt K_L von Eisen(II)-hydroxid. Geben Sie außerdem den $\text{p}K_L$ -Wert von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ an.

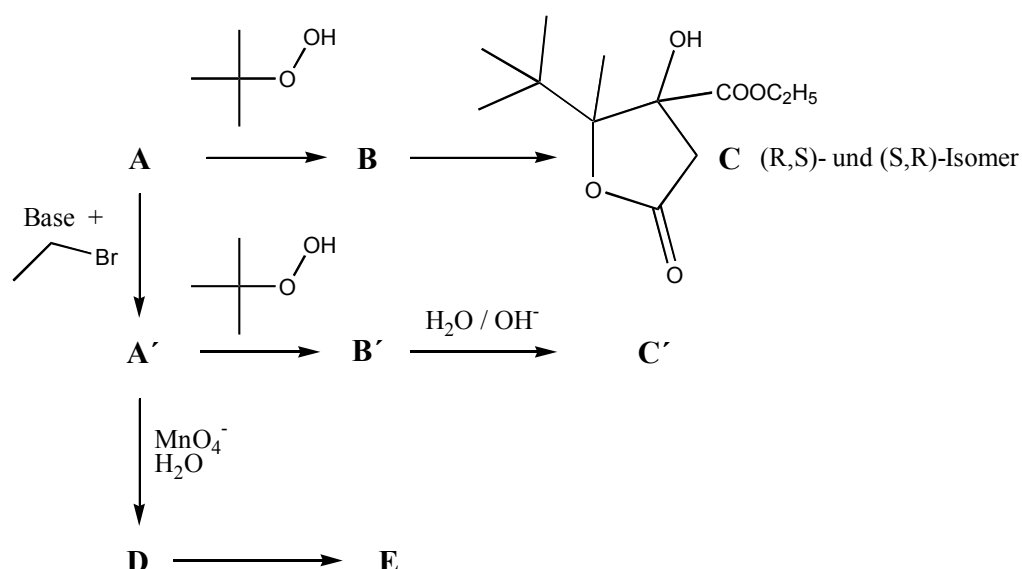
Aufgabe 3-18

Ester **A** (Abbildung) entsteht aus einer Mischung von 3,3-Dimethylbutanon, Butandisäure-diethylester und Natriumethanolat ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+$) im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 : 1.



- a) Stellen Sie den Reaktionsmechanismus zur Bildung von **A** aus den genannten Ausgangsstoffen auf (siehe Schema). Geben Sie die Zwischenstufen Z1, Z2 und Z3 an. Warum wird der Katalysator Natriumethanolat in stöchiometrischer Menge zugesetzt?

A wird folgenden Umsetzungen unterworfen:

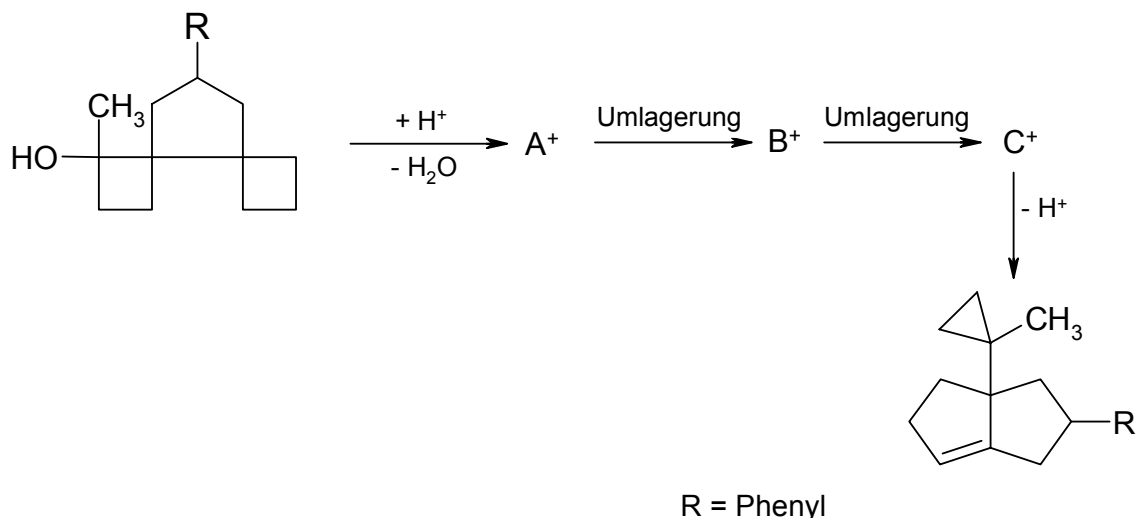


B ist sehr reaktiv und wandelt sich schnell in **C** um. Überführt man **A** in **A'**, so erhält man bei einer analogen Umsetzung das stabilere Produkt **B'**, welches sich erst nach alkalischer Aufarbeitung in **C'** umwandeln kann. Die Oxidation von **A'** mit verdünnter alkalischer Permanganat-Lösung führt jedoch nicht zu **C** sondern über **D** zu **E**.

- b) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **B**, **A'**, **B'**, **C'**, **D** und **E**. Geben Sie dabei jeweils an, ob und welche Stereoisomere auftreten.

Aufgabe 3-19

Im folgenden findet eine Gerüstumlagerung statt:



- a) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A⁺**, **B⁺** sowie **C⁺** und kennzeichnen Sie mit einem Pfeil in der Struktur, welche Bindung bei der Umlagerung wohin wandert (bei den beiden Umlagerungen wandert jeweils nur eine Bindung!)

Hinweis: Verbindung **B⁺** enthält bereits einen Dreiring

- b) Was ist hier die treibende Kraft für die Umlagerung?

Wenn **C⁺** nicht gleich ein Proton abspaltet, sondern zuvor noch mit dem im ersten Schritt abgespaltenen Wassermolekül reagiert, so entsteht **D**.

- c) Zeichnen Sie **D**, markieren Sie in **D** alle asymmetrischen C-Atome. Wieviele Stereoisomere existieren von **D**?

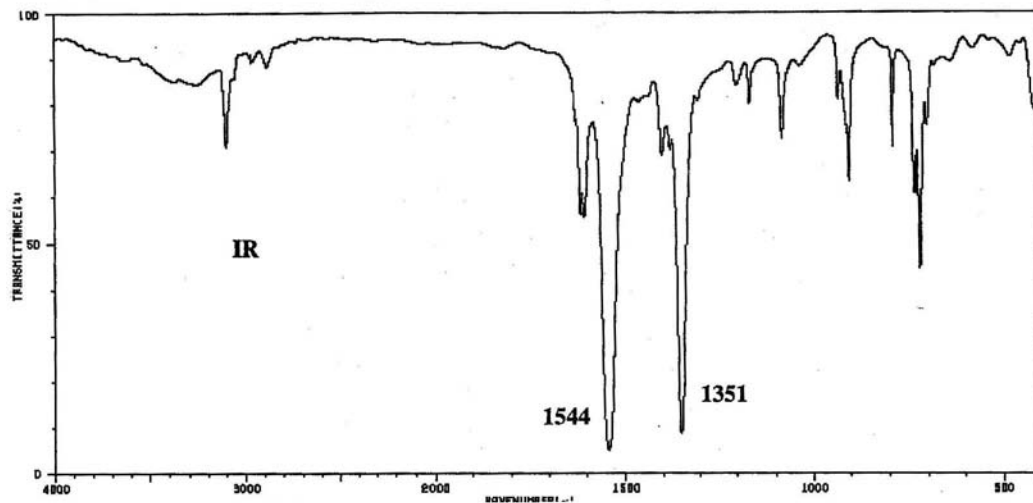
Aufgabe 3-20

Die Zusammensetzung einer organischen Verbindung, bestehend aus C, H, O und N wurde durch quantitative Elementaranalyse wie folgt ermittelt: 37,02% C; 2,22% H; 18,50% N. Der höchste Peak im Massenspektrum der Verbindung liegt bei $m/Z = 227$.

- a) Ermitteln Sie die Summenformel der gesuchten Verbindung.

Die folgende Abbildung zeigt das IR-Spektrum der Verbindung:

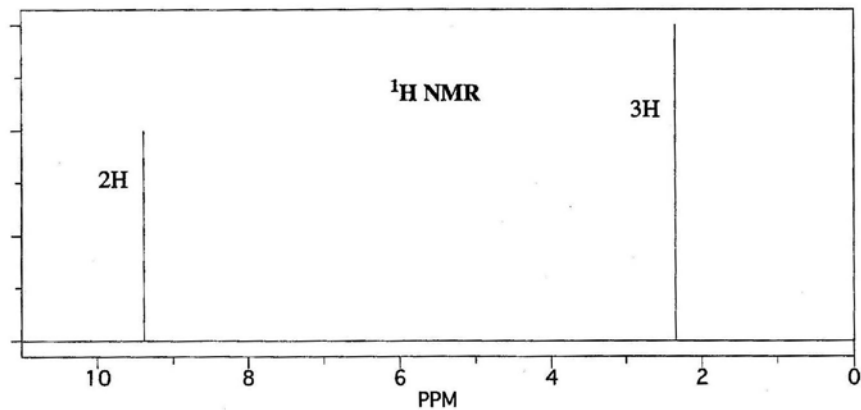
Aufgaben 3.Runde, Klausur 2



Man erkennt zwei starke Absorptionsbanden bei 1544cm^{-1} und 1351cm^{-1} .

b) Auf welche Gruppe(n) im Molekül deuten diese Signale hin? (Nutzen Sie die beigelegte IR-Tabelle.)

Weiterhin ist das ^1H -NMR Spektrum der Verbindung gegeben:



c) Benutzen Sie alle Informationen, um die Struktur der Verbindung zu ermitteln. Zeichnen Sie die Lewisformel.

d) Unter welchem Namen und für welche besondere physikalische Eigenschaft ist die gesuchte Verbindung bekannt?

Vierte Runde (Theorie)

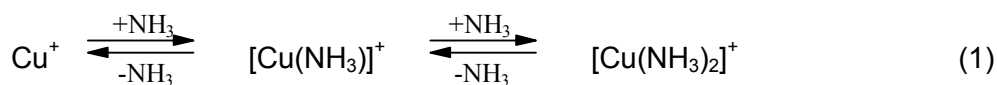
(Es stand dieselbe Formelsammlung wie in der 3.Runde und ein Periodensystem zur Verfügung)

Aufgabe 4-1 Kupfer(I)-bromid

Kupfer(I)-bromid ist ein schwerlösliches Salz ($pK_L = 7,4$).

a) *Wie viel Wasser wird benötigt, um 1 Gramm CuBr vollständig zu lösen?*

Mit Ammoniak reagieren Kupfer(I)-ionen unter Bildung von Diamminkupfer(I)-ionen :



Die Gleichgewichtskonstanten für die beiden Komplexbildungsschritte betragen $\lg K_1 = 6,18$, $\lg K_2 = 4,69$.

Zum Auflösen von 1 g CuBr steht eine Ammoniaklösung ($c = 0,1 \text{ mol/L NH}_3$) zur Verfügung.

b) *Welches Volumen dieser NH_3 -Lösung wird zum Auflösen des CuBr benötigt?*

c) *Geben Sie das konditionelle Löslichkeitsprodukt von CuBr in der resultierenden Lösung an.* $K_{L(\text{kond})} = \{c(\text{Cu}^+) + c([\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+) + c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+)\} \cdot c(\text{Br}^-)$

Aufgabe 4-2: Thermodynamik der Xylole

Die Xylole (Dimethylbenzole) werden aus Naphtha, der mittleren Erdölfraktion, gewonnen und stellen sehr wertvolle Ausgangsprodukte für die Herstellung von Kunststoffen dar. Da der natürliche Gehalt von Xylenen bei nur wenigen Prozent liegt, werden Naphthafractionen dem so genannten Reforming-Prozess unterworfen, bei dem durch Cyclisierung und Dehydrierung aromatische Kohlenwasserstoffe gebildet werden.

Bei der Verbrennung von 1 mol flüssigem p-Xylol werden bei konstantem Druck und Standard-Bedingungen 4551,4 kJ/mol frei.

a) *Geben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung für diese Verbrennungsreaktion an.*

b) *Berechnen Sie mit Hilfe der Verbrennungswärme die Standard-Bildungsenthalpie ΔH_f^0 des flüssigen p-Xylole.*

(Das Ergebnis stimmt nicht mit dem in der Tabelle angegebenen Wert überein)

Der Bedarf der Industrie an verschiedenen Xylol-Isomeren ist sehr unterschiedlich, wobei die benötigte Menge an p-Xylol am größten ist, gefolgt von o-Xylol und m-Xylol. Die Isomerisierungsreaktionen von Xylenen, welche in der Gasphase unter katalytischer Wirkung von Lewis-Säuren ablaufen, haben daher eine große technische Bedeutung.

- c) Berechnen Sie die Standard-Reaktionsenthalpie ΔH_f^0 und Standard-Reaktionsentropie ΔS_f^0 für die Umwandlung von o-Xylol in p-Xylol in der Gasphase bei $T = 500 \text{ K}$. Nehmen Sie dabei an, dass die Wärmekapazitäten temperaturunabhängig sind. Nutzen Sie die unten angegebenen thermodynamischen Daten.
- d) Berechnen Sie die prozentualen Anteile der drei Xylol-Isomere in der Gleichgewichtsmischung bei $T = 500 \text{ K}$.

Im industriellen Verfahren werden saure Zeolith-Katalysatoren für die Isomerisierungsreaktion eingesetzt. Sie enthalten lange Kanäle, deren Durchmesser so gewählt ist, dass das para-Isomer schnell hinein- und hinausdiffundieren kann, während die anderen Isomere im Katalysator festgehalten werden. Auf diese Weise kann ein Anteil des p-Xylols von etwa 80% erreicht werden.

- e) Welches Prinzip wird dabei ausgenutzt?

Benötigte Daten:

	ΔH_f^0 [kJ/mol]	S^0 [J/(molK)]	$C_p(l)$ [J/(molK)]	$C_p(g)$ [J/(molK)]	T_s [K]	ΔH_{verd} [kJ/mol]
o-Xylol	-24,4	246,0	187,7	171,6	417,0	36,2
m-Xylol	-25,4	253,8	184,6	167,1	412,3	35,7
p-Xylol	-24,4	247,2	182,2	167,4	411,4	35,7
CO ₂	-393,5					
H ₂ O	-285,8					

Aufgabe 4-3: Kinetik von Iodethan

- a) Berechnen Sie aus den Daten von Tabelle 1 das Löslichkeitsprodukt von AgI bei 25°C.
- b) Berechnen Sie nun das Löslichkeitsprodukt bei 75°C. War das Ergebnis zu erwarten?

Es soll nun der thermische Zerfall von Iodethan in Iodwasserstoff und Ethen untersucht werden – man will also die Geschwindigkeitskonstante bestimmen. Dazu wird eine Probe Iodethan auf 600 K für eine bestimmte Zeit erhitzt. Das entstandene HI wird durch einen Stoff, der selektiv HI bindet, absorbiert. Das übriggebliebene Iodethan wird bei 25 °C mit 50 ml 1M NaOH versetzt und mit 200 mL 1M Salpetersäure angesäuert. Zu diesem Gemisch wird nun 0,1 g AgNO₃ gegeben. Eine Silberelektrode wird in die Lösung getaucht und das Potential gegen eine Kalomelektrode gemessen ($\epsilon_{\text{Kalomel}} = 0,283 \text{ V}$). In Tabelle 2 befindet sich die EMK in Abhängigkeit von der Zeit bei 600 K.

- c) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der Zerfallsreaktion bei 600 K und begründen Sie, dass die selektive Absorption von HI notwendig ist.

- d) Geben Sie das Potential der Silberelektrode in Abhängigkeit der Iodidkonzentration an.
- e) Welche Reaktionsordnung besitzt der Zerfall? Geben Sie die Iodidkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit an.
- f) Setzen Sie das Ergebnis von e) in das Ergebnis von d) ein und berechnen Sie die EMK ($\varepsilon_{\text{Kalomel}} - \varepsilon_{\text{Ag}}$) in Abhängigkeit von der Zeit. Vereinfachen Sie den Ausdruck. Ermitteln Sie anhand einer geeigneten graphischen Auftragung der Werte von Tabelle 2 die Geschwindigkeitskonstante und die Anfangsmenge an Iodethan in g. Hinweis: Bestimmen Sie Steigung und Achsenabschnitt graphisch!

Tabelle 1

	ΔH_f° [kJ/mol]	ΔG_f° [kJ/mol]	E° [V]
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$			0,799
$\frac{1}{2} \text{I}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{I}^-$			0,535
$\text{AgI}_{(\text{s})}$	-61,84	-66,19	
$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	105,79		
$\text{I}^-_{(\text{aq})}$	-56,78		
$\text{Ag}_{(\text{s})}$		0,0	
$\text{I}_{2(\text{s})}$		0,0	
$\text{HI}_{(\text{g})}$	26,5	1,7	
$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{g})}$	52,5	68,4	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}_{(\text{g})}$	-8,1	19,2	

Tabelle 2

t [h]	EMK [mV]
2	365
5	361
8	356
14	347
19	340

Aufgabe 4-4 Einzelmolekülspektroskopie

Biologische Zellen wie auch die subzellulären Einheiten (Organellen) werden durch Lipid-Doppelmembranen voneinander abgegrenzt. Zur Aufklärung von deren Struktur und Funktion hat in den letzten Jahren die Fluoreszenz-Einzelmolekülspektroskopie wichtige Beiträge geleistet. Bei dieser Methode werden lipid-artige fluoreszierende Farbstoffmoleküle (Fluorophore) wie z.B. "DiO" (3,3'-Diocetadecyloxacarbocyaninperchlorat, Struktur siehe nächste Seite) als Marker in Membranen integriert und deren Bewegung über die emittierte Fluoreszenz der einzelnen Moleküle mittels hochsensitiver CCD-Kameras verfolgt. Dazu beleuchtet man die Membranen meistens mit intensiven (kW/cm^2) Laserpulsen von einigen ms Dauer.

Zur Modellierung natürlicher Membranen verwendet man 50 μL einer 10 mM Lösung von DOPC (1,2-Dioleoyl-sn-Glycero-3-Phosphocholin) in Chloroform. Nach Zugabe methanolischer DiO-Lösung füllt man mit Chloroform auf 100 μL auf.

- a) Wieviel μL einer methanolischen DiO-Lösung (10 $\mu\text{g}/\text{L}$) muss man hinzufügen, damit sich pro 100 μm^2 Lipid-Doppelmembran (Chloroform-frei) 50 DiO-Moleküle befinden (Anmerkung: Jedes DOPC-Molekül beansprucht 0,64 nm^2 in der Lipid-Membran)

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

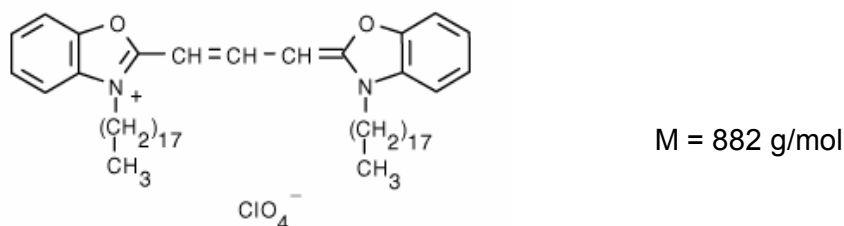
Innerhalb von DOPC-Doppelmembranen diffundieren Lipidmoleküle bei Raumtemperatur mit einem Diffusionskoeffizienten von $D = 6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Pro Bildaufnahme werden 10 ms zur Belichtung und 25 ms für den Ausleseprozess benötigt. Für das gemittelte Quadrat der zurückgelegten Entfernung Δx gilt $\langle (\Delta x)^2 \rangle_T = 2 f D \Delta t$ mit f als Freiheitsgrad (Dimension) der Bewegung und Δt als zeitlicher Abstand zweier Aufnahmen. ($\langle A \rangle_T$ ist das zeitliche Mittel von A.)

- b) Wie groß ist die Strecke (in μm), die sich ein membrangebundenes Molekül zwischen zwei aufeinanderfolgenden Aufnahmen im Mittel bewegt?
- c) Wie groß ist diese Strecke nach 4 Aufnahmen?
- d) Wie lange dauert es durchschnittlich, bis ein Lipidmolekül die Ausdehnungen einer Zelle ($10 \mu\text{m}$) innerhalb der hier betrachteten Modellmembran "durchwandert" hat?

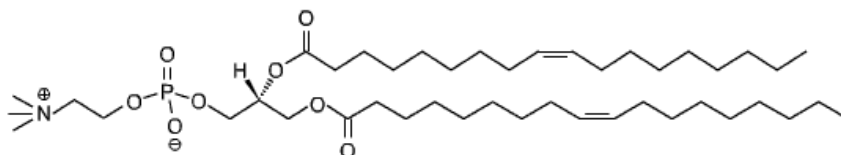
Nach Absorption eines Photons kann ein Molekül unter Rückkehr in den Grundzustand fluoreszieren, es kann jedoch auch in einen längerlebigen angeregten Zustand (Triplet-zustand) überwechseln. Aus diesem heraus kann es irreversibel chemisch abreagieren und bleichen. DiO bleiche unter den gewählten Anregungsbedingungen exponentiell mit einer Halbwertszeit von 75 ms.

- e) Nach wie vielen Aufnahmen sind noch 10% aller in einem untersuchten Membranabschnitt ursprünglich vorhandenen DiO-Moleküle fluoreszent?

Struktur und Molmasse von DiO



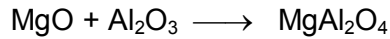
Struktur von DOPC



Aufgabe 4-5 Festkörperchemie: Spinelle

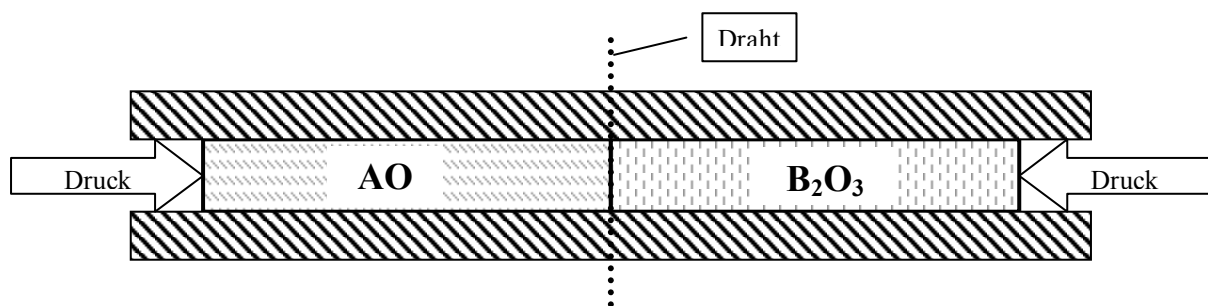
Spinelle sind eine große Gruppe von Verbindungen mit der allgemeinen Formel AB_2O_4 . Die Mutterverbindung, das Mineral Spinell, hat die Zusammensetzung $MgAl_2O_4$. Seine edlen Varietäten werden als Edelsteine verwendet.

Spinelle können am einfachsten durch direkte Reaktion der einzelnen Oxide dargestellt werden:

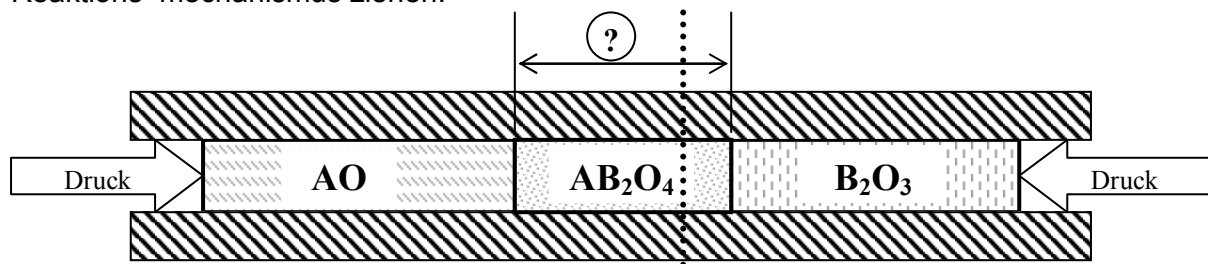


Die Reaktion läuft erst bei sehr hohen Temperaturen ($> 1800\text{ }^\circ\text{C}$) mit merklicher Geschwindigkeit ab, da erst dann die Beweglichkeit der Teilchen im Festkörper genügend groß wird.

Zur Bestimmung des Reaktionsmechanismus der Bildung von Spinellen werden zwei Blöcke der Metalloxide AO und B_2O_3 zusammengepreßt und erhitzt.



Die Grenzfläche wird dabei z. B. durch einen dünnen Draht markiert. Die Reaktion läuft nun ab, indem Ionen durch die Grenzfläche diffundieren. Nach einer Weile hat sich etwas Spinell gebildet. Aus der Lage des Drahtes lassen sich dabei Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus ziehen.



Prinzipiell sind drei Grundmechanismen denkbar:

- (i) nur die Kationen A^{2+} und B^{3+} diffundieren
- (ii) nur die Ionen von AO diffundieren (A^{2+} und O^{2-})
- (iii) nur die Ionen von B_2O_3 diffundieren (B^{3+} und O^{2-})

a) Entscheiden Sie für jeden der drei Fälle, in welchem Verhältnis die Ionen diffundieren müssen, um die Elektroneutralität zu wahren!

b) Entscheiden Sie für jeden der drei Fälle, wo in der AB_2O_4 -Schicht der Draht, der die ursprüngliche Grenzfläche markiert hat, nach Beendigung der Reaktion zu finden ist!

c) Warum wird der Draht trotzdem manchmal an anderen Stellen gefunden, als in (b) vorausgesagt?

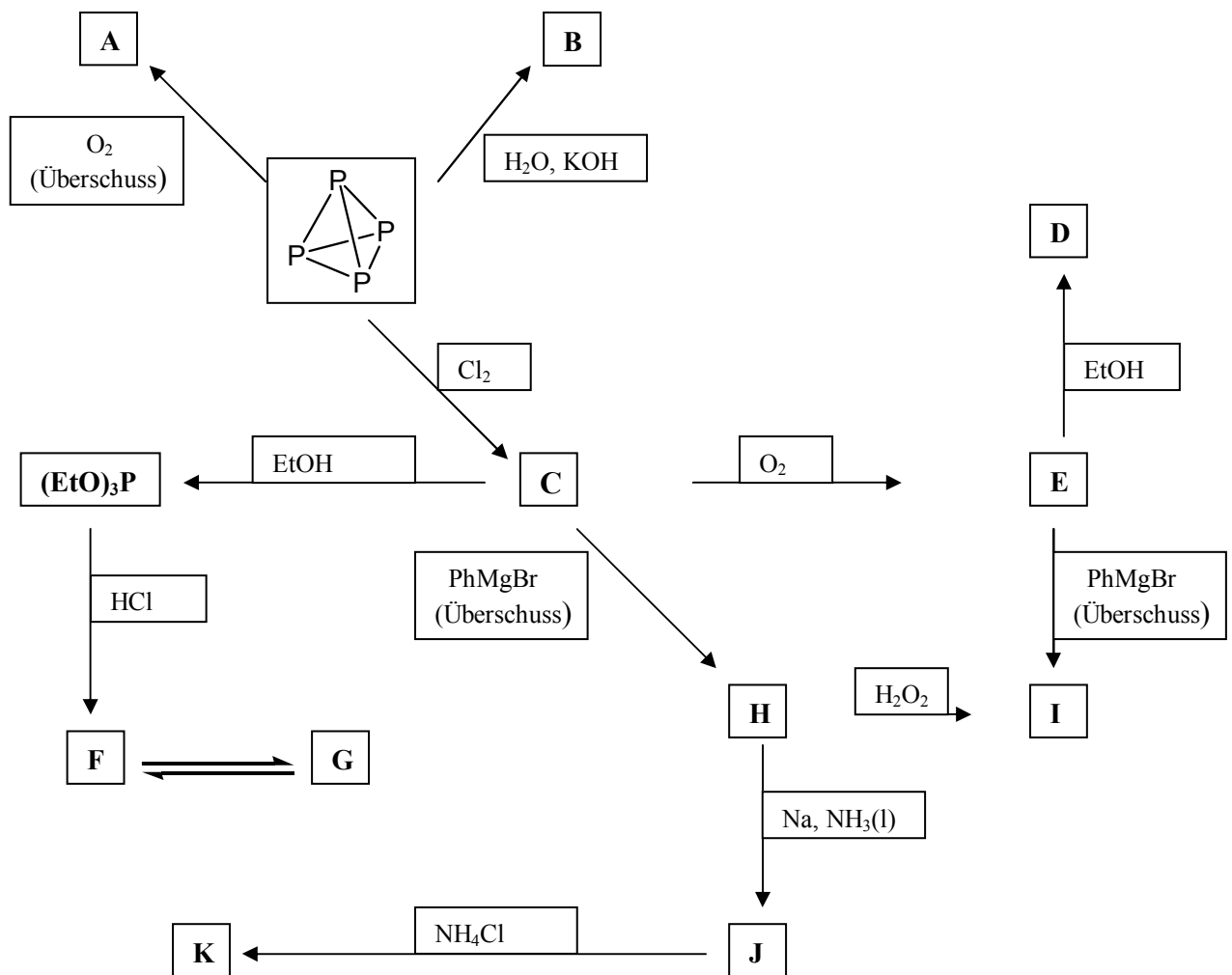
Aufgabe 4-6: Chemie des Phosphors

Bestimmen Sie die Verbindungen A bis K.

Hinweise: Die stöchiometrischen Verhältnisse sind nicht angegeben.

F: Als Nebenprodukt entsteht ein Äquivalent Chloralkan.

J: J ist ein Salz.

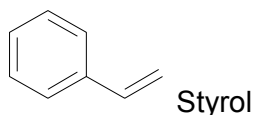


Aufgabe 4-7 Anionische Polymerisation

Während bei der freien radikalischen Polymerisation schon hohe Polymerisationsgrade von Beginn der Polymerisation an erhalten werden, steigt bei der anionischen Polymerisation im idealen Fall der Polymerisationsgrad linear mit dem Monomerumsatz an (keine

Abbruchsreaktion während der Polymerisation). Zudem gewährleistet die schnelle Initiierungsreaktion mit carbanionischen Verbindungen wie sec-Butyllithium eine enge Molekulargewichtsverteilung. Der (zahlengemittelte) Polymerisationsgrad P_n bezeichnet die Zahl der Monomereinheiten pro Polymermolekül.

Mit Hilfe der anionischen Polymerisation sollen mittels eines einzigen Ansatzes verschiedene Polystyrolproben bei 25 %, 50 % und 75 % Monomerumsatz synthetisiert werden.



- a) Es wird eine Reaktion mit 100 g Styrol und 1,54 g sec-Butyllithium angesetzt. Berechnen Sie die mittleren Polymerisationsgrade (Zahlenmittel) der Proben bei 25, 50 und 75 % Monomerumsatz.
- b) Ziel der Polymerisation ist es, Proben gleicher Masse von Polystyrol mit drei verschiedenen Polymerisationsgraden zu bekommen. Berechnen Sie die Volumenanteile der zu entnehmenden Lösungen bei 25, 50 und 75 % Umsatz, damit die Massen an reinem Polymer (ohne Monomer oder etwaiges Lösungsmittel) für alle drei Polymerisationsgrade gleich sind. Vernachlässigen Sie hierzu Änderungen des Volumens infolge der Polymerisation. Beziehen Sie die Volumenanteile auf die ursprüngliche Lösung vor Start der Reaktion. Berücksichtigen Sie, dass bei der letzten Probeentnahme bei 75 % die gesamte Restlösung entnommen und aufgearbeitet werden soll.

Polymeranalytik

Von einem synthetisierten Polymer wird mit Hilfe der Massenspektrometrie (matrix assisted laser desorption ionization, time-of-flight, MALDI-TOF-MS) die Verteilung der molaren Masse analysiert. Die MALDI-TOF-Technik gewährleistet minimale Fragmentierung der Polymermoleküle. Man erhält nach Abzug des Ladungsträgers (Ag^+) folgende Häufigkeitsverteilung:

Molare Masse M [g/mol]	890	994	1098	1202	1306
Häufigkeit der Moleküle in der Mischung h [mol-%]	2,5	25	45	25	2,5

- c) Wie lautet das Monomer des Polymers und welche Endgruppe trägt das Polymer, wenn sec-Butyllithium als Initiator verwendet wurde. Berechnen Sie den Polymerisationsgrad einer jeden Spezies.
- d) Berechnen Sie aus obiger Tabelle zwei Mittelwerte des Molekulargewichts,

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

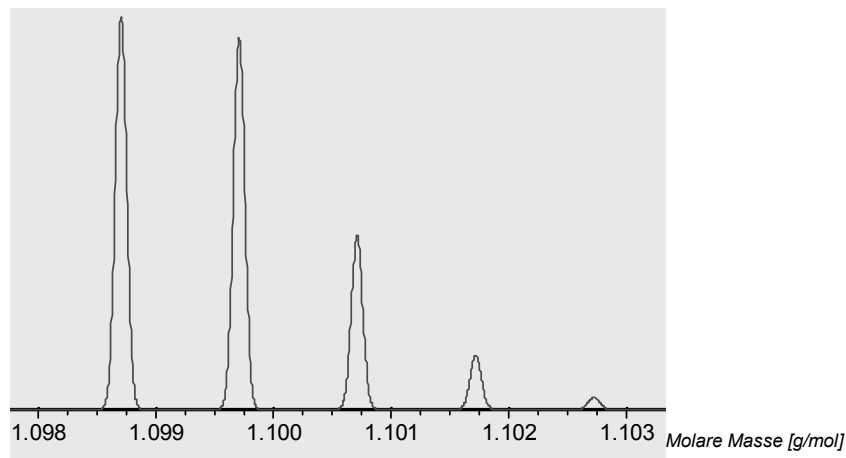
das Zahlenmittel M_n , definiert als
$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} h_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} h_i}$$

und das Gewichtsmittel M_w , definiert als
$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} w_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} h_i \cdot M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} h_i \cdot M_i}$$

(w entspricht dem Gewichtsanteil der einzelnen Moleküle in der Mischung).

Bilden Sie den Quotienten aus M_w und M_n . Berechne ebenfalls den Quotienten aus M_n und M_w für das monodisperse Rinderinsulin (einzige Spezies bei 5733,5 g/mol). Welche Bedeutung hat damit der Quotient M_w/M_n ?

- e) Vergrößert man das MALDI-TOF-Spektrum, so entdeckt man eine feinere Strukturierung der Einzelpeaks wie z.B. für den Peak bei 1098 g/mol simuliert wurde. Begründen Sie das Auftreten der zusätzlichen Signale.

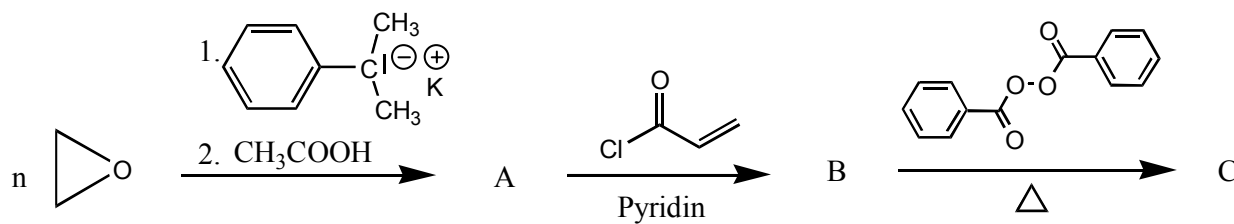


Syntheschema

Neben den gewöhnlichen linearen Polymeren sind auch andere Polymerarchitekturen von großem Interesse. Mit der Verknüpfung verschiedener Methoden lassen sich neue Strukturen synthetisieren.

- f) Geben Sie die Formeln von A, B und C an. Skizzieren Sie die Architektur (Aufbau) von C schemenhaft. Welchen gängigen Namen besitzt Produkt A? Welche Komplikationen, die die geplante Architektur stören, könnten im letzten Schritt auftreten?

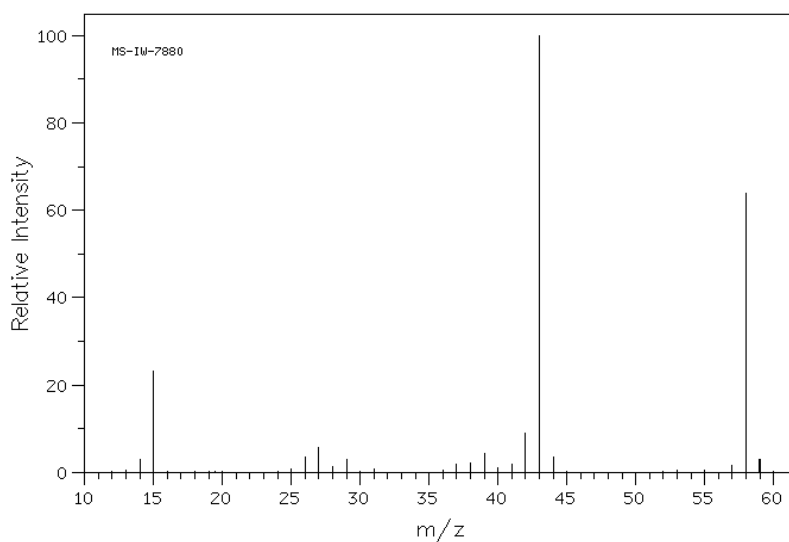
Aufgaben 4.Runde (Theorie)



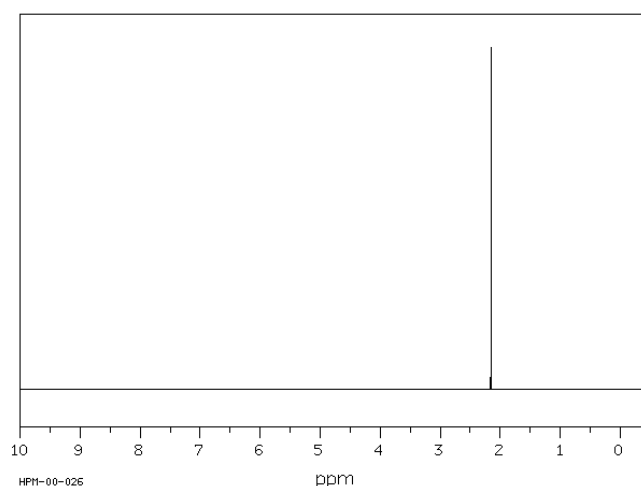
Aufgabe 4-8 Organische Strukturanalyse

a) Welche organische, aus drei Elementen bestehende Verbindung A (chemische Formel und Bezeichnung) liefert die folgenden Spektren?

Massenspektrum



^1H - NMR- Spektrum



b) Ordnen Sie im Massenspektrum jedem größeren Peak (Massenzahl 15, 27, 42, 43, 58) ein entsprechendes kationisches Molekülfragment zu. Warum taucht im ^1H - NMR- Spektrum nur ein Peak auf?

Reagiert Verbindung A im sauren Milieu mit sich selbst, entsteht in einer reduktiven Kupplung überwiegend Pinakol.

c) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung und benennen Sie Pinakol nach den IUPAC-Regeln!

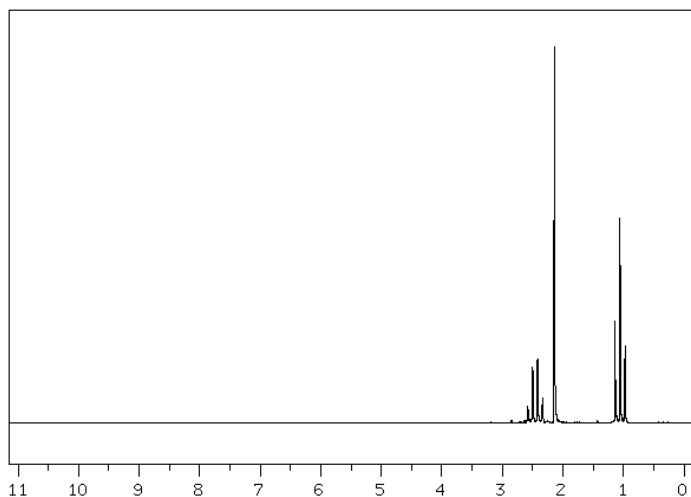
Pinakol - Pinakolon - Umlagerung

Destilliert man Pinakol mit sehr starker Schwefelsäure, so entsteht unter Wasserabspaltung und intramolekularer Umlagerung Pinakolon (2,2- Dimethyl-butan-3-on).

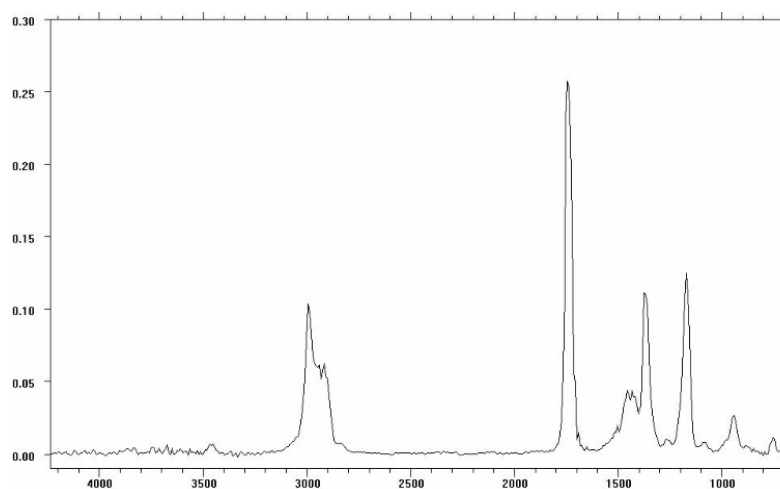
d) Formulieren Sie Reaktionsgleichung sowie -mechanismus der Umlagerung!

e) Eine zu A homologe Verbindung liefert die beiden unten gezeigten Spektren. Um welche Verbindung handelt es sich?

^1H - NMR- Spektrum

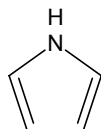


IR- Spektrum

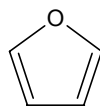


Aufgabe 4-9 Heteroaromaten

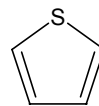
Die folgenden Moleküle sind Vertreter der Heteroaromaten. Heteroaromaten sind aromatische Systeme, bei denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Heteroatome ersetzt sind.



Pyrrol



Furan



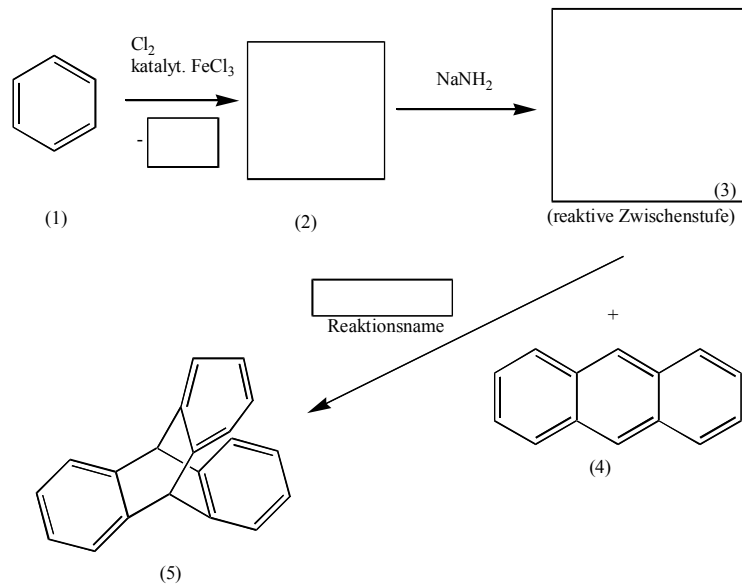
Thiophen

- Wann ist ein π -Elektronensystem aromatisch? Nennen Sie 4 Bedingungen.
- Zeichnen Sie für Pyrrol mesomere Grenzstrukturen, die den aromatischen Charakter hervorheben.
- Ordnen Sie die gegebenen Moleküle nach steigender Aromatizität. Begründen Sie die gewählte Reihenfolge.
- In welcher Position erwarten Sie eine elektrophile aromatische Substitution des Pyrrols? Begründen Sie.
- Geben Sie die Produkte folgender Reaktionen an:

Aufgabe 4-10 Organische Synthese

- Vervollständigen Sie das folgende Reaktionsschema

Aufgaben 4.Runde (Theorie)

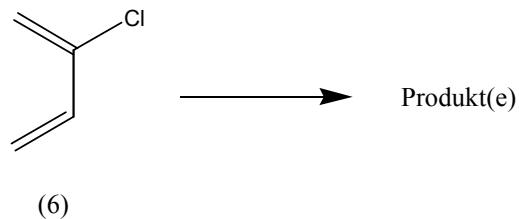


b) Benennen Sie die Verbindung (2)

c) Wie wird die reaktive Zwischenstufe (3) bezeichnet ?

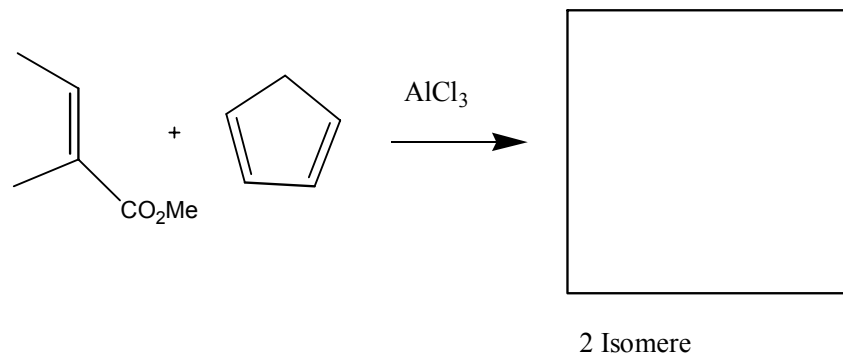
d) Wie heißt die Namensreaktion von (3) mit (4) zu (5). Wie heißt Verbindung (5) ?

Im folgenden reagieren zwei Moleküle der Verbindung (6) miteinander in der Namens-Reaktion von d) zu einem oder mehreren möglichem Produkt(en)



e) Zeichnen Sie die Strukturformeln des/der möglichen Produkte(s)

f) Vervollständigen Sie das Reaktionsschema der folgenden Reaktion mit Endo-Selektivität:



g) In welcher stereochemischen Beziehung stehen die beiden Isomere zueinander ?

Vierte Runde (Praxis)

Aufgabe Praxis 4-11 Synthese

Durchführung:

In einem großen Reagenzglas werden 1,0 g 2,3-Dihydroxynaphthalin in 10 ml Wasser bei etwa 60 °C mit 0,30 g NaOH-Kügelchen versetzt, so dass eine klare Lösung resultiert. Diese wird auf Raumtemperatur (20...25 °C) abgekühlt (z.B. mit kühlem Wasserbad). Zu der Lösung gibt man unter gelindem Schwenken tropfenweise 0,65 mL Acetanhydrid (mit der Spritze), wobei bereits nach wenigen Tropfen das Produkt als Feststoff ausfällt. Nach jeder weiteren Zugabe von Acetanhydrid ist der dicke Brei durch kräftigeres Schütteln/Schwenken gut zu durchmischen. Gegebenenfalls kann mit dem Glasstab umgerührt werden.

Die Mischung wird dann mit 10 ml dest. Wasser vermischt, 5 Minuten später für ca. 10 Minuten bei 60 °C gelagert (warmes Wasserbad), bis sie neutral oder schwach sauer reagiert, dann auf 15 °C (Wasserbad) abgekühlt und etwa 10 Minuten bei dieser Temperatur belassen.

Das Produkt wird abgesaugt, mehrmals mit wenig kaltem dest. Wasser gewaschen und auf dem Filterpapier trocken gepresst. Vom Rohprodukt werden etwa 10 mg (= Probe 1) abgenommen und an der Luft getrocknet.

Der Rest des Rohproduktes wird in maximal 10 mL ca. 50%-igem Ethanol (selbst herstellen) in der Hitze gerührt und ggf. durch Zusatz von etwas 96%-igem Ethanol vollständig in der Hitze gelöst. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt in Form glitzernder Plättchen aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation kann dann mit einem Eisbad gekühlt werden.

Das gereinigte Produkt wird abgesaugt, mit wenig kaltem 50%-igem Ethanol gewaschen, auf Filterpapier trockengepresst und an der Luft getrocknet.(= Probe 2)

Von Probe 2 sind Masse und Schmelzpunkt zu bestimmen.

Von 2,3-Dihydroxynaphthalin, Probe 1 und Probe 2 wird ein DC angefertigt (Laufmittel Aceton/n-Hexan 1:2, selbst herstellen). Das Dünnschichtchromatogramm wird nach dem Trocknen unter UV-Licht betrachtet, die Substanzflecken werden mit Bleistift markiert und mittels Kapillare mit verdünnter FeCl_3 -Lösung benetzt.

Es sind die R_F -Werte anzugeben.

a) *Geben Sie die Reaktionsgleichung sowie den Mechanismus für die durchgeführte Reaktion an.*

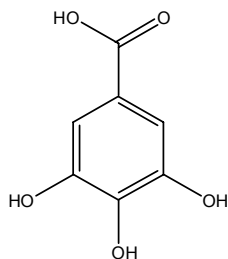
b) *Welche Verbindungen könnten als Nebenprodukte entstehen?*

c) *Abbildung 1 (Anhang) zeigt das ^1H -NMR-Spektrum und das ^{13}C -NMR-Spektrum des zu synthetisierenden Produktes. Zeichnen Sie die Struktur der Verbindung und ordnen Sie*

die gekennzeichneten Signale des $^1\text{H-NMR-Spektrums}$ den entsprechenden Wasserstoffatomen zu.

- d) Früher wurde Tinte aus Eisensalzen und Gallussäure (siehe Abbildung 2) hergestellt. Wie wurde damals Gallussäure gewonnen?
- e) Welche Analogie besteht zwischen der Herstellung dieser Gallus-Tinte und der von Ihnen durchgeführten Nachweisreaktion mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$?

Abbildung 2: Gallussäure



- f) Phenole wie z.B. Gallussäure wurden und werden in der Feuerwerkerei zur Herstellung von Pfeifsätzen verwendet. Geben Sie an, in welchem Massenverhältnis Gallussäure und Kaliumchlorat (KClO_3) gemischt werden müssen, um bei der Verbrennung nur Wasser, Kohlendioxid und KCl zu liefern.

Aufgabe Praxis 4-12 Analyse

Durchführung:

Mittels Säure-Base-Titration ist der Gehalt einer Probe an Ammoniumchlorid zu bestimmen.

- 1) Es ist die zur Titration zu verwendende NaOH -Lösung selbst herzustellen. Man löst eine bestimmte Menge festes NaOH in etwa 100 mL Wasser (im 250 mL Maßkolben) und füllt auf 250 mL auf, so dass eine etwa 0,1-molare NaOH -Lösung resultiert. Durch mindestens zweimalige Titration einer Probe von etwa 100 bis 150 mg Oxalsäure-Dihydrat $\text{HOOC-COOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Oxalsäure-Dihydrat auf 0,1 mg genau abwägen, quantitativ in Erlenmeyer-Kolben überführen und in etwa 50 mL dest. Wasser lösen) gegen Phenolphthalein ist der Faktor (Titer) der Natronlauge zu bestimmen.

Mit dieser Natronlauge ist anschließend eine Probe Ammoniumchlorid unbekannter Konzentration zu titrieren.

- 2) **AM PLATZ:** Ammoniumchlorid-Lösung (im 2. Maßkolben, als "Analyse" gekennzeichnet) zur Markierung auffüllen.

IM ABZUG: Im Erlenmeyerkolben sind 10 mL der Formaldehydlösung vorzulegen, mit etwa 50 bis 100 mL dest. Wasser aufzufüllen, mit 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung zu versetzen.

AM PLATZ: Die verdünnte Formaldehydlösung ist mit Natronlauge exakt zu neutralisieren. Zu dieser Vorlage wird anschließend ein Aliquot (20 oder 25 mL) der

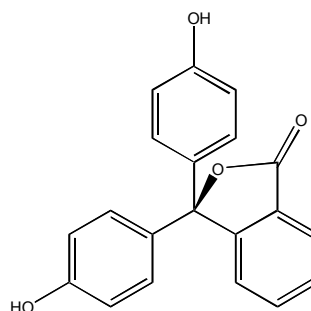
Aufgaben 4. Runde (Praxis)

Ammoniumchloridlösung gegeben und mit Natronlauge bis zum erneuten Farbumschlag titriert (Die Färbung sollte am Äquivalenzpunkt mindestens 1 Minute erhalten bleiben.).

Diese Titration wird wiederholt, um ein reproduzierbares Analysenergebnis zu liefern.

- Geben Sie den Gehalt Ihrer Probe an Ammoniumchlorid (in mg) an.
- Geben Sie alle für diese Analyse wichtigen Reaktionsgleichungen an.
- Skizzieren Sie die Titrationskurve für i) die Titration von Ammoniumchlorid mit Natronlauge ($pK_s(\text{NH}_4^+) = 9,25$) und ii) die Titration von Ammoniumchlorid mit Natronlauge in Gegenwart von Formaldehyd.
- Geben Sie an, welche Voraussetzung ein Säure-Base-Indikator erfüllen muss, um für diese Titration geeignet zu sein.
- Oxalsäure-Dihydrat dient bei dieser Aufgabe als "Urtiter". Welche Eigenschaften muss eine Substanz haben, um als Urtiter verwendbar zu sein?
- Welche der folgenden Verbindungen sind nicht als Urtiter geeignet?:
 NH_4SCN , KIO_3 , Zn , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaCl
- Abbildung 3 zeigt die Formel von Phenolphthalein, wie es als farblose Verbindung in saurer Lösung vorliegt. Zeichnen Sie die Strukturformel von Phenolphthalein, wie es als rote Verbindung in basischer Lösung vorliegt.

Abbildung 3: Phenolphthalein, farblose Form



Aufgaben 4.Runde (Praxis)

Teil 2

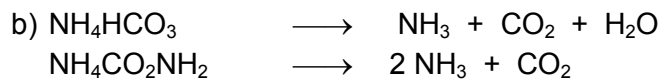
Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden

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

Die Lösungen der ersten Runde

Lösung Aufgabe 1-1

- a) Angegeben werden auch
- | | | |
|-------|-------------------------------|------------------------------|
| (i) | Ammoniumhydrogencarbonat | NH_4HCO_3 |
| (ii) | Ammoniumcarbonat | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ |
| (iii) | ein Gemisch aus (i) und (ii). | |



Ein Gemisch aus 1 mol Ammoniumhydrogencarbonat ($M = 79,06 \text{ g/mol}$) und 1 mol Ammoniumcarbamat ($M = 78,08 \text{ g/mol}$) wiegt 157,14 g und liefert beim Erhitzen 6 mol Gase.

1 g Hirschhornsalz wandelt sich demnach in der Hitze in $n = 6 \cdot (1/157,14) \text{ mol}$ Gas um.

Mit der allgemeinen Gasgleichung $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ergibt sich für das Gasvolumen

$$V = \frac{6 \cdot 1,8,314 \cdot (180 + 273)}{157,14 \cdot 1,013 \cdot 10^5} \text{ m}^3 = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \quad \quad \quad \mathbf{V = 1,42 \text{ dm}^3}$$

c) Es ist $p(\text{H}) + p(\text{H}_2) = 0,98 \text{ bar}$ und $\frac{p^2(\text{H})}{p(\text{H}_2)} = 2,51 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$

$$\rightarrow p^2(\text{H}) - 2,51 \cdot 10^{-2} \text{ bar} \cdot (0,980 \text{ bar} - p(\text{H})) = 0 \quad \quad \quad \mathbf{p(\text{H}) = 0,145 \text{ bar}}$$

d) Aus c) ergibt sich $p(\text{H}_2) = 0,835 \text{ bar}$.

Die Stoffmengen verhalten sich wie die Partialdrucke.

Ein mol Gemisch enthält dann $0,145/0,98 \text{ mol H}$ und $0,835/0,98 \text{ mol H}_2$.

Damit ergibt sich für die mittlere molare Masse $\bar{M}$ (Wasserstoff, 3000 K, 0,98 bar)

$$= \frac{(0,145 \cdot 1,008 + 0,835 \cdot 2,016) \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,98} = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Es gilt das Gasgesetz $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$, außerdem ist $n = m/M$ und $\rho = m/V$.

Eingesetzt und umgestellt ergibt sich $m/V = \rho = \frac{p \cdot \bar{M}}{R \cdot T}$

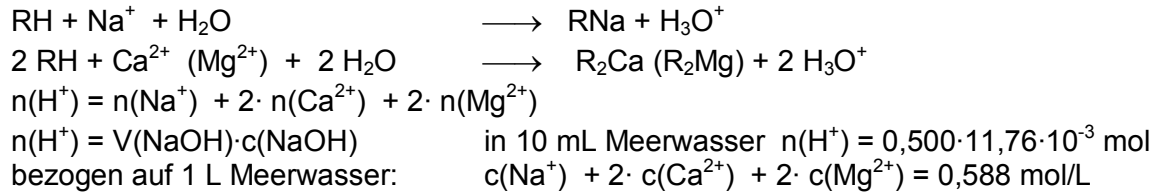
$$\rho = \frac{10^5 \text{ Pa} \cdot 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 3000 \text{ K}} \quad \quad \quad \mathbf{\rho = 7,35 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3}.$$

Lösung Aufgabe 1-2

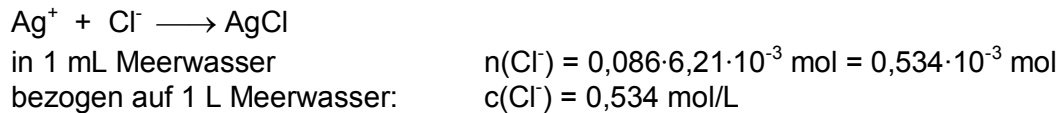
a)

<u>Bestimmung 2:</u>	<u>Bestimmung 1:</u>	<u>Bestimmung 3:</u>	<u>Bestimmung 4:</u>
Gehalt an Cl^- -Ionen	Gesamtgehalt der Kationen	Gesamtgehalt an Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen	Gehalt an Ca^{2+} -Ionen
$\downarrow$ SO_4^{2-} - Gehalt $\downarrow$ Na^+ - Gehalt $\downarrow$ Mg^{2+} - Gehalt			

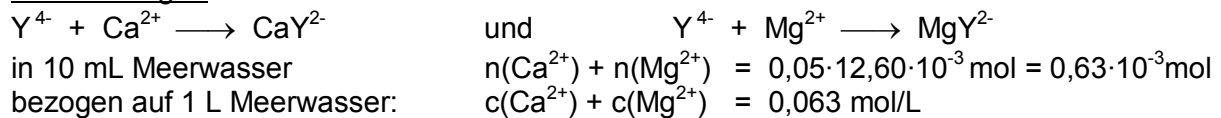
Bestimmung 1:



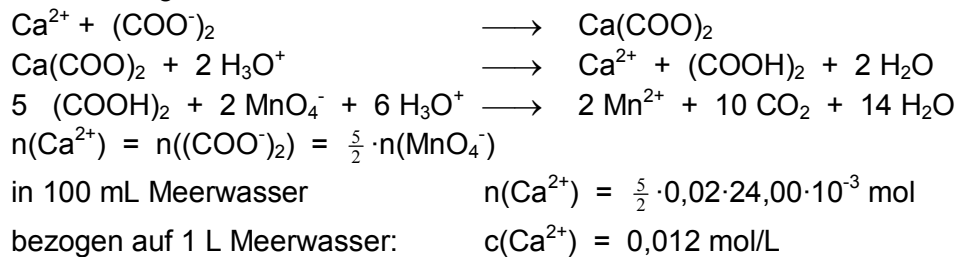
Bestimmung 2:



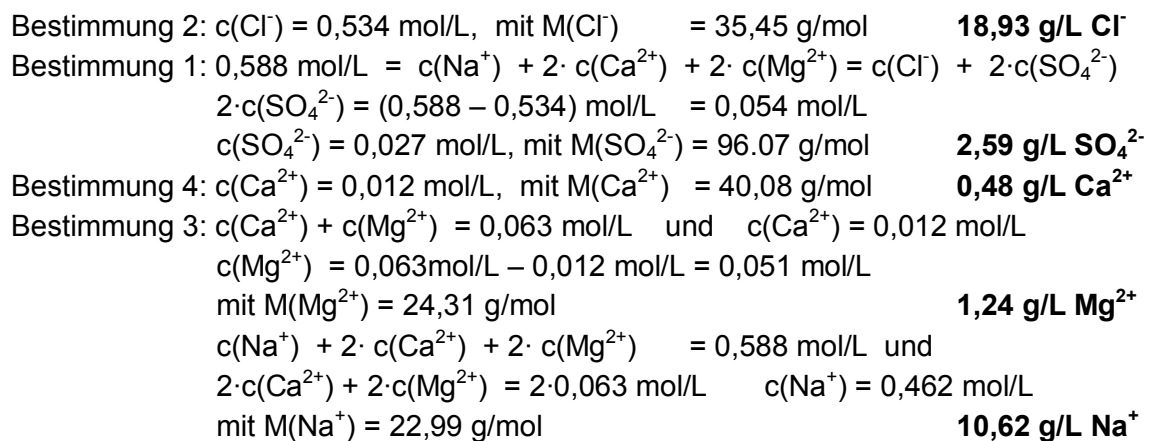
Bestimmung 3:



Bestimmung 4:

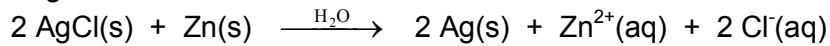


Auswertung



- b) Silberchlorid (weiß) und Silberchromat (rotbraun) sind schwerlösliche Salze. Allerdings ist Silberchlorid schwerer löslich als Silberchromat. Bei der Bestimmung 2 fällt zuerst Silberchlorid aus. Erst wenn das Chlorid fast vollständig ausgefallen ist, bildet sich das rotbraune Silberchromat und kann somit als Indikator für das Ende der Silberchloridfällung dienen.

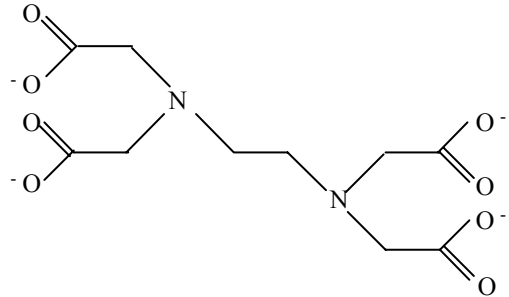
c) Zugabe von unedleren Metallen:



$$m(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g/mol} \cdot 5 \text{ L} \cdot 0,2 \text{ mol/L} = 107,9 \text{ g}$$

Silberpreis am 7.3.2003: 124 €/kg, Wert von 10,79 g Silber = **13,38 €**

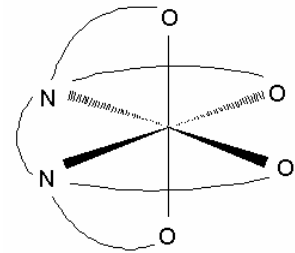
d) Das Anion der Ethylendiamintetraessigsäure $(\text{OOC-CH}_2)_2 \text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{-COO}^{-})_2$ hat 6 Koordinationsstellen, die ein Metallion binden können. (Die Koordinationsstellen sind eingezeichnet, die Ecken stellen C-Atome mit der entsprechenden Anzahl von H-Atomen dar)



Der Komplex hat dann die folgende Gestalt mit dem Metallion in der Mitte.

Mg^{2+} und Ca^{2+} bilden mit dem Indikator eine roten Komplex, der freie Indikator ist blau.

So bildet sich bei der Zugabe des Indikators zur Lösung von Ca^{2+} und Mg^{2+} eine rote Lösung. Durch die Zugabe von EDTA-Lösung verschwindet der rote Komplex. Am Äquivalenzpunkt wird in einem relativ scharfen Farbwechsel von rot nach blau die Farbe des freien Indikators sichtbar.



e) Zur Überprüfung anderer Ergebnisse hier die molaren Massen der gegebenen Salze:

Salz	NaCl	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$
molare Masse	58,44 g/mol	322,05 g/mol	218,98 g/mol	203,21 g/mol	246,38 g/mol

$$c(\text{Na}^{+}) = 0,462 \text{ mol/L} \quad \text{entsprechen} \quad \mathbf{27,00 \text{ g/L NaCl}}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 0,012 \text{ mol/L} \quad \text{entsprechen} \quad \mathbf{2,63 \text{ g/L CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}}$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,027 \text{ mol/L} \quad \text{entsprechen} \quad \mathbf{6,65 \text{ g/L MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}}$$

$$c(\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}) = c(\text{Mg}^{2+}) - c(\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}) = 0,051 \text{ mol/L} - 0,027 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}) = 0,024 \text{ Mol/L} \quad \text{entsprechen} \quad \mathbf{4,88 \text{ g/L MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}}$$

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ wird bei dieser Lösung nicht benötigt.

Lösung Aufgabe 1-3

- a) Der Schlüssel zur Antwort liegt in der unterschiedlichen Anzahl der Reaktionen, die die einzelnen Metalle bzw. Salze eingehen. Basis ist die Redox-Folge.
 So reagiert Silber mit keinem, Kupfer mit einem (AgNO_3), Eisen mit zwei (AgNO_3 , $\text{Cu(NO}_3)_2$) und Magnesium mit drei (AgNO_3 , $\text{Cu(NO}_3)_2$, FeSO_4) Salzen.
 Magnesiumnitrat reagiert mit keinem, Eisennitrat mit einem (Mg), Kupfernitrat mit zwei (Fe und Mg) und Silbernitrat mit drei (Fe, Mg, Cu).

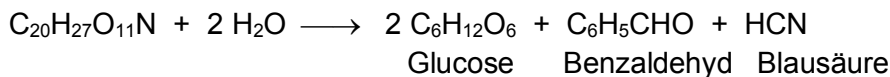
Auf den „Fetzen“ sieht man:

B, C, D reagieren mindestens einmal	→ A = Silber,
1, 3, 4 reagieren mindestens einmal	→ 2 = Magnesiumnitrat,
1 reagiert sicher nicht mit Silber (A) und sonst noch zweimal	→ 1 = Kupfernitrat,
$\text{Cu(NO}_3)_2$ reagiert nicht mit Silber (A) und nicht mit sich selbst	→ B = Kupfer,
Kupfer (B) reagiert nur mit Silbernitrat	→ 4 = Silbernitrat,
damit bleibt nur noch	3 = Eisensulfat übrig,
FeSO_4 (3) reagiert nur mit Magnesium	→ D = Magnesium
übrig bleibt nur noch	C = Eisen .

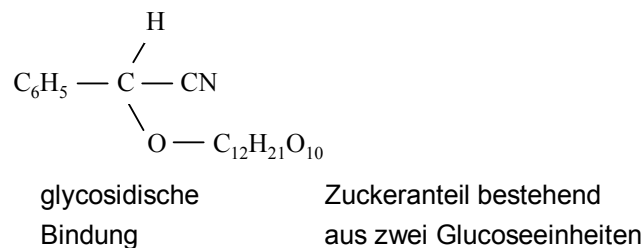
- b) Nicht benutzte Versuchsergebnisse: A/3 und A/4.

Lösung Aufgabe 1-4

- a) Reaktionsgleichung für die Hydrolyse von A:



- b) Strukturformel der Verbindung A



Die Lösungen der zweiten Runde

Lösung Aufgabe 2-1

a) $\text{pH} = -\lg \frac{c(\text{H}^+)}{c_0}$ mit $c_0 = 1 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = -\lg 0,5$ $\text{pH} = 0,30$

b) Weil die Lösung elektrisch neutral ist, gilt $c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) = 3 \cdot c(\text{Fe}^{3+}) + c(\text{H}^+)$
 Bei $\text{pH} = 2$ ist die Konzentration von OH^- $c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = 10^{-12} \text{ mol/L}$.

Da die Chloridionenkonzentration mindestens so groß ist wie die Wasserstoffionenkonzentration ($= 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), kann die Konzentration der Hydroxidionen vernachlässigt werden. Mit Hilfe des Löslichkeitsprodukts von $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $K_L = c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{OH}^-)^3$, kann man $c(\text{Fe}^{3+})$ substituieren:

$$c(\text{Cl}^-) = 3 \cdot \frac{K_L}{c(\text{OH}^-)^3} + c(\text{H}^+)$$

Ersetzt man noch $c(\text{OH}^-)$ durch $\frac{K_w}{c(\text{H}^+)}$, so erhält man die gesuchte Gleichung:

$$c(\text{Cl}^-) = 3 \cdot \frac{K_L}{K_w^3} \cdot c(\text{H}^+)^3 + c(\text{H}^+)$$

c) Chlorid:

Nach der in b) hergeleiteten Gleichung ist

$$c(\text{Cl}^-) = 3 \cdot \frac{2 \cdot 10^{-39} \text{ mol}^4 \cdot \text{L}^{-4}}{(10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2})^3} \cdot (10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^3 + 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Cl}^-) = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .$$

Eisen:

$$c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{K_L}{c(\text{OH}^-)^3} = \frac{2 \cdot 10^{-39} \text{ mol}^4 \cdot \text{L}^{-4}}{(10^{-12} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2})^3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .$$

Rost ($\text{Fe}(\text{OH})_3$):

$$\begin{aligned} n(\text{Fe}(\text{OH})_3) &= n(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Fe}^{3+}) \cdot V \\ &= 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \frac{3}{4} \cdot 0,2 \text{ L} = 0,3 \text{ mmol} . \end{aligned}$$

Mit $M(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 106,88 \text{ g/mol}$ ergibt sich

$$\begin{aligned} m(\text{Fe}(\text{OH})_3) &= n(\text{Fe}^{3+}) \cdot M(\text{Fe}(\text{OH})_3) \\ &= 0,3 \text{ mmol} \cdot 106,88 \text{ g/mol} \approx 32 \text{ mg} \end{aligned}$$

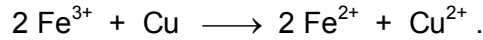
d) Menge Chlorid in der gelben Lösung:

$$n(\text{Cl}^-) = n(\text{Cl}^-) \cdot V = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,15 \text{ L} = 2,4 \text{ mmol}$$

Diese Menge muss auch in der zugefügten Salzsäure vorhanden sein. Deren Konzentration beträgt $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Damit ergibt sich

$$\Delta V(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{c(\text{HCl})} = 4,8 \text{ mL}$$

- e) Die Lösung verändert ihre Farbe, weil die gelben Eisen(III)-Ionen mit Kupfer zu farblosen Eisen(II)-Ionen und blaugrünen Kupfer(II)-Ionen reagieren:



Dadurch wird die Lösung blaugrün.

Geht man davon aus, dass die Reaktion nahezu vollständig abläuft, dann ergibt sich die Eisen(II)- bzw. Kupfer(II)-Konzentration zu

$$\begin{aligned} c_{\text{blaugrün}}(\text{Fe}^{2+}) &= c_{\text{gelb}}(\text{Fe}^{3+}) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ c_{\text{blaugrün}}(\text{Cu}^{2+}) &= \frac{1}{2} \cdot c_{\text{gelb}}(\text{Fe}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Da es sich um ein Gleichgewicht handelt, müssen die Redoxpotentiale $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ und $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ in der blaugrünen Lösung gleich groß sein. Die Redoxpotentiale errechnen sich mit $T = 300 \text{ K}$ nach der Nernstschen Gleichung:

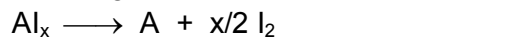
$$\begin{aligned} E &= E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c_0} \\ E &= 0,345 \text{ V} + \frac{8,314 \cdot 300}{2 \cdot 96487} \text{ V} \cdot \ln 1 \cdot 10^{-3} \qquad E = 0,256 \text{ V} \end{aligned}$$

Dieses Potential muss auch die Nernstsche Gleichung für $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ ergeben:

$$\begin{aligned} E &= E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \\ 0,256 \text{ V} &= 0,771 \text{ V} + 0,0259 \text{ V} \cdot \ln \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \\ c(\text{Fe}^{3+}) &= 2,31 \cdot 10^{-9} \cdot c(\text{Fe}^{2+}) \\ c(\text{Fe}^{3+}) &= 4,63 \cdot 10^{-12} \end{aligned}$$

Lösung Aufgabe 2-2

- a) Das Metalliodid ist offensichtlich flüchtig und zerfällt in der Gasphase in Metall und Iod:



erkennbar am violetten Ioddampf. Das Metall A schlägt sich dabei an den Wänden des Gefäßes nieder. Wenn die Reaktion abgeschlossen ist und sich ein konstanter Druck $p_2 = 3,346 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ eingestellt hat, besteht die Gasphase nur aus dem Stickstoff und dem Ioddampf:

$$p_2 = p_2(\text{N}_2) + p_2(\text{I}_2).$$

Der Partialdruck des Stickstoffs ist bei konstantem Volumen zur Temperatur proportional:

$$p_2(\text{N}_2) = p_1(\text{N}_2) \frac{T_2}{T_1} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \frac{723,15 \text{ K}}{298,15 \text{ K}} = 2,457 \cdot 10^5 \text{ Pa},$$

daraus lässt sich der Partialdruck und die Stoffmenge des Iods berechnen:

$$\begin{aligned} p_2(\text{I}_2) &= p_2 - p_2(\text{N}_2) = 3,346 \cdot 10^5 \text{ Pa} - 2,457 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 8,89 \cdot 10^4 \text{ Pa}, \\ n(\text{I}_2) &= \frac{pV}{RT} = \frac{8,89 \cdot 10^4 \text{ Pa} \cdot 2,070 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 723,15 \text{ K}} = 3,061 \cdot 10^{-4} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Die Masse des Iods und des Metalls A in der ursprünglichen Substanz betragen damit:

$$m(I_2) = n(I_2) \cdot M(I_2) = 77,7 \text{ mg},$$

$$m(A) = m(Al_x) - m(I_2) = 7,3 \text{ mg}.$$

Laut Reaktionsgleichung gilt für die Stoffmenge des Metalls: $n(A) = 2/x \cdot n(I_2)$

$$M(A) = \frac{m(A)}{n(A)} = \frac{x}{2} \cdot \frac{m(A)}{n(I_2)} = x \cdot \frac{7,3 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{2 \cdot 3,061 \cdot 10^{-4} \text{ mol}} = 11,9 \cdot x \text{ g mol}^{-1}.$$

x = 1	M(A) = 11,9 g/mol (C)	⇒ C kein Metall
x = 2	M(A) = 23,9 g/mol (Mg)	⇒ MgI ₂ nicht flüchtig
x = 3	M(A) = 35,8 g/mol (Cl)	⇒ Cl kein Metall
x = 4	M(A) = 47,7 g/mol (Ti)	⇒ TiI ₄ ist flüchtig und zersetzt sich zu den Elementen
x = 5	M(A) = 59,5 g/mol	⇒ kein passendes Element.

Metalliodide, die mehr als 5 Iodatome enthalten, sind augenblicklich nicht bekannt.

Damit handelt es sich um das Titan-tetraiodid TiI₄.

b) Für die Änderung der Konzentration von HI in der (kurzen) Zeit Δt gilt:

$$\Delta c(HI) = (2k_1 c(H_2) c(I_2) - 2k_{-1} c^2(HI)) \Delta t.$$

Wenn man einen Gleichgewichtszustand betrachtet, dann muss $\Delta c(HI) = 0$ sein, d. h. die Konzentrationen müssen zeitlich konstant sein. Daraus folgt:

$$k_1 c(H_2) c(I_2) - k_{-1} c^2(HI) = 0$$

$$K = \frac{c^2(HI)}{c(H_2) c(I_2)} = \frac{k_1}{k_{-1}}.$$

Es entspricht der Vorstellung eines dynamischen Gleichgewichts, bei dem die Bildungs- und Zerfallreaktionen für jeden einzelnen Stoff jeweils gleich schnell sind. Aus dieser Gleichung lassen sich die Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von HI berechnen:

T, K	400	500	600	700	800
K	258	127	80,1	57,4	44,6

Die Gleichgewichtskonstante nimmt mit steigender Temperatur ab, folglich handelt es sich um eine exotherme Reaktion (Prinzip von Le Chatelier).

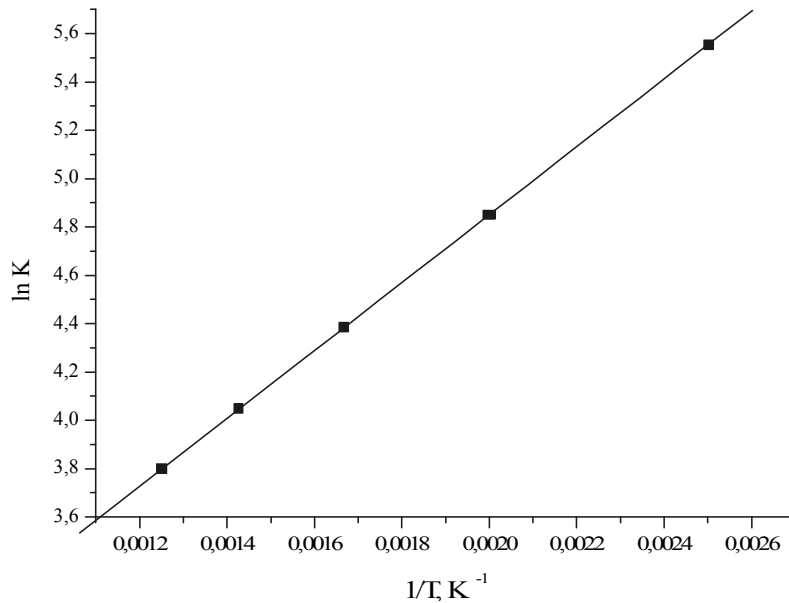
c) Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante ist durch die van't Hoffsche

Reaktionsisobare gegeben: $\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ Aus der Steigung der Geraden $\ln K =$

f (1/T) kann die Reaktionsenthalpie abgelesen werden.

T, K	400	500	600	700	800
1/T, K ⁻¹	2,50 · 10 ⁻³	2,00 · 10 ⁻³	1,67 · 10 ⁻³	1,43 · 10 ⁻³	1,25 · 10 ⁻³
ln K	5,55	4,85	4,38	4,05	3,80

Lösungen 2. Runde



Aus den Werten für 400 K und 800 K erhält man $\Delta H_r = -11,7 \text{ kJ/mol}$.

Die Freie Reaktionsenthalpie ΔG_r erhält man aus der Beziehung: $\Delta G_r = -RT \ln K$,
und die Reaktionsentropie ΔS_r folgt dann aus: $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$.

T, K	400	500	600	700	800
ΔG_r , kJ/mol	-18,5	-20,1	-21,9	-23,6	-25,3
ΔS_r , J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	16,9	16,9	16,9	17,0	16,9

Es ergibt sich also ein mittlerer Wert für die Reaktionsentropie von $\Delta S_r = 16,9 \text{ J·K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- d) Der Dissoziationsgrad von HI bei 600 K sei α . Dann betragen die Konzentrationen der Gase in der Gleichgewichtsmischung mit der Gesamtkonzentration c_0 :

$$c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = \frac{1}{2} \alpha c_0, \quad c(\text{HI}) = (1-\alpha) c_0,$$

für die Gleichgewichtskonstante K erhält man damit: $K = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2)c(\text{I}_2)} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha}$.

Mit $K = 80,1$ berechnet sich der Dissoziationsgrad zu $\alpha = 0,955$. Durch die Reaktion wird die Zahl der gasförmigen Teilchen nicht verändert, daher ist die Gleichgewichtskonstante druckunabhängig, wenn man ideales Verhalten annimmt.

- e) Für die Konzentrationen von I_2 in der organischen und der wässrigen Phase gilt nach

dem Nernstschen Verteilungssatz: $K = \frac{c(\text{I}_2 \text{ in } \text{CS}_2)}{c(\text{I}_2 \text{ in } \text{H}_2\text{O})} = 585$.

Da Iod in der organischen Phase nur in molekularer Form vorliegt, lassen sich die Konzentrationen von I_2 in den beiden Phasen berechnen:

$$c(\text{I}_2 \text{ in } \text{CS}_2) = \frac{32,33 \text{ g/L}}{253,8 \text{ g/mol}} = 0,127 \text{ mol/L},$$

$$c(\text{I}_2 \text{ in } \text{H}_2\text{O}) = \frac{0,127 \text{ mol/L}}{585} = 2,18 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}.$$

Die gemessene Iod-Konzentration im Wasser setzt sich aus I_2 und I_3^- zusammen:

$$c(I_3^- \text{ in } H_2O) = \frac{1,145 \text{ g/L}}{253,8 \text{ g/mol}} - 2,18 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} = 4,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L},$$

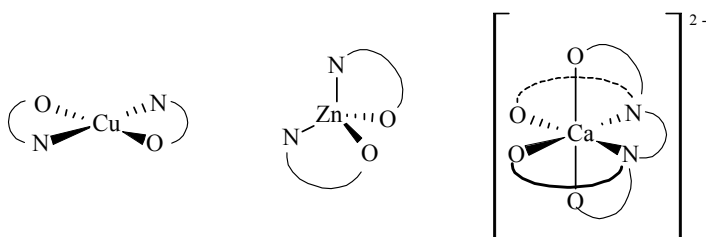
$$c(I^- \text{ in } H_2O) = c_0(KI) - c(I_3^- \text{ in } H_2O) = 3,125 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} - 4,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \\ = 2,70 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}.$$

Die Gleichgewichtskonstante für die Bildung der Triiodid-Anionen beträgt:

$$K = \frac{c(I_3^- \text{ in } H_2O)}{c(I_2 \text{ in } H_2O)c(I^- \text{ in } H_2O)} = 7,3 \cdot 10^2 \text{ Lmol}^{-1}.$$

Lösung Aufgabe 2-3

a)

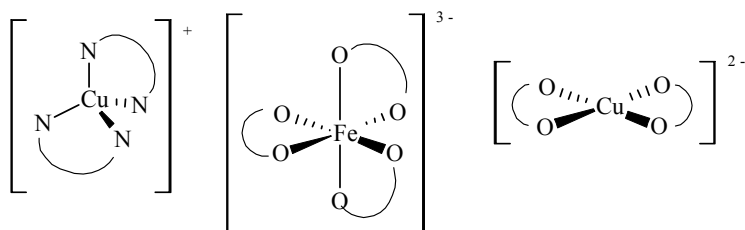


A achiral

B chiral

C chiral

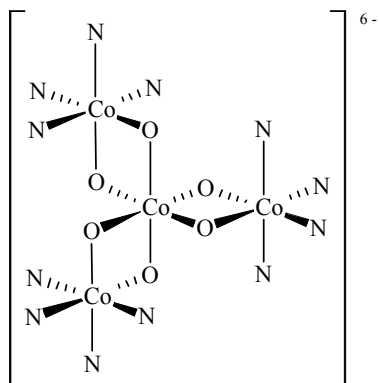
bei **C** ist auch die fünffach koordinierte Struktur als richtig zu werten, sie ist ebenfalls chiral)



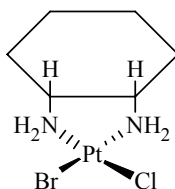
D achiral

E chiral

F achiral

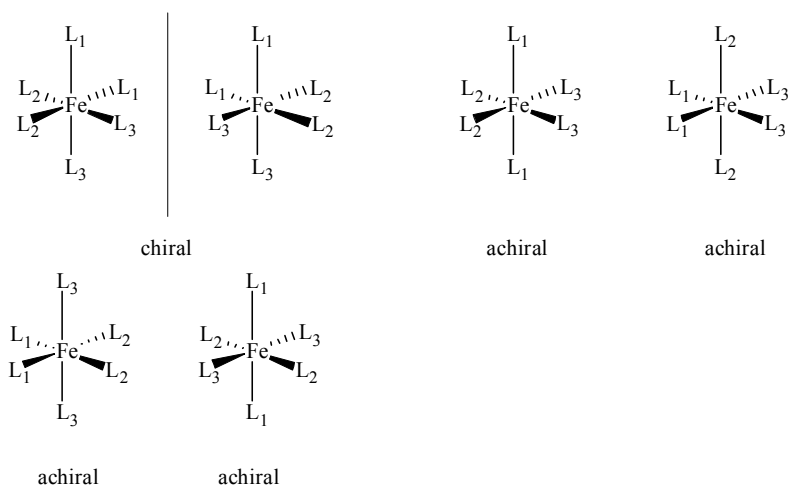


G chiral

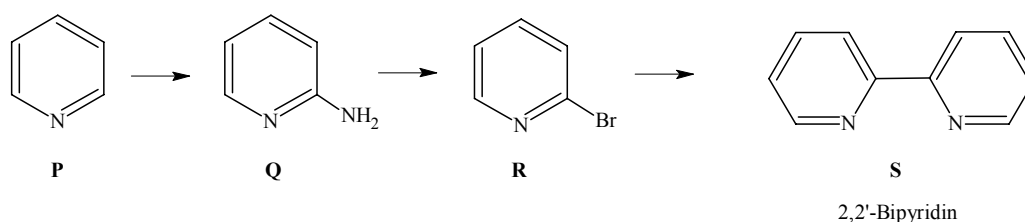


H chiral

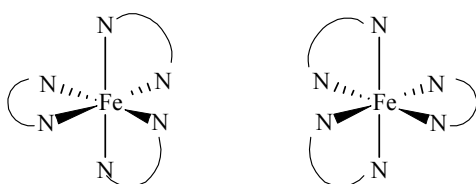
- b) Es werden mindestens 3 verschiedene Liganden benötigt; gibt es nur eine oder zwei Sorten von Liganden, so weisen die Komplexe jeweils mindestens eine Spiegelebene auf.
- c) Es handelt sich um den Komplex $M(L^1)_2(L^2)_2(L^3)_2$. Davon existieren 6 Stereoisomere:



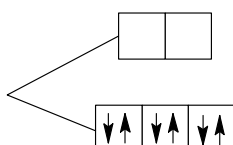
- d)



- e) 2,2'-Bipyridin ist ein zweizähniger Ligand, daher lautet die Zusammensetzung des Komplexes **T** $[\text{Fe}(\text{bpy})_3] \text{SO}_4$. Von diesem Komplex existieren zwei Stereoisomere, die enantiomer (spiegelbildlich) zueinander sind:



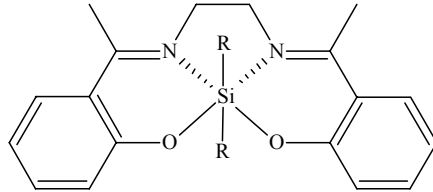
Die d-Elektronenkonfiguration von Fe^{2+} ist $3d^6$. Die drei 2,2'-Bipyridin-Liganden erzeugen ein starkes Ligandenfeld, das zur Spinpaarung und der Ausbildung der low-spin-Konfiguration führt:



Verbindung **E** ist ein Aromat (C=C-Doppelbindung + 2 freie Elektronenpaare der Stickstoffatome in p-Orbitalen + 1 leeres p-Orbital am Si-Atom, da das freie Elektronenpaar des Si ein sp^2 -Hybridorbital besetzt = 6 cyclisch konjugierte Elektronen.)

g) **Y, Z** =

(R = Cl bei **Y**, R = F bei **Z**)



X = HCl.

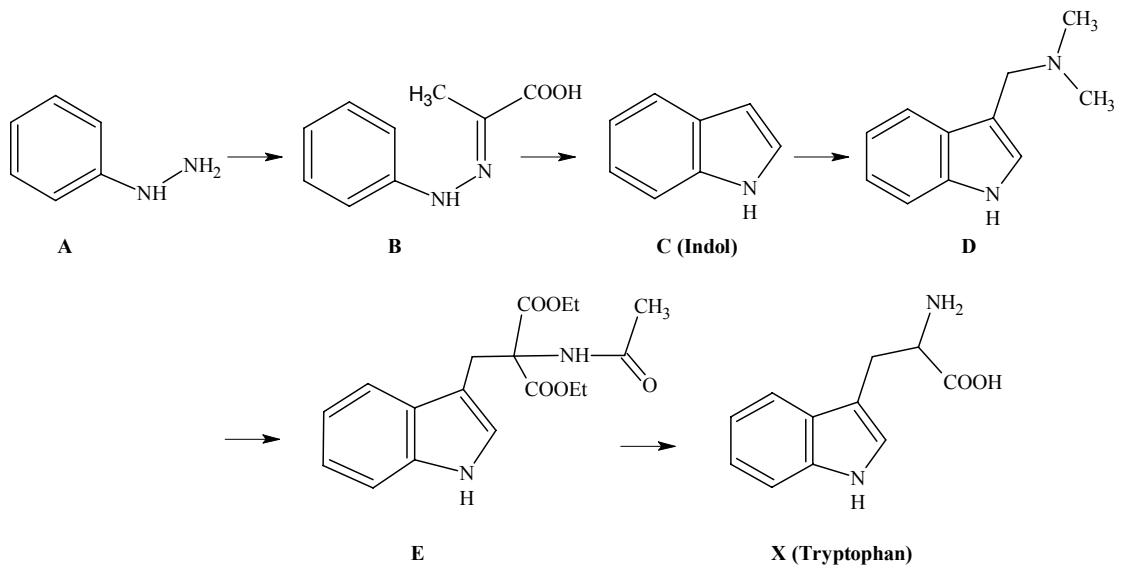
h) Die Oktettregel gilt nur so streng für die 2. Periode. Si steht in der 3. Periode, besitzt d-Orbitale und hat daher bereits eine prinzipielle 18-Elektronen-Kapazität. Das Si-Atom kann also weiteren Liganden / Donoratomen leere Orbitale für koordinative Bindungen zur Verfügung stellen.

i) Das Volumen der monoklinen Elementarzelle beträgt: $V(EZ) = a \cdot b \cdot c \cdot \sin\beta = 1837 \text{ \AA}^3$, die Formeleinheit Z-Acetonitril, also $C_{20}H_{21}F_2N_3O_2Si$, besteht aus 28 Nichtwasserstoffatomen. Mit $n = 4$ ergibt sich $16,4 \text{ \AA}^3$ pro Nichtwasserstoffatom ($n = 2$ wäre zu klein, $n = 6$ wäre zu groß). Die Elementarzelle beinhaltet also 4 Komplex-Moleküle **Z** und 4 Moleküle Acetonitril. Die Dichte ergibt sich aus:

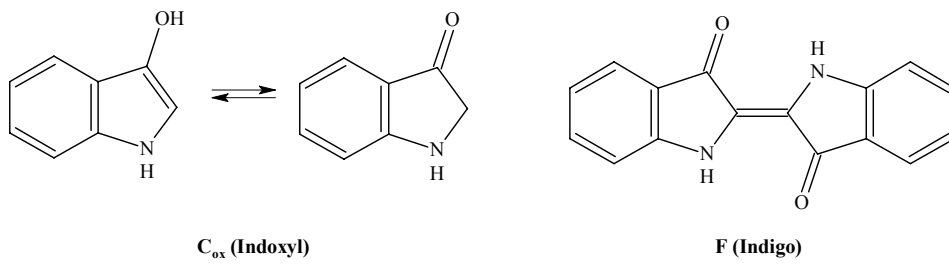
$$\rho = \frac{m(EZ)}{V(EZ)} = \frac{n \cdot (M(Z) + M(CH_3CN))}{V(EZ)} = \frac{4 \cdot 401,5 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ g}}{1,873 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3} = 1,42 \text{ g / cm}^3$$

Lösung Aufgabe 2-5

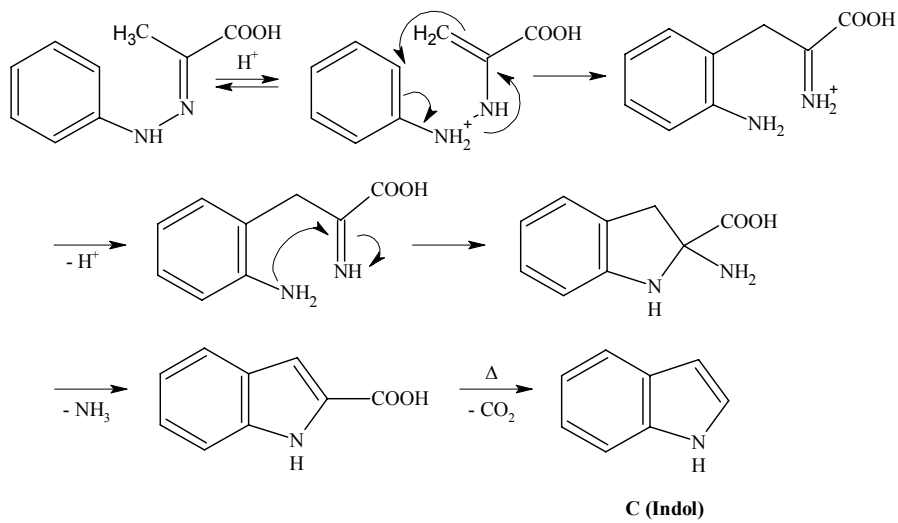
a)



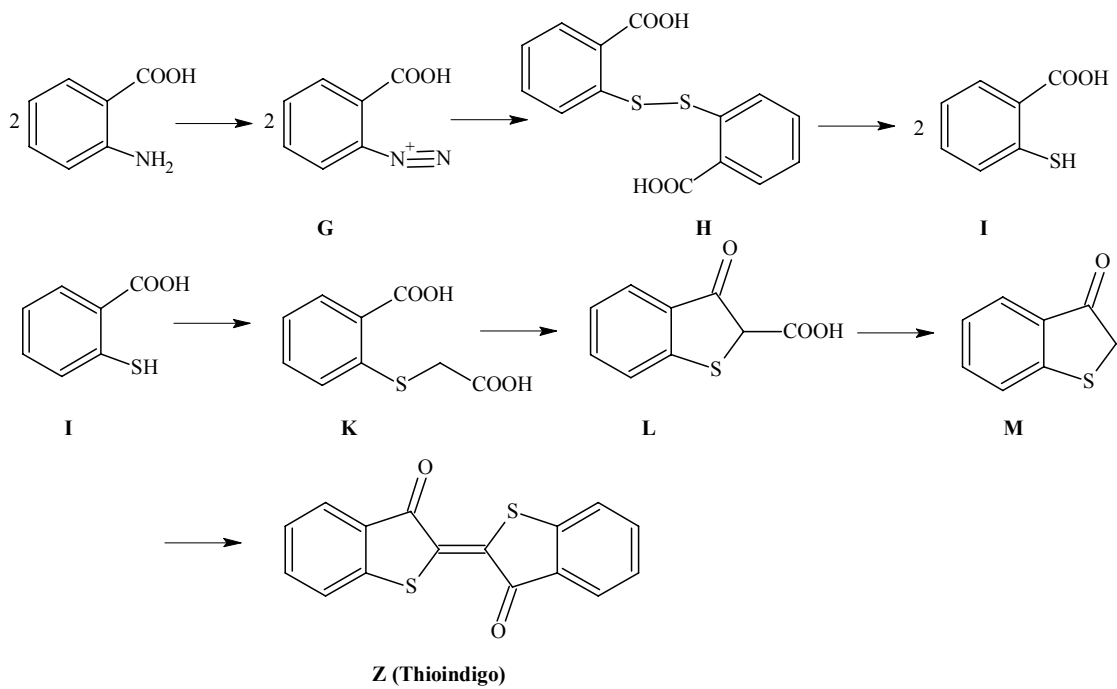
Lösungen 2. Runde



b) Mechanismus der Fischer-Indolsynthese:



c)



Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 1

Lösung Aufgabe 3-1

A) d B) e C) d D) c E) a F) c G) b H) d I) f J) b

Lösung Aufgabe 3-2

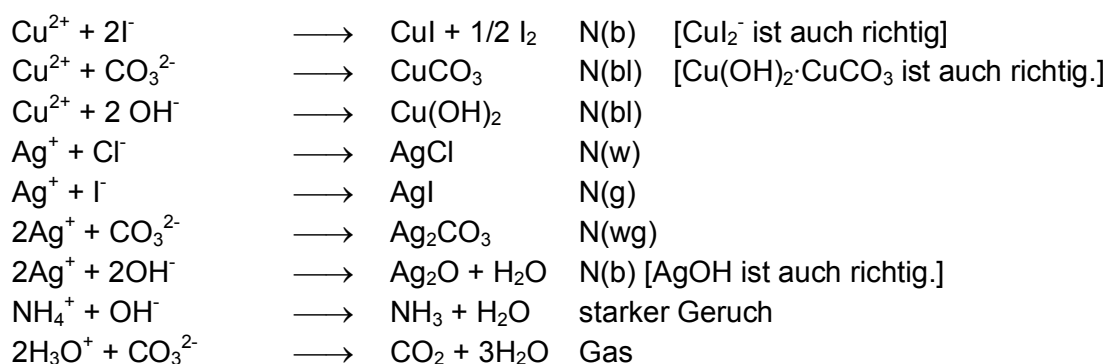
a)

1 CuSO ₄	2 NaCl	3 AgNO ₃	4 H ₂ SO ₄	5 HI	6 NaOH	7 Na ₂ CO ₃
---------------------	--------	---------------------	----------------------------------	------	--------	-----------------------------------

b) X = NH₄I

Y = CuCl₂

c)



Lösung Aufgabe 3-3

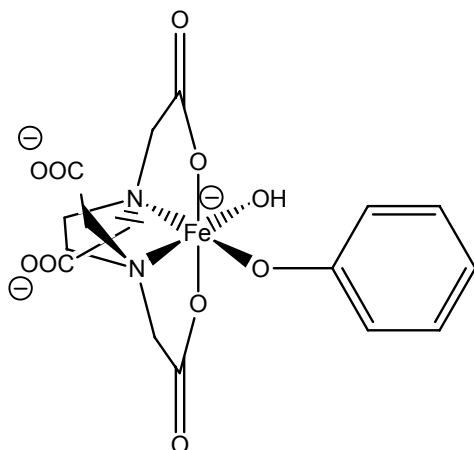
$$K_1 = \frac{c(\text{B})}{[c(\text{A}) \cdot c(\text{OH})]}$$

$$c(\text{B}) = K_1 \cdot c(\text{A}) \cdot c(\text{OH}) = 10^{6,45} \cdot 0,001 \cdot 10^{-6} = 0,002818 \text{ mol/L}$$

$$c(\text{C}) = K_2 \cdot c(\text{B}) \cdot c(\text{OH}) = 10^{4,53} \cdot 0,002818 \cdot 10^{-6} = 0,000095 \text{ mol/L}$$

Bereits bei Bildung von **B** aus **A** tritt der Hauptteil der sterischen Entspannung ein.

b)

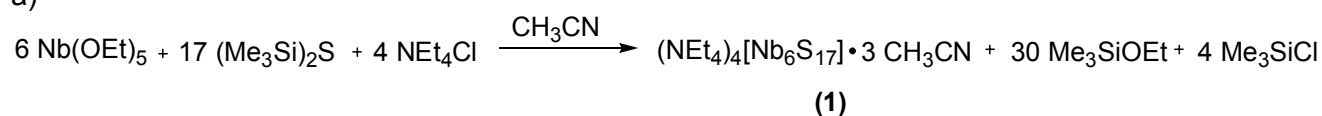


Es muss ein Komplex mit cis-ständigen einzähnigen Liganden sein.

- c) Cyanid ist ein sehr starker Ligand, daher resultiert eine große Ligandenfeldaufspaltung der d-Orbitale im Oktaederfeld beim Hexacyanoferrat(III). Dieses liegt somit als low-spin-Komplex (1 ungepaartes Elektron) vor. Die Eisen-EDTA-Komplexe liegen als high-spin-Komplexe (5 ungepaarte Elektronen) vor, die O-Donor-Liganden erzeugen also ein viel schwächeres Ligandenfeld als Cyanid.
- d) Eisen(III) ist ein mildes Oxidationsmittel, Thiolate und Phenolate sind milde Reduktionsmittel. Dadurch wird ein Charge-Transfer (partieller Redoxprozess zwischen Ligand und Zentralion) ermöglicht. Dieser Prozess ist durch Licht leicht anregbar, worauf die intensive Färbung von CT-Komplexen zurückzuführen ist.
- e) $E = 1,505$ (5cm-Küvette) entspricht $E = 0,301$ bei der Originalvorschrift mit 1cm-Küvette.
 $E = b \cdot c + a$, $c = (E-a)/b = (0,301-0,013)/0,0048 \text{ mg}^{-1} = 60 \text{ mg Thymol im Analyten}$.
 Es wurden aber nur 1 mL von 5 mL Analytlösung zugesetzt, daher enthielt die Probe (1 g) insgesamt 300 mg Thymol. Der Massenanteil beträgt also 30 %.
 $M(\text{Thymol}) = 150,23 \text{ g/mol}$. $0,3 \text{ g} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ (pro Gramm Rohsubstanz) bzw. $0,002 \text{ mol pro g Rohsubstanz}$.
- f) $E = c \cdot d \cdot \varepsilon'$ $\varepsilon' = E/(c \cdot d)$ Die Konzentration an Thymol in der Photometrie-Lösung betrug: $(2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/g davon } 1/5 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol in } 50 \text{ cm}^3 \text{ Photometrielösung})$
 $c = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$. $d = 5 \text{ cm}$, $E = 1,505$. Daraus ergibt sich $\varepsilon' = 37625 \text{ cm}^2/\text{mol}$.
 ε' ist scheinbarer Extinktionskoeffizient, da die wahre Konzentration an $[\text{FeY}(\text{OH})(\text{Thymolat})]^{3-}$ nicht bekannt ist.
 Die OH-Gruppe von Vanillin ist sterisch weniger gehindert als bei Thymol, daher höherer Anteil CT-Komplex in der Photometrielösung und größere relative Extinktion b.

Lösung Aufgabe 3-4

a)



- b) Im Laufe der Reaktion entstehen aus 27 Teilchen (30 Teilchen, wenn man die Lösungsmittelmoleküle CH_3CN noch berücksichtigt) 35 Teilchen, d. h. die Anzahl der Teilchen und damit die Unordnung nimmt zu. Eine höhere Unordnung entspricht einer größeren Entropie, die energetisch günstiger ist, also die Reaktion begünstigt.

Die entstehenden Si-O und Si-Cl-Bindungen sind stabiler als die in der Ausgangsverbindung vorliegende S-Si-Bindung.

- c) Zunächst müssen die Molmassen der Verbindungen $\text{Nb}(\text{OEt})_5$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$, NEt_4Cl und $(\text{NEt}_4)_4[\text{Nb}_6\text{S}_{17}] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ berechnet werden:

$$M(\text{Nb}(\text{OEt})_5) = 318,21 \text{ g/mol} \quad M((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}) = 178,45 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{NEt}_4\text{Cl}) = 165,45 \text{ g/mol} \quad M((\text{NEt}_4)_4[\text{Nb}_6\text{S}_{17}] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}) = 1745,7 \text{ g/mol}$$

Bei 75% Ausbeute sollen 5g von (1) erhalten werden.

Der Ansatz muß also für $\frac{100\%}{75\%} \cdot 5,000\text{g} = 6,667\text{g}$ berechnet werden.

$$6,667\text{g (1)} \text{ entsprechen } \frac{6,667\text{g}}{1745,7\text{g/mol}} = 3,819 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

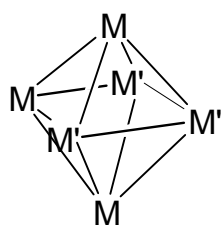
Daher werden von den Ausgangsstoffen folgende Mengen benötigt:

	n in mol	n in mol	m in g	V in mL
$\text{Nb}(\text{OEt})_5$	$6 \cdot 3,819 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	0,02291 mol	7,291	5,750
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$	$1,4 \cdot 17 \cdot 3,819 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	0,09089 mol	16,220	19,173
NEt_4Cl	$1,4 \cdot 4 \cdot 3,819 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	0,02139 mol	3,538	

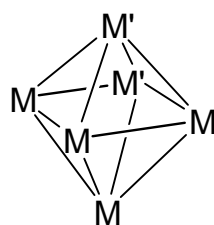
(Die Volumina erhält man mit den gegebenen Dichten)

- d) Nb hat sowohl in der Ausgangsverbindung als auch in (1) die Oxidationsstufe +V
S hat sowohl in der Ausgangsverbindung als auch in (1) die Oxidationsstufe -II

- e) Es existieren 2 Isomere



mer-Isomer



fac-Isomer

Lösung Aufgabe 3-5

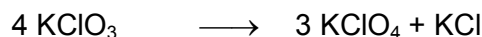
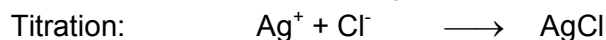
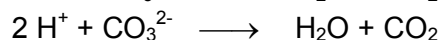
- a) $P = 6 \text{ V} \cdot 2 \text{ A} = 12 \text{ W}$,

Kathode: Oberfläche = $2 \cdot 0,2 \text{ m} \cdot 0,3 \text{ m} = 0,12 \text{ m}^2$, daraus ergibt sich eine Stromdichte (Kathode) von $16,67 \text{ A/m}^2$

Anode: Oberfläche = $20 \text{ m} \cdot 0,002 \text{ m} \cdot \pi = 0,1257 \text{ m}^2$, Stromdichte (Anode) = $15,91 \text{ A/m}^2$

- b) Es ist mit unumgesetztem KCl zu rechnen. Weiterhin entsteht bei der Elektrolyse KOH, welches mit Überschuss CO_2 zu KHCO_3 reagiert.

c) Es werden zersetzt: KClO_3 , KHCO_3 , es werden neu gebildet: KClO_4 , K_2CO_3



d) $M(\text{KCl}) = 74,55 \text{ g/mol}$; $M(\text{KClO}_3) = 122,50 \text{ g/mol}$; $M(\text{KClO}_4) = 138,50 \text{ g/mol}$;

$M(\text{CO}_2) = 44,01 \text{ g/mol}$; $M(\text{KHCO}_3) = 100,10 \text{ g/mol}$; $M(\text{K}_2\text{CO}_3) = 138,20 \text{ g/mol}$

$M(\text{H}_2\text{O}) = 18,01 \text{ g/mol}$

In der Schmelze tritt ein Masseverlust von 0,05 g auf. (Es entweichen H_2O und CO_2 im molaren Verhältnis 1:1) $M(\text{H}_2\text{O}) + M(\text{CO}_2) = 62,02 \text{ g/mol}$.

0,05 g entsprechen also $8,061 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$). Sie sind aus 0,0016122 mol (0,161 g) KHCO_3 entstanden, es haben sich also $8,061 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ (0,111 g) K_2CO_3 gebildet.

Die erste Titration ergab einen Verbrauch von $0,0188 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ mol/L} = 0,00188 \text{ mol}$ Silbernitrat, entsprechend 0,00188 mol (0,140 g) KCl .

In der Schmelzmischung sind schließlich 0,003305 mol (0,246 g) KCl enthalten.

Die Massendifferenz der Ursubstanz ($1 \text{ g} - 0,161 \text{ g} - 0,140 \text{ g}$) = 0,699 g entspricht

0,0057061 mol KClO_3 . Diese ergeben in der Schmelze 0,0042795 mol (0,593 g) KClO_4 .

Diese Masse entspricht auch der Massendifferenz ($0,95 \text{ g} - 0,111 \text{ g} - 0,246 \text{ g}$) = 0,593 g.

Ursubstanz: 0,161 g KHCO_3 0,140 g KCl 0,699 g KClO_3 $\Sigma = 1,00 \text{ g}$

Schmelze: 0,111 g K_2CO_3 0,246 g KCl 0,593 g KClO_4 $\Sigma = 0,95 \text{ g}$

Lösung Aufgabe 3-6

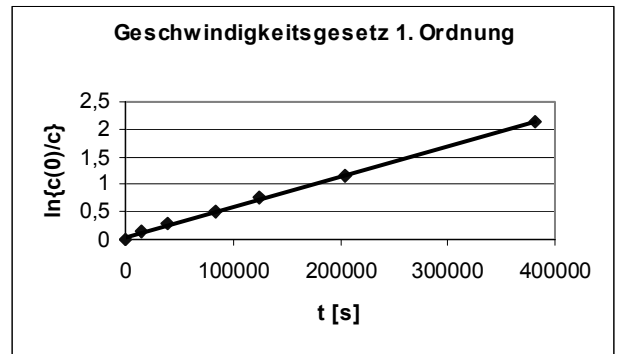
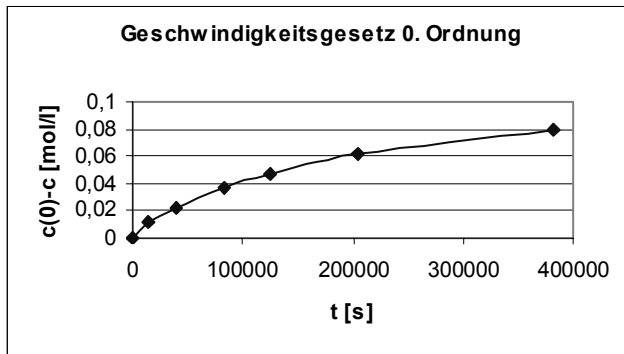
a) Für die Konzentration an Ethylidendiacetat ergibt sich:

$$c((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{CHCH}_3) = c_0((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{CHCH}_3) - 0,5 \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})$$

Um auf eine Reaktion 0. Ordnung zu prüfen, wird nach dem dafür geltenden Geschwindigkeitsgesetz $c = c_0 - k_0 \cdot t$ in einem Diagramm $c - c_0$ gegen die Zeit t aufgetragen.

Zur Prüfung auf eine Reaktion 1. Ordnung wird nach dem dafür geltenden Geschwindigkeitsgesetz $c = c_0 \cdot e^{-k_1 t}$ in einem Diagramm $\ln(c_0/c)$ gegen die Zeit t aufgetragen.

t [min.]	0	240	660	1400	2093	3403	6369
t [s]	0	14400	39600	84000	125580	204180	382140
c (Säure) [mol/L]	0,0216	0,0457	0,06495	0,09395	0,1152	0,14475	0,17915
c(Ethylidendiacetat)[mol/L]	0,0892	0,0772	0,0675	0,0530	0,0424	0,0276	0,0104
$c_0 - c$ [mol/L]	0	0,01205	0,021675	0,036175	0,0468	0,061575	0,078775
$\ln(c_0/c)$	0	0,145	0,278	0,520	0,7437	1,172	2,147



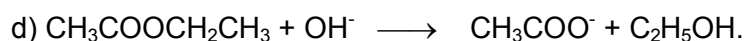
Nur das Diagramm für das Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung entspricht einer Geraden. Die Reaktion ist also 1. Ordnung bzw. Pseudo 1. Ordnung (wegen des hohen Wasserüberschusses).

- b) Reaktion 0. Ordnung: Heterogen katalysierte Reaktionen an Oberflächen, bei denen die adsorbierte Substanzmenge konstant ist.
 Reaktion 1. Ordnung: Radioaktiver Zerfall
- c) Aus den Daten der oberen Tabelle für $\ln(c_0/c)$ und t wird mittels $k_1 = \ln(t^{-1} \cdot c_0/c)$ jeweils die Geschwindigkeitskonstante bestimmt und der Mittelwert errechnet:

t [s]	14400	39600	84000	125580	204180	382140
$\ln(c_0/c)$	0,145	0,278	0,520	0,7437	1,172	2,147
$k_1 [s^{-1}]$	$1,0078 \cdot 10^{-5}$	$7,0299 \cdot 10^{-6}$	$6,1919 \cdot 10^{-6}$	$5,9224 \cdot 10^{-6}$	$5,7408 \cdot 10^{-6}$	$5,6175 \cdot 10^{-6}$

Für die Berechnung des Mittelwertes wird der erste Wert bei $t = 14400$ s nicht berücksichtigt, da er zu sehr abweicht. Es ergibt sich $\bar{k}_1 = 6,1 \cdot 10^{-6} s^{-1}$.

Damit ergibt sich für die Halbwertszeit $t_{1/2} = k_1^{-1} \cdot \ln 2$, $t_{1/2} = 113,6 \cdot 10^3 s \approx 31,56 h$



Zur Bestimmung des Reaktionsumsatzes wird die Reaktion durch Zugabe von destilliertem Wasser gestoppt bzw. stark verlangsamt und anschließend zügig durch Titration die Menge der noch vorhandenen Natronlauge bestimmt.

- e) Nach $t = 25$ min waren 73 % des Esters mit $c_0 = 0,02$ mol/l verseift.

$$\rightarrow c(\text{Ester}, 25 \text{ min}) = c_0 \cdot (100-73)/100 = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Es gilt das Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung für gleiche Anfangskonzentrationen der Edukte: $c^{-1} = k_2 \cdot t + c_0^{-1}$.

Durch Einsetzen ergibt sich $k_2 = 0,090 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$

- f) Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ ergibt sich durch Einsetzen von $c = \frac{1}{2} \cdot c_0$ in das Geschwindigkeitsgesetz:

$$(0,5 \cdot c_0)^{-1} = k_2 \cdot t_{1/2} + c_0^{-1} \rightarrow t_{1/2} = (c_0 \cdot k_2)^{-1}$$

$$t_{1/2} = 555 \text{ s} = 9,25 \text{ min}$$

$$(0,01 \cdot c_0)^{-1} = k_2 \cdot t_{99\%} + c_0^{-1} \rightarrow t_{99\%} = 99 \cdot (c_0 \cdot k_2)^{-1}$$

$$t_{99\%} = 54,9 \cdot 10^3 \text{ s} = 15,3 \text{ h.}$$

Lösung Aufgabe 3-7

a) $E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{c(Ox)}{c(Red)}$

Eisenhalbzelle: $E = 0,77 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{c(Fe^{3+})}{c(Fe^{2+})}$

Halogen-Halogenid-Halbzelle: $E = E^0_{(Halogen)} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{1}{c(X^-)^2 / (1 \text{ mol/L})^2}$

Es gilt: $c(Fe^{2+}) = 0,01 \text{ mol/L}$ - $c(X^-)$, $c(Fe^{2+}) = 1 \text{ mol/L}$ - $c(Fe^{3+})$.

Wegen der Standardredoxpotentiale liegt das Gleichgewicht stark auf der linken Seite, →

$c(Fe^{3+}) = 1 \text{ mol/L}$ bzw. $c(Cl^-) = 0,01 \text{ mol/L}$

Aus $E(Fe) = E(Cl)$ ergibt sich:

$$0,77 \text{ V} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \left[\frac{1 \text{ mol/L}}{c(Fe^{2+})} \right] = 1,36 \text{ V} + \frac{RT}{F} \cdot \ln (1/0,01)$$

→ $c(Fe^{2+}) = 10^{-12} \text{ mol/L}$ $pFe^{2+} = 12$

Bei analoger Berechnung für das System mit Bromid ergibt sich

→ $c(Fe^{2+}) = 8,23 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$ $pFe^{2+} = 7,08$

Wegen der Standardpotentiale beim System mit Iodid liegt das Gleichgewichts stark auf der rechten Seite.

$c(Fe^{2+}) = 0,01 \text{ mol/L}$ - $c(I^-)$, $c(Fe^{2+}) = 1 \text{ mol/L}$ - $c(Fe^{3+})$.

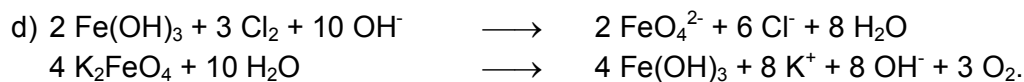
$$0,77 \text{ V} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \left(\frac{1 \text{ mol/L} - c(Fe^{2+})}{c(Fe^{2+})} \right) = 0,54 \text{ V} + \frac{RT}{F} \cdot \ln (1/(0,01 \text{ mol/L} - c(Fe^{2+})))$$

→ $c(Fe^{2+}) = 9,99 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ $pFe^{2+} = 2$

b) Diese Kationen liegen hydratisiert, im einfachsten Falle in Form der Komplexe

$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ bzw. $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ vor.

c) Die hydratisierten Kationen wirken als Säuren, wobei die verschiedenen Hydroxokomplexe unterschiedliche Redoxpotentiale besitzen. Auch die Redoxpotentiale der Halogene sind stark pH-Wert abhängig, da Chlor, Brom und Iod mit steigendem pH-Wert immer mehr Disproportionierungsreaktionen wie z.B. $Cl_2 + 2 OH^- \longrightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$ unterliegen.

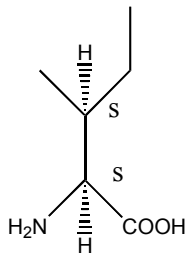


Lösung Aufgabe 3-8

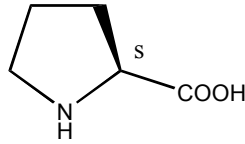
a) L-Konfiguration (Fischer-Projektion)

b) Jede Aminosäure kann entweder D- oder L-Konfiguration haben. Für ein 50-er Peptid aus Alanin existieren somit 2^{50} Stereoisomere

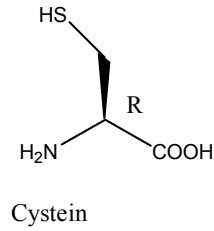
c)



Isoleucin



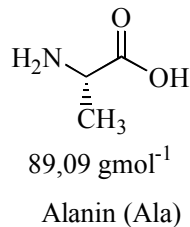
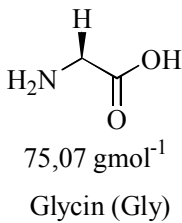
Prolin



Cystein

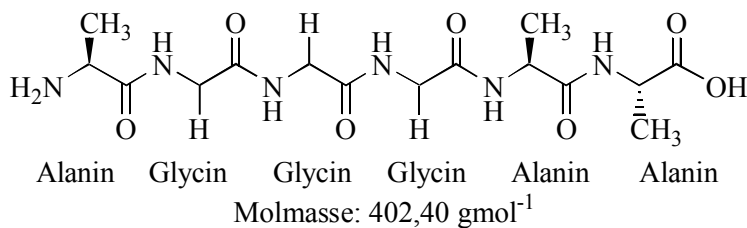
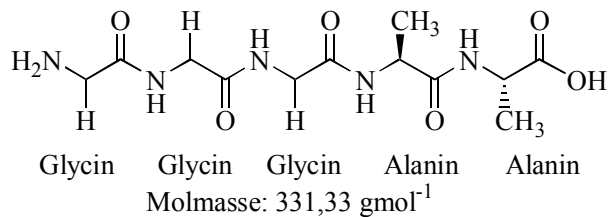
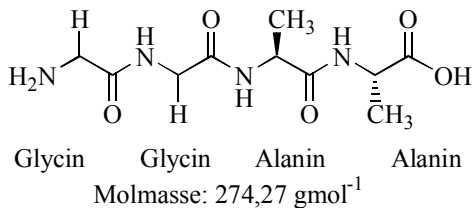
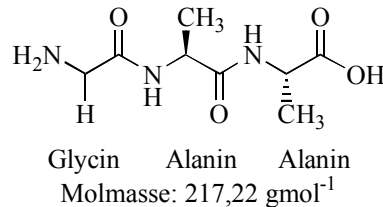
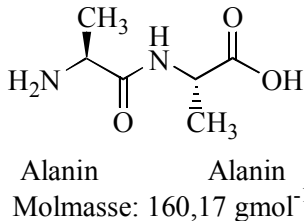
Das S-Atom hat eine höhere Priorität als die O-Atome der COOH-Gruppe

d)



Somit kann der Peak bei $m/z=89,1$ Alanin zugeordnet werden. Bei Polypeptidfragmenten muss beachtet werden, dass bei jeder Bildung einer Peptidbindung Wasser ($M = 18,02 \text{ g/mol}$) abgespalten wird. Durch Hinzuaddieren der Molmasse einer zweiten Aminosäure (Glycin oder

Alanin) -18,02 g/mol (Wasser) sieht man, dass nur der Massenpeak für das Dipeptid Ala-Ala vorhanden ist. Durch weiteres Ausprobieren erhält man die folgenden Peptide, deren Massen im Massenspektrum auftauchen.



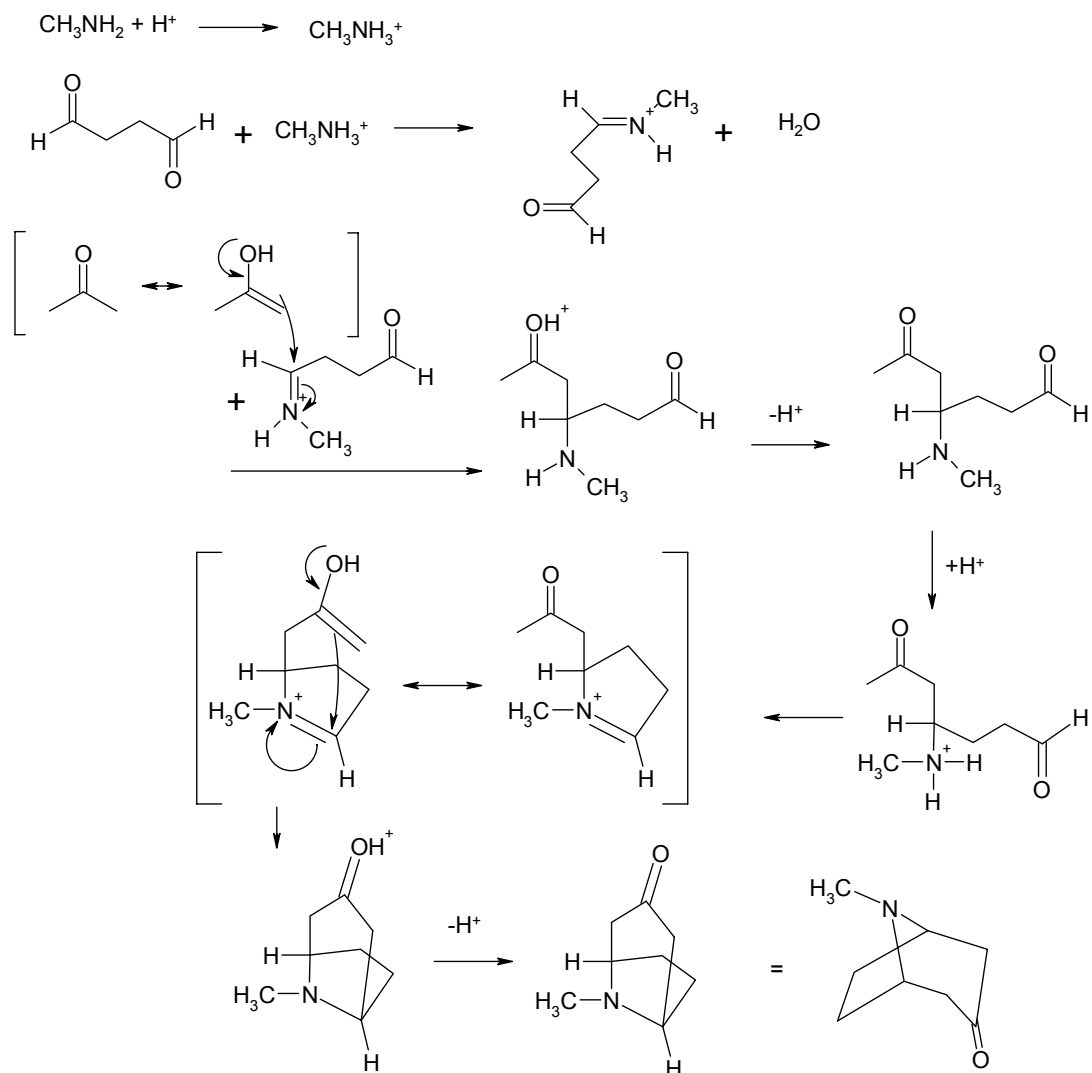
Die entsprechenden Phenylcarbamoyle der Peptide ergeben die restlichen Massenpeaks:

Ph-NH-CO-NH-Ala-COOH	208,2 g/mol
Ph-NH-CO-NH-Ala-Ala-COOH	279,3 g/mol
Ph-NH-CO-NH-Gly-Ala-Ala-COOH	336,3 g/mol
Ph-NH-CO-NH-Gly-Gly-Ala-Ala-COOH	393,4 g/mol
Ph-NH-CO-NH-Gly-Gly-Gly-Ala-Ala-COOH	450,5 g/mol
Ph-NH-CO-NH-Ala-Gly-Gly-Gly-Ala-Ala-COOH	521,5 g/mol

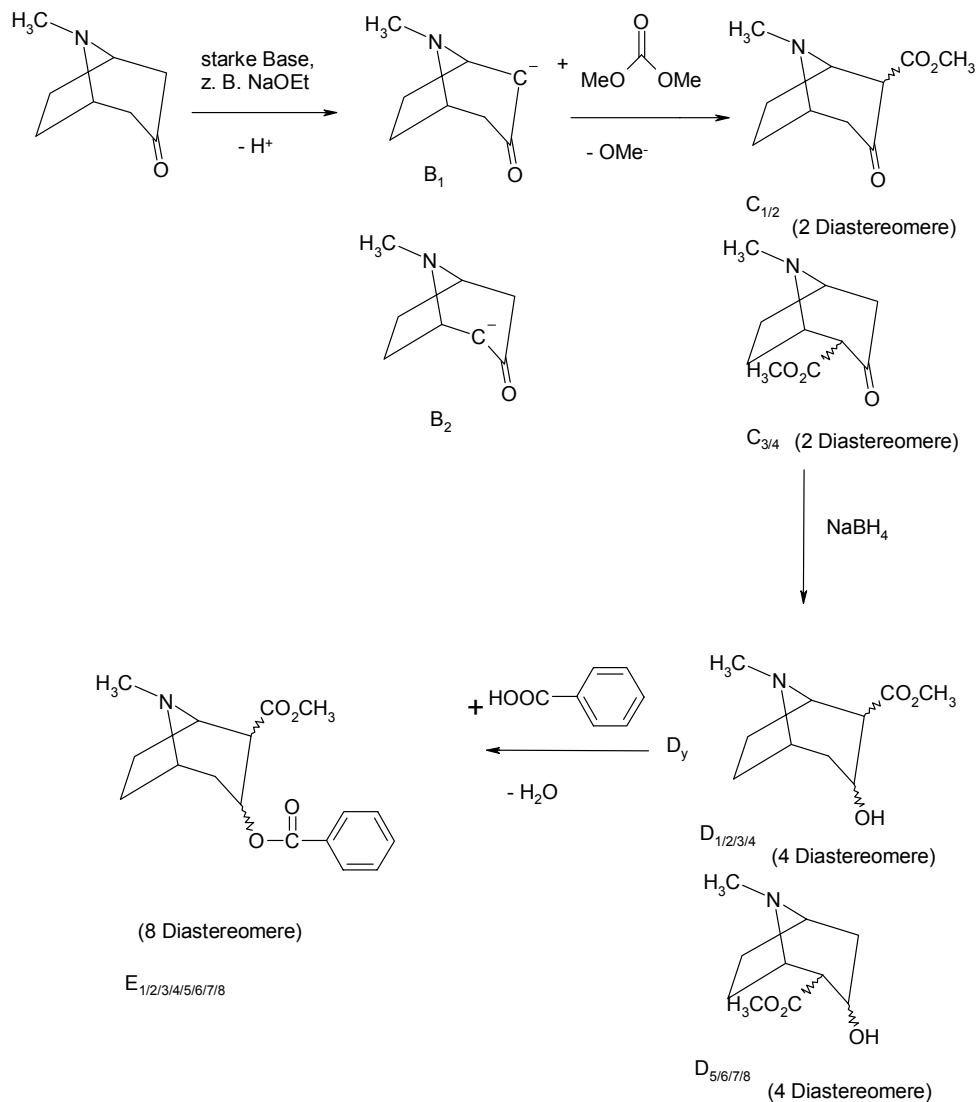
e) X = NH₂-Ala-Gly-Gly-Gly-Ala-Ala-COOH

Lösung Aufgabe 3-9

a)



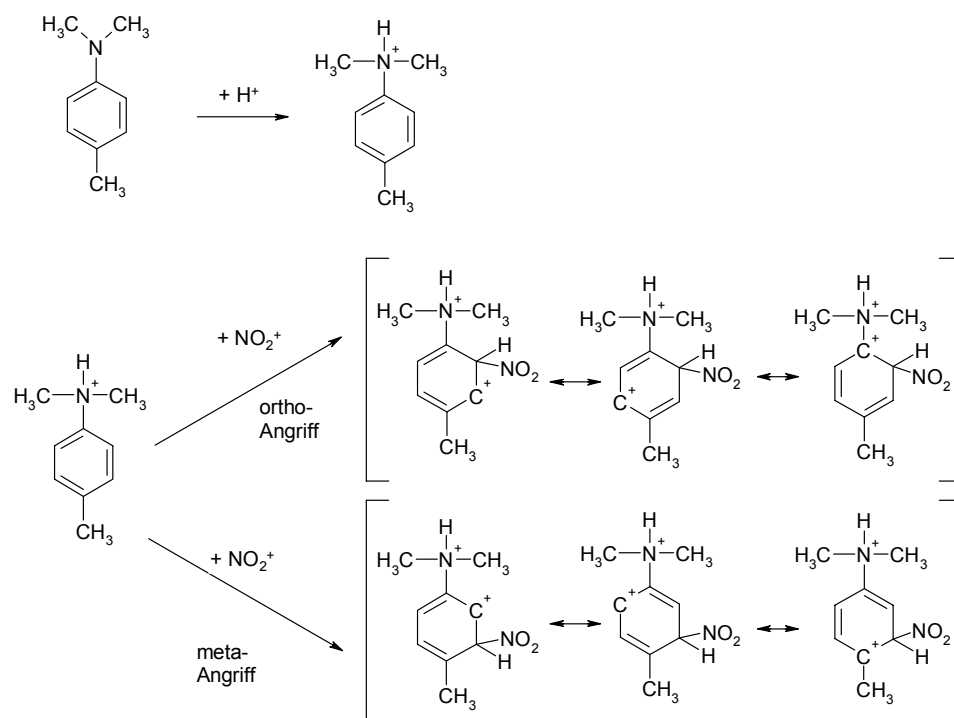
b)



c) Man kann insgesamt 8 Isomere erhalten. Von Verbindung B_x^- gibt es zwei Enantiomere, von Verbindung C_y gibt es vier Isomere (2 diastereomere Enantiomerenpaare) und von Verbindung D_z und E_z gibt es jeweils acht Isomere (4 diastereomere Enantiomerenpaare). Als Isomeriearten treten also Stereoisomerie, genauer Enantiomerie und Diastereomerie auf.

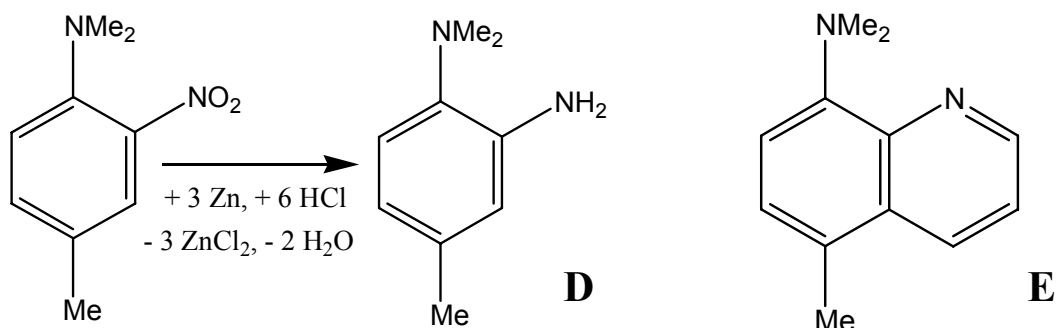
Lösung Aufgabe 3-10

a) schwach sauer: B, stark sauer (NMe₂-Gruppe protoniert): A



Beim ortho-Angriff (bzgl. der Dimethylammoniumgruppe) tritt eine äußerst ungünstige Resonanzstruktur auf, in der das C-Atom neben dem sowieso schon positiv geladenen Stickstoffatom zusätzlich noch eine positive Formalladung trägt. Diese Resonanzstruktur ist so ungünstig, dass in stark saurer Lösung ausschließlich das meta-Produkt entsteht, bei dessen Bildung eine solche Resonanzstruktur nicht auftritt.

b), c)

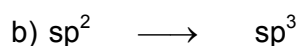
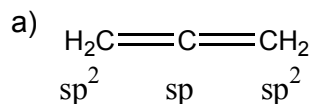


Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 2

Lösung Aufgabe 3-11

1) e 2) b 3) c 4) c 5) d 6) c 7) c 8) c

Lösung Aufgabe 3-12



c) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$: **dsp^3** (Fe(0) besitzt 8 Valenzelektronen, diamagnetisch: nur gepaarte Valenzelektronen. Daraus folgt: 1 freies 3d-Orbital, freies 4s-Orbital, 3 freie 4p-Orbitale. Diese werden mit 5 Elektronenpaaren der Liganden besetzt.)

$[\text{Fe}(\text{Cp})_2]$: **d^2sp^3** (Fe(+II), diamagnetisch, besitzt 2 freie 3d-Orbitale, freies 4s-Orbital sowie 3 freie 4p-Orbitale, die von den Liganden 12 Elektronen aufnehmen.)

d) Ein freies Elektronenpaar benötigt mehr Platz als eine Einfachbindung zu einem (H-) Atom. Mit steigender Anzahl freier Elektronenpaare am Atom X werden die H-X-H Bindungswinkel deshalb zusammengestaucht.

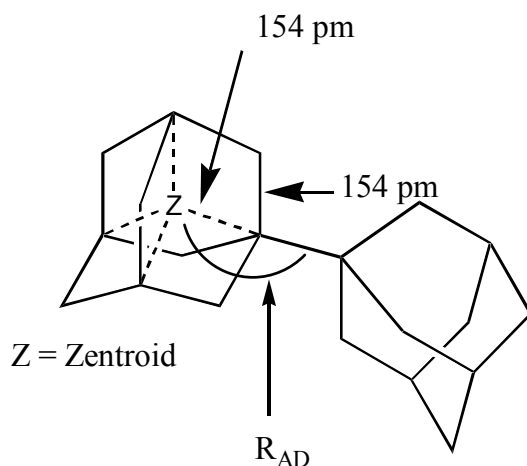
e) **A:** Winkel annähernd Tetraederwinkel, sp^3 -Hybridisierung am O-Atom, da 4 Elektronenpaare (2 freie Elektronenpaare + 2 Einfachbindungen)

B: Winkel annähernd 120° , sp^2 -Hybridisierung am O-Atom, da eines der freien Elektronenpaare ein p-Orbital besetzt, um in Konjugation mit dem π -Elektronensystem des Aromaten zu stehen.

C: Winkel zwischen 120° und 180° deutet auf partiellen Doppelbindungscharakter beider Si-O-Bindungen hin. Hybridisierung liegt zwischen sp^2 und sp .

Lösung Aufgabe 3-13

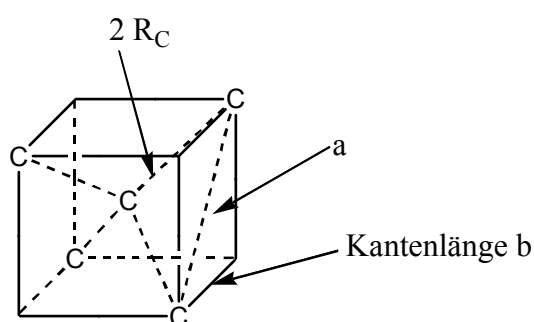
a)



Der Radius des "aufgeblasenen C-Atomes" setzt sich zusammen aus $\frac{1}{2}$ Abstand der Baueinheiten + Abstand der Brückenkopf-C-Atome vom Zentrum des Adamantankäfigs (Dieser ist infolge der Symmetrie des Käfigs gleich der C-C-Bindungslänge im Adamantangerüst). $R_{AD} = \frac{1}{2} \cdot 157,8 \text{ pm} + 154,0 \text{ pm} = 232,9 \text{ pm}$.

$$R_{AD} = 232,9 \text{ pm}$$

- b) Die Kantenlänge a des Tetraeders entspricht der Flächendiagonale der Hilfskonstruktion "Würfel". Der Atomradius R_C entspricht in diesem Würfel einem Viertel der Raumdiagonale.

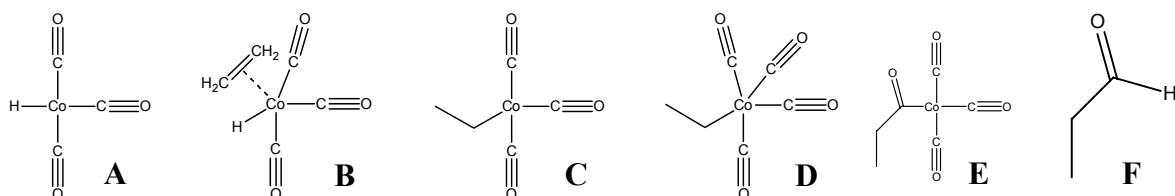


$$\begin{aligned} 4 R_C &= (3b^2)^{1/2}, & a &= (2b^2)^{1/2}, & b^2 &= a^2/2 \\ 4 R_C &= (3a^2/2)^{1/2}, & R_C &= (3a^2/2)^{1/2} / 4 \\ R_C &= (3 \cdot (252,22 \text{ pm})^2/2)^{1/2} / 4 \\ R_C &= 77,2263 \text{ pm} \end{aligned}$$

- c) Das Verhältnis der Volumina von Adamantan-Einheit zu C-Atom beträgt:
 $V_{AD} / V_C = R_{AD}^3 / R_C^3 = 27,429$. Das Verhältnis der Massen (Adamantan-Einheit zu C-Atom) beträgt: $M_{AD} / M_C = (10 \cdot M_C + 12 \cdot M_H) / M_C = 11,007$.
 Aus $\rho = m/V$ ergibt sich $\rho_{AD} = M_{AD} / V_{AD}$, $\rho_C = M_C / V_C$
 Umgestellt ergibt sich die Gleichung: $\rho_{AD} = \rho_C \cdot (M_{AD} / M_C) / (V_{AD} / V_C)$
 Setzt man hier die Verhältnisse der Massen der Baueinheiten sowie der jeweiligen Baueinheiten-Volumina ein, erhält man $\rho_{AD} = 1,41 \text{ g/cm}^3$.
- d) Durch die kleinere "Bindungsdichte" (C-C-Bindungen pro Volumeneinheit) zwischen den Baueinheiten sollte der "Adamantana-Diamant" eine wesentlich geringere Härte als der echte Diamant besitzen.
- e) isomorph, isoelektronisch.

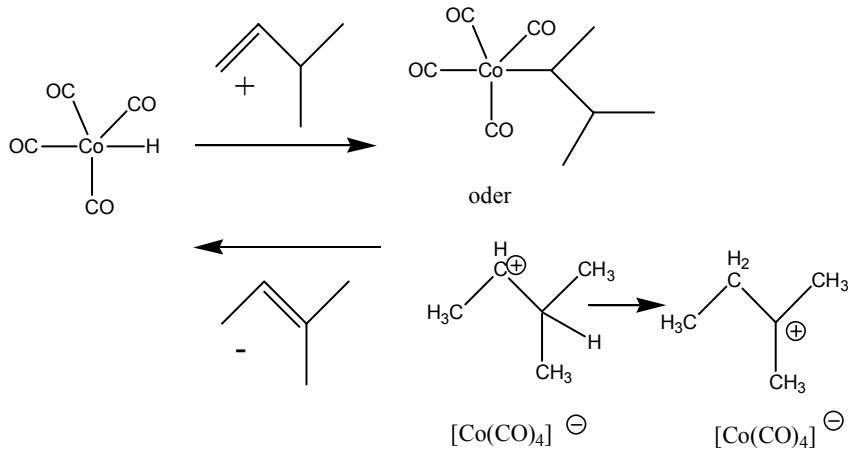
Lösung Aufgabe 3-14

- a) Co(0) mit 4 Liganden und einer Co-Co-Bindung sowie Co(+I) mit 5 Liganden und Co(-I) mit 4 Liganden erfüllen die 18-Elektronenregel, besitzen also eine Edelgasschale.
- b) Bei der Dissoziation von $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ steigt die Oxidationszahl des Hydrido-Liganden (-I) auf +I (Proton), die des Co-Zentralteilchens sinkt von +I auf -I. Es handelt sich in diesem Falle um eine Redoxreaktion.
- c)

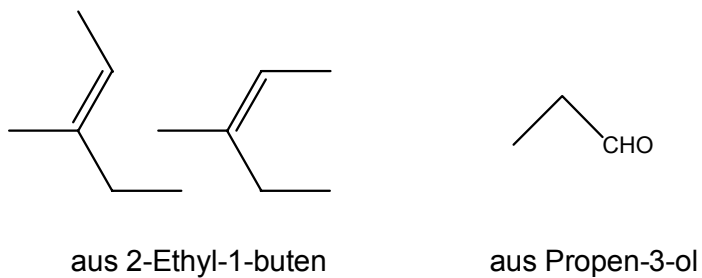


d) Großen Überschuss an CO einsetzen, dadurch erfolgt Bildung von **D** und Umlagerung zu **E** mit größerer Wahrscheinlichkeit.

e)



f)



Lösung Aufgabe 3-15

a) $N(t) = N_0 2^{-t / t_{1/2}}$

b)

$$N_{0(238)} \cdot 2^{-t / T_{238}} = N_{0(235)} \cdot 2^{-t / T_{235}}$$

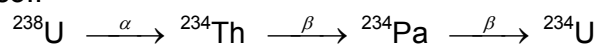
$$2^{-t / T_{238} + t / T_{235}} = N_{0(235)} / N_{0(238)}$$

$$t \left(\frac{1}{T_{235}} - \frac{1}{T_{238}} \right) = \log_2 \frac{N_{0(235)}}{N_{0(238)}}$$

$$t = \frac{\log_2 \frac{N_{0(235)}}{N_{0(238)}}}{\frac{1}{T_{235}} - \frac{1}{T_{238}}} = \frac{\ln \frac{N_{0(235)}}{N_{0(238)}}}{\ln 2 \left(\frac{1}{T_{235}} - \frac{1}{T_{238}} \right)}$$

$$\underline{\underline{t = -5.9 \cdot 10^9 \text{ a}}}$$

c) Massenzahlen verändern sich nur bei Alpha-Zerfall, und zwar um 4 Einheiten.
Der Zerfallsweg ist also:..



- d) Die Bildungsgeschwindigkeit von ^{234}U aus ^{238}U ist gleich der Zerfallsgeschwindigkeit von ^{234}U : (Alle Zwischenschritte heben sich mathematisch auf!)

$$N_{234} k_{234} = N_{238} k_{238}$$

$$N_{234} \frac{\ln 2}{T_{234}} = N_{238} \frac{\ln 2}{T_{238}}$$

$$T_{234} = T_{238} \frac{N_{234}}{N_{238}}$$

$$\underline{\underline{T_{234} = 2.3 \cdot 10^5 \text{ a}}}$$

- e) Im radioaktiven Gleichgewicht ($t \gg 0$) ist der Term in der Klammer gleich eins. Die hier gesuchte Zeit t ergibt sich also nach:

$$1 - 2^{-t/T_{\text{Rn}}} = 0.99$$

$$\ln 0.01 = -\frac{t \cdot \ln 2}{T_{\text{Rn}}}$$

$$\underline{\underline{t = 25.4 \text{ d}}}$$

- f) Im unlöslichen RaSO_4 wäre das entstehende Radon im Festkörper eingeschlossen. Im wässrigen System ist das Rn im Wasser gelöst und dampft langsam aus. Man kann man es dann einfach abpumpen.

Lösung Aufgabe 3-16

- a) Die Standard-Bildungsenthalpien ΔH_f^0 (bei einer Temperatur von 298.15 K und einem Druck von 1013 mbar) der Elemente sind per Definition Null. Hier ist aber die Bildungsenthalpie von Sauerstoff bei einer anderen Temperatur angegeben.
- b) Für die jeweiligen Temperaturen gilt:

$$\Delta H_R = 2 \Delta H_f(\text{SiO}) + \Delta H_f(\text{O}_2) - 2 \Delta H_f(\text{SiO}_2)$$

$$\Delta S_R = 2 S(\text{SiO}) + S(\text{O}_2) - 2 S(\text{SiO}_2)$$

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \Delta S_R$$

Man erhält (Einheiten beachten, Temperaturen in Kelvin umrechnen!):

	$\Delta H_R [\text{kJ mol}^{-1}]$	$\Delta S_R [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$	$\Delta G_R [\text{kJ mol}^{-1}]$
T = 800 °C	1597,2	509,5	1050,4
T = 1000 °C	1590,9	503,7	949,7
T = 1200 °C	1584,1	498,5	849,8

Die Reaktion ist bei allen Temperaturen (stark) endotherm (da $\Delta H_R > 0$)

- c) Aus ΔG_R lässt sich für die jeweilige Temperatur die dimensionslose, thermodynamische Gleichgewichtskonstante K_{th} ausrechnen nach

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{th}}$$

Die gesuchte Gleichgewichtskonstante K_p für die gegebene Reaktion ergibt sich aus:

$$K_p = K_p \cdot p_0^{\Delta n} = K_{th} \cdot p_0^3 = K_{th} \cdot (1013 \text{ mbar})^3$$

wobei $\Delta n = 3$ ist, da nur die gasförmigen Spezies berücksichtigt werden.

An Zahlenwerten ergibt sich:

$$K_{th} (800 \text{ °C}) = 7,3 \cdot 10^{-52}$$

$$K_p (800 \text{ °C}) = 7,6 \cdot 10^{-43} \text{ mbar}^{-3}$$

$$K_{th} (1000 \text{ °C}) = 1,1 \cdot 10^{-39}$$

$$K_p (1000 \text{ °C}) = 1,1 \cdot 10^{-30} \text{ mbar}^{-3}$$

$$K_{th} (1200 \text{ °C}) = 7,4 \cdot 10^{-31}$$

$$K_p (1200 \text{ °C}) = 7,7 \cdot 10^{-22} \text{ mbar}^{-3}$$

d) Nach der Reaktionsgleichung ist $p(\text{SiO}) = 2 \cdot p(\text{O}_2)$. Man kann daher definieren:

$$p(\text{O}_2) = x \quad \text{und} \quad p(\text{SiO}) = 2x$$

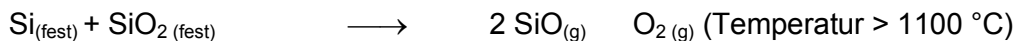
$$\text{Dann ist } K_p = p(\text{SiO})^2 \cdot p(\text{O}_2) = (2x)^2 \cdot x = 4x^3$$

$$\text{Also: } x = \sqrt[3]{\frac{K_p}{4}} = 9,9 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$$

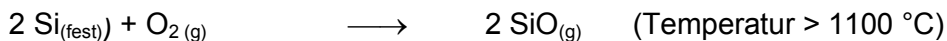
$$p(\text{SiO}) = 2x = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$$

(Bemerkung: Das ist ein ziemlich kleiner Druck, daher muss die Reaktion auch unter Hochvakuumbedingungen durchgeführt werden, damit möglichst wenig andere Gase als Verunreinigungen anwesend sind)

e) Gasförmiges SiO lässt sich in einer Komproportionierungsreaktion herstellen, indem ein Gemisch aus festem Si und festem SiO₂ erhitzt wird:

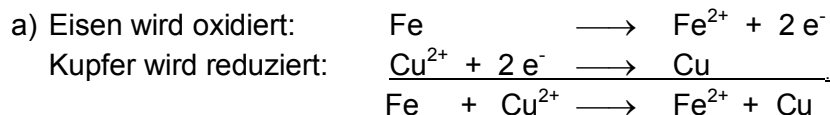


Eine weitere Möglichkeit ist es, gasförmigen Sauerstoff bei hohen Temperaturen über festes Si zu leiten:



(Bei dieser Methode muss der Sauerstoff aber sehr vorsichtig dosiert werden)

Lösung Aufgabe 3-17



b) Nernstsche Gleichung:

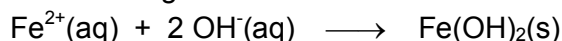
$$0,830 \text{ V} = \Delta E_0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$$

$$\Delta E_0 = 0,830 \text{ V} - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{0,5}{0,01} = 0,780 \text{ V}$$

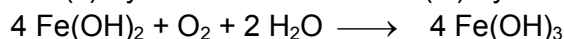
$$\Delta E_0 = E_0^{\text{red}} - E_0^{\text{ox}}$$

$$E_0^{\text{ox}} = E_0^{\text{red}} - \Delta E_0 = 0,340 \text{ V} - 0,780 \text{ V} = -0,440 \text{ V}$$

- c) Durch die Zugabe der Natronlauge erhöht sich die Konzentration an OH^- -Ionen in der Lösung. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ist ein schwerlösliches Salz, so dass es bei Erhöhung der OH^- -Ionen Konzentration beginnt als weißer Niederschlag auszufallen. Dadurch wird die Konzentration an Fe^{2+} stark herabgesetzt.



- d) Bei Luftzutritt würde Eisen(II)-hydroxid sofort zu Eisen(III)-hydroxid oxidiert.



e) Potential der Kupferhalbzelle: $E^{\text{red}} = +0,340 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln 0,5 = 0,331 \text{ V}$

Potential der Eisenhalbzelle: $E^{\text{ox}} = E^{\text{red}} - \Delta E = 0,331 \text{ V} - 1,09 \text{ V} = -0,759 \text{ V}$

Konzentration an Fe^{2+} :

$$-0,759 \text{ V} = -0,440 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln[c(\text{Fe}^{2+}) / (1 \text{ mol} / \text{L})] \quad c(\text{Fe}^{2+}) = 1,58 \cdot 10^{-11} \text{ molL}^{-1}$$

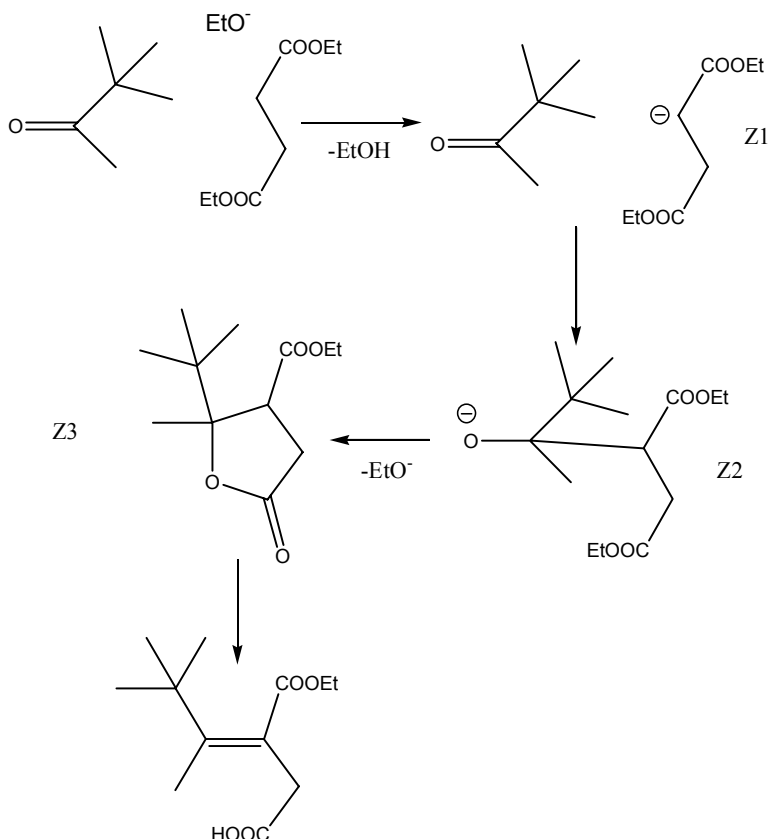
Löslichkeitsprodukt:

$$K_L = c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 1,58 \cdot 10^{-11} \text{ molL}^{-1} \cdot (10^{-2} \text{ molL}^{-1})^2 = 1,58 \cdot 10^{-15} \text{ mol}^3 \text{L}^{-3}$$

$$\text{p}K_L = 14,8$$

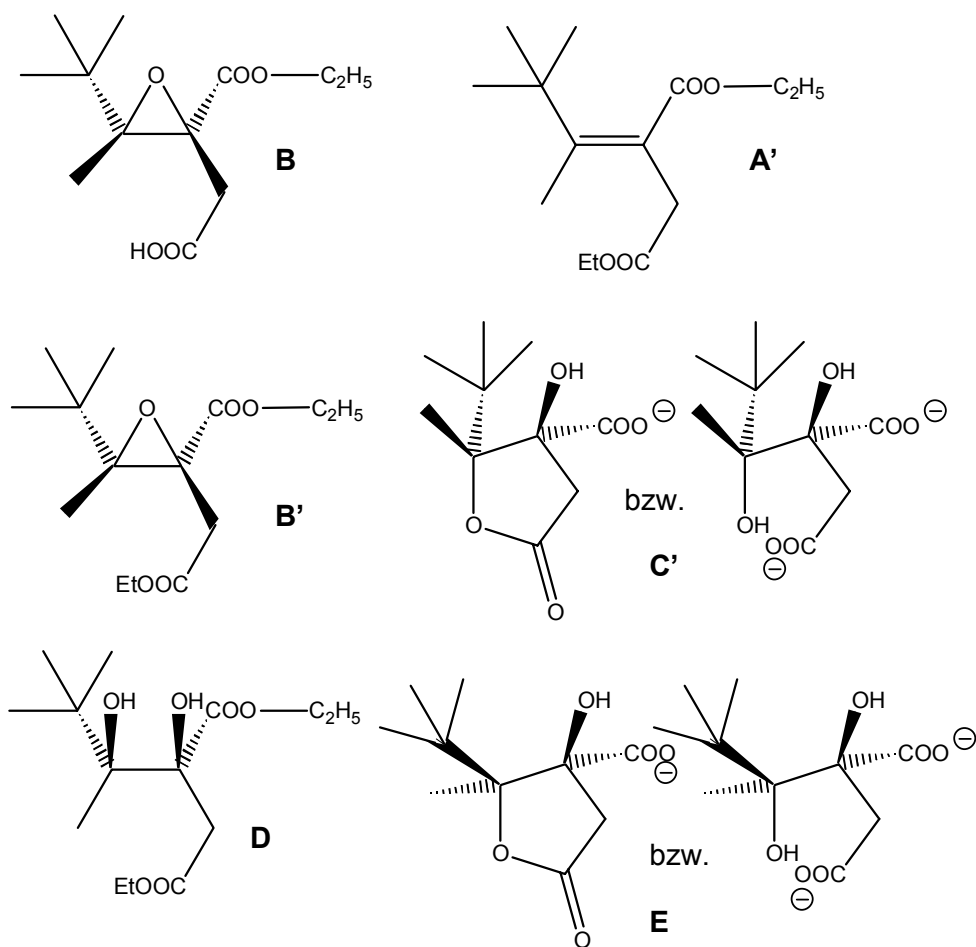
Lösung Aufgabe 3-18

a)



Die gebildete Carbonsäure reagiert mit Ethanolat, wobei Ethanol und das Carbonsäureanion entstehen. Die Eliminierungsreaktion (Lactonspaltung), welche eine Gleichgewichtsreaktion ist, wird dadurch auf die Seite des Produktes verschoben.

b)



B: Enantiomere: (R,R); (S,S)

B': Enantiomere: (R,R); (S,S)

D: Enantiomere: (R,R); (S,S)

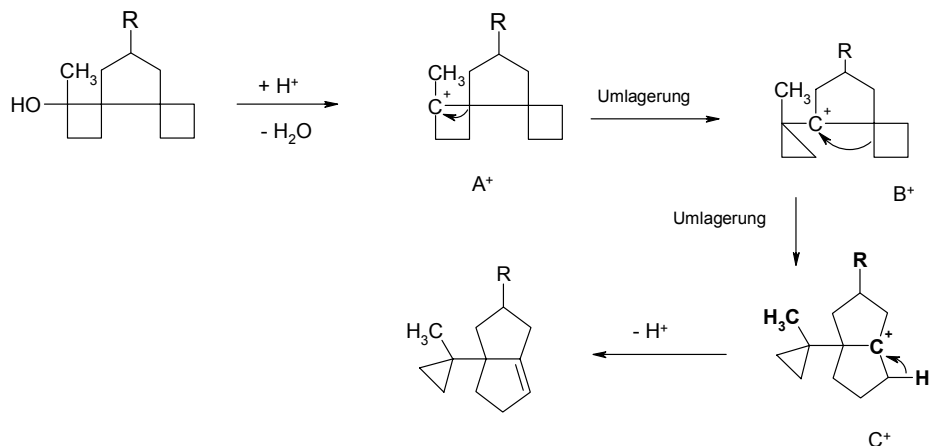
A': trans-Isomer bleibt erhalten

C': Enantiomere: (R,S); (S,R)

E: Enantiomere: (R,R); (S,S)

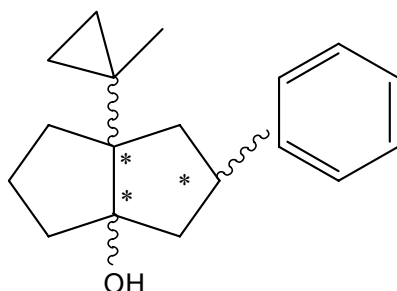
Lösung Aufgabe 3-19

a) Im ersten Schritt erfolgt die Abspaltung von Wasser, das entstandene Carbeniumion erfährt zwei [1,2]-Wagner-Meerwein-Umlagerungen. Im letzten Schritt erfolgt die Eliminierung



b) Die treibende Kraft für die Umlagerung ist die sterische Entspannung der Ausgangsverbindung, die zwei hochgespannte Vierringe enthält

c)



Es gibt 8 Stereoisomere von **D**.

4 Enantiomerenpaare: (R,R,R) (S,S,S) (R,R,S) (S,S,R)
(R,S,S) (S,R,R) (R,S,R) (S,R,S)

Lösung Aufgabe 3-20

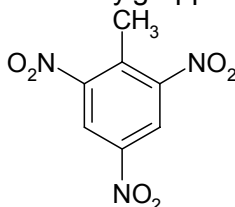
a) Sauerstoff: $100\% - 37,02\% - 2,22\% - 18,50\% = 42,26\%$

Summenformel: $C_{37,02/12}H_{2,22/1}O_{42,26/16}N_{18,50/14}$ $C_{3,08}H_{2,22}O_{2,64}N_{1,32}$
 $C_7H_5O_6N_3$

b) Die zwei starken Banden im Bereich um 1540cm^{-1} und 1350cm^{-1} deuten auf eine oder mehrere Nitrogruppen ($-\text{NO}_2$) hin. Da im IR-Spektrum kein Hinweis auf andere funktionale Gruppen mit Sauerstoff oder Stickstoff zu finden ist, müssen sich laut Summenformel drei Nitrogruppen im Molekül befinden.

c) Das 3H-Singulett im H-NMR deutet auf eine isolierte Methylgruppe hin, die nur schwach abgeschirmt ist. Die weiteren 2 H-Atome befinden sich noch im aromatischen Bereich, sind aber durch die benachbarten NO_2 -Gruppen auch schlecht abgeschirmt und daher tieffeld-verschoben.

Die beiden aromatischen H-Atome sind chemisch äquivalent, was auf eine symmetrische Anordnung der Nitrogruppen und der Methylgruppe am aromatischen Ring hinweist.



d) Die Verbindung ist TNT (2,4,6-Trinitrotoluol). Sie ist stark explosiv.

Die Lösungen der vierten Runde

Lösung Aufgabe 4-1

a) $pK_L = 7,4$ $K_L = 3,98 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ $L_n = (K_L)^{1/2} = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
 $M(\text{CuBr}) = 143,45 \text{ g/mol}$ $L_m = 0,0286 \text{ g/L}$ $V(\text{H}_2\text{O}) = 34,9 \text{ L}$

b) $\lg K_1 = 6,18$ $K_1 = 1513561 \text{ L/mol}$ $\lg K_2 = 4,69$ $K_2 = 48978 \text{ L/mol}$
 Annahme: Wegen der großen Zahlenwerte für K_1 und K_2 liegt Cu^+ in ammoniakalischer Lösung fast ausschließlich als $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ vor.

Es gelten dann:

1) $K_1 K_2 = c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+) / c(\text{Cu}^+) c(\text{NH}_3)^2$

2) $K_L = c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+) \cdot c(\text{Cu}^+)$, da $c(\text{Br}^-) = c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+)$

3) $c(\text{NH}_3) = 0,1 \text{ mol/L} - 2c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+)$

Einsetzen von 2) und 3) in 1) liefert schließlich

$$c(\text{NH}_3)^2 - \{0,05/(0,25 - K_1 K_2 K_L)\} \cdot c(\text{NH}_3) + 0,0025/(0,25 - K_1 K_2 K_L) = 0$$

$$c(\text{NH}_3) = 9,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Ohne Vereinfachungen gelten:

1) $K_1 K_2 = c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+) / c(\text{Cu}^+) c(\text{NH}_3)^2$ $K_1 = c([\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+) / c(\text{Cu}^+) c(\text{NH}_3)$

2) $K_L = \{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+) + c([\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+) + c(\text{Cu}^+)\} \cdot c(\text{Cu}^+)$

3) $c(\text{NH}_3) = 0,1 \text{ mol/L} - c([\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+) - 2c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+)$

Einsetzen und Umstellen führt zu folgender Gleichung:

$$(K_1 K_2 - 4 \cdot K_1^2 K_2^2 K_L) \cdot c(\text{NH}_3)^4 + (K_1 - 0,2 \cdot K_1 K_2 + 4 \cdot K_1^2 K_2 K_L) \cdot c(\text{NH}_3)^3 + (1 - 0,2 \cdot K_1 + 0,01 \cdot K_1 K_2 - K_L K_1) \cdot c(\text{NH}_3)^2 + (0,01 \cdot K_1 - 0,2) \cdot c(\text{NH}_3) + 0,01 = 0$$

(Term 1 = 0)

Einsetzen des Näherungsergebnisses $c(\text{NH}_3) = 9,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ als Startwert liefert:

Term 1 = 27,09

Näherungen: $c(\text{NH}_3)_{1.\text{Versuch}} = 9,20 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ Term 1 = 16,61

$c(\text{NH}_3)_{2.\text{Versuch}} = 9,30 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ Term 1 = 2,84

$c(\text{NH}_3)_{3.\text{Versuch}} = 9,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ Term 1 = 0,0004

Aus $c(\text{NH}_3) = 9,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ ergibt sich dann:

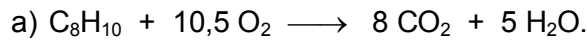
$$c(\text{Cu}^+) = 7,61 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{Br}^-) = 0,052 \text{ mol/L} \text{ entsprechend } 7,50 \text{ g/L CuBr.}$$

Zum Lösen von 1 g CuBr werden 133,3 ml 0,1-molare NH_3 -Lösung benötigt.

c) $K_{L(\text{kond})} = c(\text{Br}^-)^2 = c(\text{gelöstes CuBr})^2$ $K_{L(\text{kond})} = (0,0523 \text{ mol/L})^2 = 2,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

Lösung Aufgabe 4-2



b) Für die Verbrennungsenthalpie erhält man gemäß a):

$$\begin{aligned}\Delta H_c &= 8 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 5 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{p-Xylol}) \\ \Delta H_f^\circ(\text{p-Xylol}) &= 8 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 5 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_c \\ &= 8 \cdot (-393,5 \text{ kJ/mol}) + 5 \cdot (-285,8 \text{ kJ/mol}) + 4551 \text{ kJ/mol} \\ &= -25,6 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

c) Die Bildungsenthalpien der gasförmigen Xylole bei $T = 500 \text{ K}$ lassen sich nach folgendem Schema aus den Standard-Werten berechnen:

$$\Delta H_f(g, 500 \text{ K}) = \Delta H_f^\circ + C_p(l) \cdot (T_s - 298,15 \text{ K}) + \Delta H_{\text{verd.}} + C_p(g) \cdot (500 \text{ K} - T_s).$$

Für die Entropien der gasförmigen Xylole gilt analog:

$$S(g, 500 \text{ K}) = S^\circ + C_p(l) \cdot \ln(T_s/298,15 \text{ K}) + \Delta H_{\text{verd.}}/T_s + C_p(g) \cdot \ln(500 \text{ K}/T_s).$$

	$\Delta H_f(g, 500 \text{ K}), [\text{kJ/mol}]$	$S(g, 500 \text{ K}), [\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}]$
o-Xylol:	48,4	426,9
m-Xylol	46,0	432,6
p-Xylol	46,8	425,3

Für die Reaktionsenthalpie der Isomerisierungsreaktion gilt:

ortho-Xylol $\longrightarrow$ para-Xylol

$$\Delta H_r(500 \text{ K}) = 46,8 \text{ kJ/mol} - 48,4 \text{ kJ/mol} = -1,6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_r(500 \text{ K}) = 425,3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} - 426,9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} = -1,6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

d) Analog gilt für meta-Xylol $\longrightarrow$ para-Xylol:

$$\Delta H_r(500 \text{ K}) = 46,8 \text{ kJ/mol} - 46,0 \text{ kJ/mol} = 0,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_r(500 \text{ K}) = 425,3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} - 432,6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} = -7,3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Die Änderungen der Freien Enthalpie betragen für die beiden Reaktionen:

$$\text{ortho-Xylol} \rightarrow \text{para-Xylol} \quad \Delta G_r(500 \text{ K}) = \Delta H_r(500 \text{ K}) - 500 \text{ K} \cdot \Delta S_r(500 \text{ K}) = -0,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{meta-Xylol} \rightarrow \text{para-Xylol} \quad \Delta G_r(500 \text{ K}) = \Delta H_r(500 \text{ K}) - 500 \text{ K} \cdot \Delta S_r(500 \text{ K}) = 4,5 \text{ kJ/mol}$$

Daraus lassen sich die Gleichgewichtskonstanten für die Isomerisierungen berechnen:

$$K(\text{ortho} \rightarrow \text{para}) = \frac{c(\text{para})}{c(\text{ortho})} = e^{-\Delta G_r/(RT)} = 1,21$$

$$K(\text{meta} \rightarrow \text{para}) = \frac{c(\text{para})}{c(\text{meta})} = e^{-\Delta G_r/(RT)} = 0,34$$

Man erhält damit die Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung bei 500 K zu:

para-Xylol: 21 % meta-Xylol: 62 % ortho-Xylol: 17 %.

e) Durch die schnellere Entfernung des Produkts p-Xylol wird das Gleichgewicht auf die Seite von p-Xylol verschoben. Das ist eine Folge des Massenwirkungsgesetzes.

Lösung Aufgabe 4-3

a) Zerlegung der Gesamtreaktion in zwei Teilschritte:



K_1 wird aus thermodynamischen, K_2 aus elektrochemischen Daten berechnet:

$$K_1 = e^{-\Delta G(\text{AgI}) / (R \cdot 298 \text{ K})}$$

$$\Delta G_2 = (\varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \varepsilon_{\text{I}_2/\text{I}^-}) \cdot F \quad \quad \quad K_2 = e^{-\Delta G_2 / (R \cdot 298 \text{ K})}$$

$$K_L = 8,56 \cdot 10^{-17} (\text{mol/L})^2$$

b) Verwendung der van't Hoff'schen Gleichung:

$$\ln K(75) = \ln K(25) - \Delta_r H_1 / R \cdot (1/(348 \text{ K}) - 1/(298 \text{ K}))$$

$$\text{mit } \Delta_r H_1 = \Delta H(\text{I}^-) + \Delta H(\text{Ag}^+) - \Delta H(\text{AgI}) = 110,88 \text{ kJ/mol}$$

$$K(75) = 5,31 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2$$

Begründung mit Le Chatellier: Lösungsprozess ist endotherm.

$$\text{c) } \Delta_r G_2(298) = \Delta G(\text{C}_2\text{H}_4) + \Delta G(\text{HI}) - \Delta G(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}) = 50,9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H_2(298) = \Delta H(\text{C}_2\text{H}_4) + \Delta H(\text{HI}) - \Delta H(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}) = 87,1 \text{ kJ/mol}$$

Van't Hoff'sche Gleichung (Reaktion bei 600 K):

$$\ln K(600) = -\Delta_r G_2(298) / (R \cdot 298 \text{ K}) - \Delta_r H_2 / R (1/(600 \text{ K}) - 1/(298 \text{ K})) = 0,06$$

HI muss entfernt werden, um Rückreaktion zu verhindern.

$$\text{d) } \varepsilon = \varepsilon^0 + RT/F \ln [\text{Ag}^+] = \varepsilon^0 + RT/F \ln K_L - RT/F \ln [\text{I}^-]$$

$$\text{e) } 1. \text{ Ordnung, } c(\text{I}^-) = c_0(\text{I}^-) \cdot e^{-kt} \quad c_0(\text{I}^-) \text{ ist gleichzeitig die Anfangskonzentration von } \text{C}_2\text{H}_5\text{I}.$$

f) Einsetzen ergibt:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Kalomel}} - \varepsilon^0 - RT/F \ln K_L + RT/F \ln [\text{I}]_0 - RT/F \ln kt$$

Trägt man EMK gegen t auf, ergibt sich die Steigung $k = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Achsenabschnitt liefert $c_0(\text{I}^-) = 0,077 \text{ M}$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}) = 0,25 \text{ L} \cdot 0,077 \text{ mol/L} \cdot M(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}) = 3 \text{ g}$$

Lösung Aufgabe 4-4

a) $100 \mu\text{m}^2$ Doppellipidmembran enthalten $N_{\text{DOPC}} = 2 \cdot 100 \mu\text{m}^2 / 0,64 \text{ nm}^2 = 3,13 \cdot 10^8$ DOPC-Moleküle. (Faktor 2 wegen Doppelmembran). Demnach kommen auf ein DiO-Molekül $A = n_{\text{DOPC}} / n_{\text{DiO}} = 3,13 \cdot 10^8 / 50 = 6,25 \cdot 10^6$ DOPC-Moleküle.

$$\rightarrow n_{\text{DiO}} = n_{\text{DOPC}} / A = V_{\text{DOPC}} \cdot c_{\text{DOPC}} / A = 50 \mu\text{l} \cdot 10 \text{ mM} / 6,25 \cdot 10^6 = 8,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}$$

$$V_{\text{DiO}} = n_{\text{DiO}} / c_{\text{DiO}} = n_{\text{DiO}} / (c_{\text{DiO}}^w / M_{\text{DiO}}) = 8,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol} / \left(10 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}} / 882 \text{ g} \right) = 7,1 \mu\text{l}$$

$$\text{b) Es gilt: } \left\langle (\Delta x)^2 \right\rangle_T^{\Delta t} = 2fD\Delta t = 2 \cdot 2 \cdot 6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot (25 + 10) \text{ ms} = 0,84 \mu\text{m}^2 \quad (f = 2)$$

Also ist $\Delta x_{\Delta t'} = \sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle_T^{\Delta t'}} = 0,91 \mu m$ (mit $\Delta t' = 35 ms$).

c) Analog $\overline{\Delta x_{4\Delta t'}} = \sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle_T^{4\Delta t'}} = \sqrt{2fD \cdot 4\Delta t'} = 2\sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle_T^{\Delta t'}} = 1,82 \mu m$.

d) Es gilt: $\Delta t' = \frac{\langle (\Delta x)^2 \rangle_T^{\Delta t'}}{2fD} = \frac{(10 \mu m)^2}{(2 \cdot 2 \cdot 6 \cdot 10^{-8} cm^2/s)} = 4,2 s$

e) Die Konzentration der Moleküle fällt exponentiell mit der Zeit, d.h. nach 1. Ordnung, ab:

$$N(t) = N_0 \cdot 2^{-t/\tau_{1/2}} = N_0 \cdot (e^{\ln 2})^{-t/\tau_{1/2}} = N_0 \cdot e^{-t \cdot \ln 2 / \tau_{1/2}}.$$

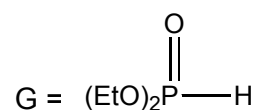
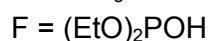
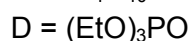
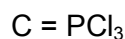
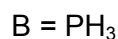
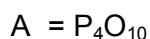
Also folgt mit $N(t)/N_0 = 0,1$: $\frac{t}{\tau_{1/2}} = -\frac{\ln(N(t)/N_0)}{\ln 2} = -\frac{\ln 0,1}{\ln 2} = 3,3$

Nach $t = 3,3 \cdot \tau_{1/2} = 3,3 \cdot 75 ms = 250 ms$ Belichtungszeit sind noch 10% aller Moleküle fluoreszierend, also nach maximal $250 ms / 10 ms = 25$ Aufnahmen.

Lösung Aufgabe 4-5

- a) (i) 3 Ionen A^{2+} nach rechts, 2 Ionen B^{3+} nach links; (ii) je ein Ion A^{2+} und O^{2-} nach rechts; (iii) zwei Ionen B^{3+} und drei Ionen O^{2-} nach links.
- b) (i) rechts kommen 3 A^{2+} an, das sind drei Formeleinheiten AB_2O_4 , links kommen zwei B^{3+} an, das ist eine Formeleinheit AB_2O_4 . Der Draht wäre würde die AB_2O_4 Schicht also im Verhältnis 3:1 teilen, wäre bei 75% auf der rechten Seite; (ii) AB_2O_4 entsteht nur rechts vom Draht, der Draht wäre also ganz links; (iii) AB_2O_4 entsteht nur links vom Draht, der Draht wäre also ganz rechts.
- c) 1. Es können ja auch mehrere der Grundmechanismen gleichzeitig ablaufen; 2. die Metalle können u.U. ihre Oxidationszahl bei der Diffusion ändern und Elektronen und Metall diffundieren dann getrennt.

Lösung Aufgabe 4-6



H = PPh₃

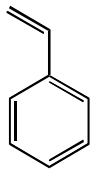
I = Ph₃PO

J = NaPPh₂

K = Ph₂PH

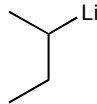
Lösung Aufgabe 4-7

a)



C_8H_8
M = 104,15 g/mol

Styrol



C_4H_9Li
M = 64,06 g/mol

sec-Butyllithium

$$\frac{c(\text{Styrol})}{c(\text{sec-Butyllithium})} = 40$$

→ Polymerisationsgrad P_n

bei 25 %-Umsatz: $P_n = 10$
 bei 50 %-Umsatz: $P_n = 20$
 bei 75 %-Umsatz: $P_n = 30$

b) v_x bezeichnet Volumenanteil der x-ten Entnahme

$$0,25 \cdot v_1 = 0,5 \cdot v_2 = 0,75 \cdot v_3$$

$$0,25 \cdot v_1 = 0,75 - 0,75 \cdot v_1 - 0,75 \cdot v_2$$

$$0,5 \cdot v_2 = 0,75 - 0,75 \cdot v_1 - 0,75 \cdot v_2$$

$$\rightarrow v_1 = 0,55$$

$$v_2 = 0,27$$

$$\text{mit } v_3 = 1 - v_1 - v_2$$

$$v_1 = 0,75 - 0,75 \cdot v_2$$

$$0,75 \cdot v_1 = 0,75 - 1,25 \cdot v_2$$

$$v_3 = 0,18$$

Polymeranalytik

c) Differenz der molaren Massen zweier benachbarter Polymermoleküle:

z.B. 994 g/mol – 890 g/mol = 104 g/mol

→ Styrol ist das bekannteste Monomer mit dem berechneten Molekulargewicht

Berechnung des Polymerisationsgrades z.B. für die Spezies bei 1098 g/mol:

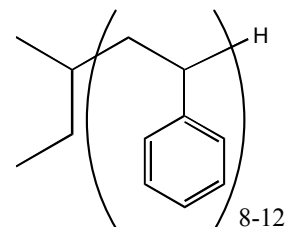
$$1098 \text{ g/mol} : 104 \text{ g/mol} = 10,56$$

Spezies [g/mol]	890	994	1098	1202	1306
P_n	8	9	10	11	12

Mit Polymerisationsgrad 10 ergibt sich für die Start- und Endgruppe des Polymers folgende Masse pro Mol:

$$1098 \text{ g/mol} - 1040 \text{ g/mol} = 58 \text{ g/mol}$$

für sec-Butyllithium als Startergruppierung (sec-Butyl ~ 57 g/mol) bleibt dann nur ein Proton als Endgruppe des Polymers.



$$d) \sum_{i=1}^{\infty} h_i \cdot M_i = 1098 \text{ g/mol}; \quad \sum_{i=1}^{\infty} h_i = 1; \quad \sum_{i=1}^{\infty} h_i \cdot M_i^2 = 1213175,2 \text{ g}^2/\text{mol}^2$$

$$M_n = 1098 \text{ g/mol};$$

$$M_w = 1104,9 \text{ g/mol}$$

$$\rightarrow M_w / M_n = 1,00$$

für Rinderinsulin: $M_n = M_w = 5733,5 \text{ g/mol}$ $\rightarrow$ $M_w / M_n = 1$

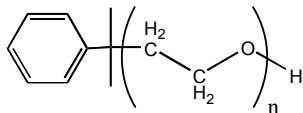
M_w / M_n ist ein Maß für die Breite einer Molekulargewichtsverteilung

(für $M_w / M_n = 1$ ist die Probe monodispers; radikalische Polymerisationen erzeugen gewöhnlicherweise M_w / M_n – Werte um 2, während für die anionische Polymerisation Werte bei 1,01 keine Seltenheit sind)

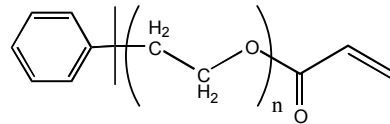
Bei großen Molekülen nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, dass ein oder mehrere schwerere Isotope von Kohlenstoff (^{13}C) oder Wasserstoff (^2H) vertreten sind. Damit treten auch schwerere Polymere in der Mischung auf.

(Die Verschiebung des leichtesten Peaks von 1098 auf fast 1099 ist durch die etwas höhere Protonenmasse als 1 g/mol bedingt, denn $M(^1\text{H}) = 1,008 \text{ g/mol}$ und $M(^{12}\text{C}) = 12,000 \text{ g/mol}$.)

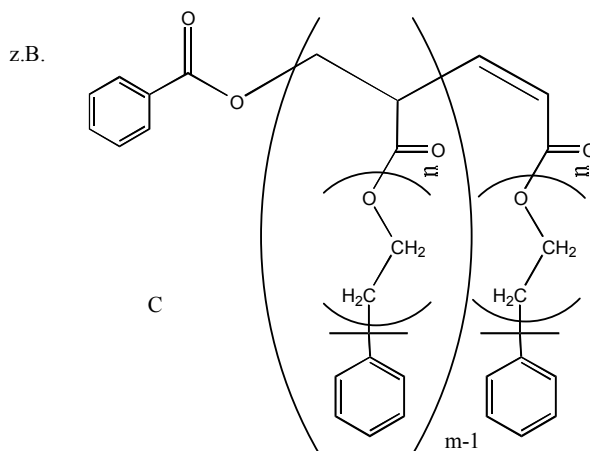
f)



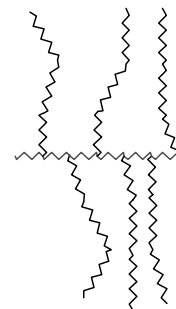
A = Polyethylenoxid (oder Polyethylenglykol, Polyoxiran ...)



B



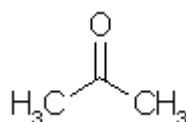
bürstenartige Architektur



Durch den radikalischen Verlauf der Reaktion sind Wasserstoffübertragungen von der Polyethylenoxidskette auf das wachsende Polymerradikal möglich, wodurch unerwünschte Vernetzungen entstehen können.

Lösung Aufgabe 4-8

a) Es handelt sich um Aceton

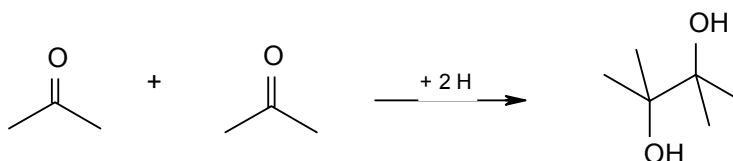


b)

Massenzahl	15	27	42	43	58
Spezies	$^+\text{CH}_3$	$^+\text{CH}_3 - \text{C}$	$^+\text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3$, $^+\text{CH}_2 - \text{C} = \text{O}$	$^+\text{CH}_3 - \text{C} = \text{O}$	$\text{H}_3\text{C} - \overset{\text{O}^+}{\parallel} - \text{CH}_3$

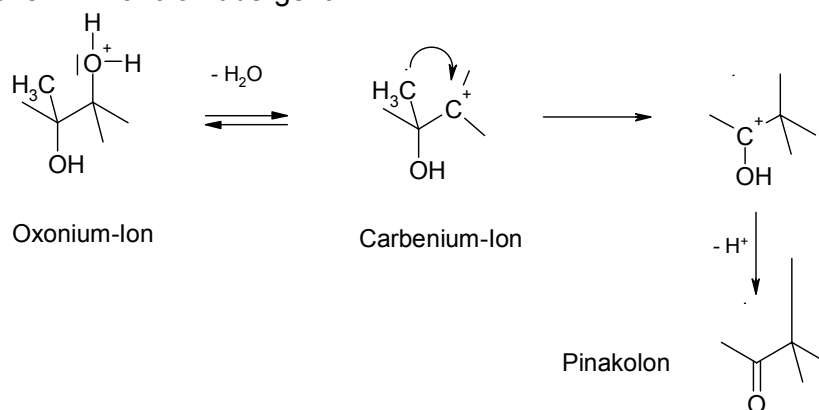
Im ^1H -NMR-Spektrum gibt es nur ein Signal, da in A alle Wasserstoffatome chemisch äquivalent sind.

c)



Der systematische Name von Pinakolon ist 2,3-Dimethylbutan-2,3-diol.

d) Durch Protonierung einer OH-Gruppe entsteht ein Oxonium-Ion, welches unter Abspaltung von Wasser in ein Carbenium-Ion über geht. Durch 1,2-Verschiebung eines Alkyl-Anions entsteht ein mesomeriestabilisiertes Carbenium-Ion, das durch Abgabe eines Protons in Pinakolon übergeht.

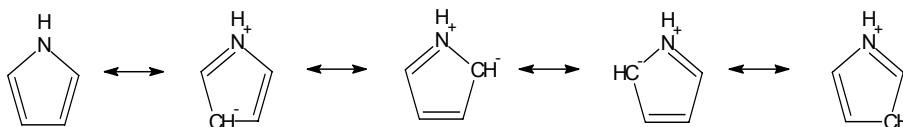


e) Butanon

Lösung Aufgabe 4-9

a) zyklisch, konjugiert, planar, $4n+2$ Elektronen

b)



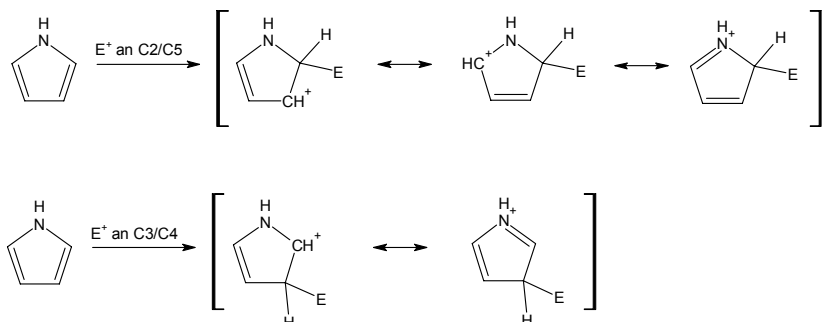
c) 1. Variante: Furan < Pyrrol < Thiophen

(abnehmende Elektronegativität des Heteroatoms begünstigt Delokalisierung des freien Elektronenpaares)

2. Variante: Thiophen < Furan < Pyrrol

(Andere Orbitalgröße beim S-Atom könnte sich ungünstig auf Konjugation auswirken.)

d)



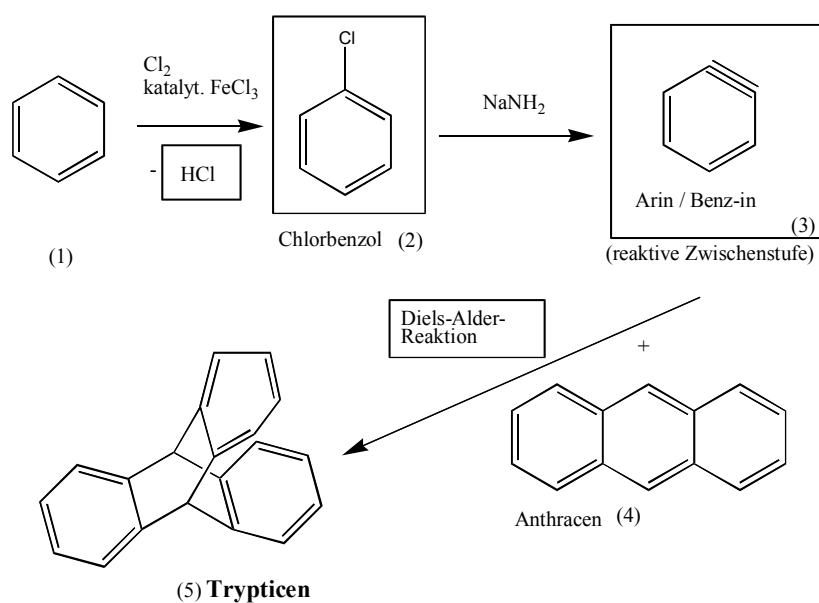
➔ elektrophile aromatische Substitution an C2/C5 begünstigt, da größere Delokalisation der positiven Ladung

e)

A 	B 	C
D 	E 	

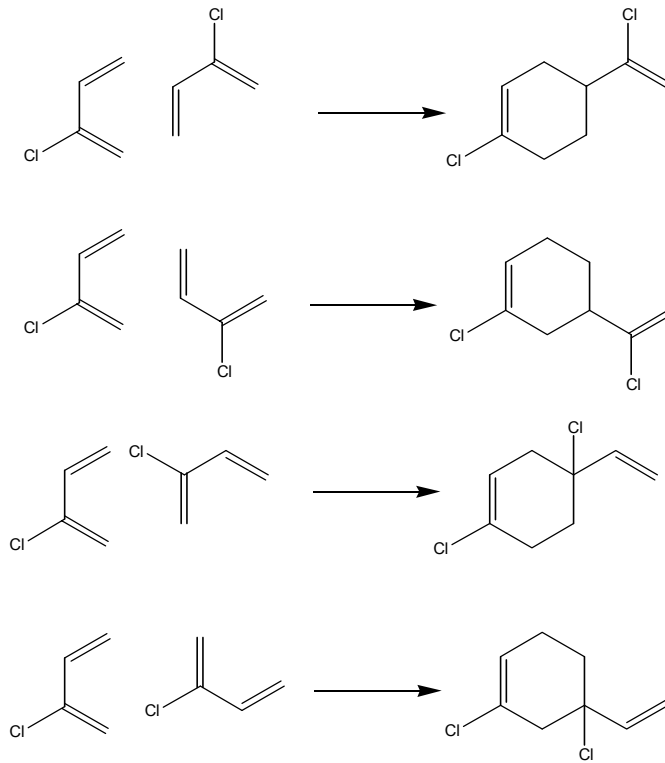
Lösung Aufgabe 4-10

a) - d)

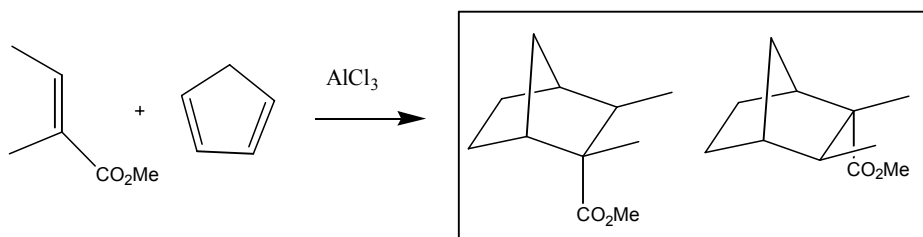


Lösungen 4. Runde

e) 2-Chlorbutadien reagiert mit sich selbst in einer Diels-Alder-Reaktion. Dabei können insgesamt vier verschiedene Produkte entstehen:

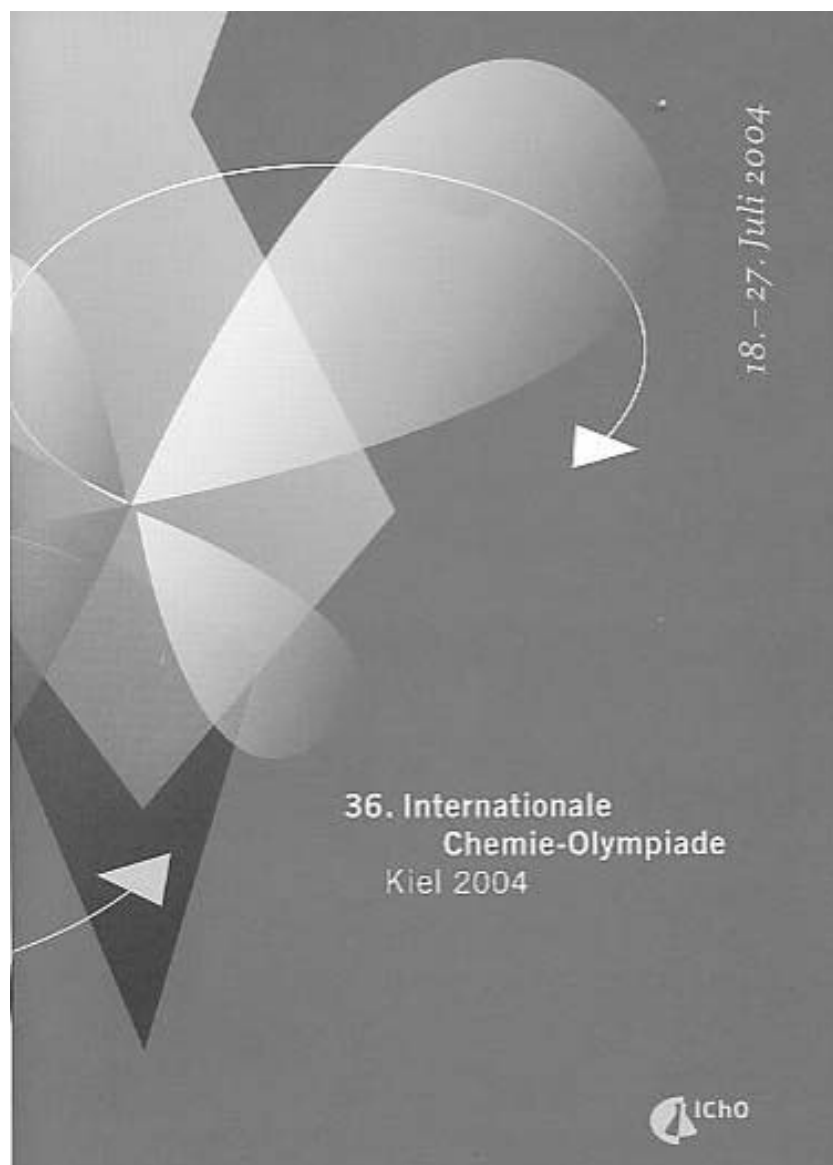


f) und g)



Die beiden Verbindungen sind Enantiomere

Teil 3



Theoretische Klausur: 23. Juli 2004

Praktische Klausur: 21. Juli 2004

Aufgabe 1: Thermodynamik

Für eine Party zu seinem 18. Geburtstag im Februar plant Peter, das Gartenhaus seiner Eltern in einen Swimmingpool mit künstlichem Strand umzubauen. Um die Kosten für das Erwärmen des Wassers und das Heizen des Hauses abzuschätzen, erhält Peter die Daten für die Zusammensetzung von Erdgas und dessen Preis.

1.1 Schreiben Sie abgestimmte Reaktionsgleichungen für die vollständige Verbrennung der Hauptkomponenten von Erdgas: Methan und Ethan (siehe Tabelle 1). Nehmen Sie an, dass Stickstoff unter den gegebenen Bedingungen inert ist.

Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie, die Reaktionsentropie und die Gibbsenergie bei Standardbedingungen ($1,013 \cdot 10^5$ Pa, $25,0^\circ\text{C}$) für die Verbrennung von Methan und Ethan gemäß der obigen Reaktionsgleichungen. Nehmen Sie an, dass alle Produkte gasförmig sind.

Die thermodynamischen Daten und die Zusammensetzung von Erdgas sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

1.2 Die Dichte von Erdgas beträgt $0,740 \text{ g L}^{-1}$ ($1,013 \cdot 10^5$ Pa, $25,0^\circ\text{C}$), wie von PUC ("public utility company", Stadtwerke) angegeben wird.

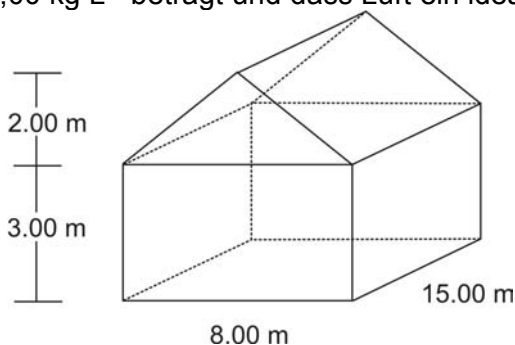
a) Berechnen Sie die Stoffmengen von Methan and Ethan (in mol) in $1,00 \text{ m}^3$ Erdgas (Erdgas, Methan und Ethan sind keine idealen Gase!).

b) Berechnen Sie die Energie, die bei der Verbrennung von $1,00 \text{ m}^3$ Erdgas bei Standardbedingungen als Wärme frei wird. Nehmen Sie an, dass alle Produkte gasförmig sind. (Wenn Sie in 1.2a) keine Werte für die Stoffmengen erhalten haben, dann nehmen Sie an, dass $1,00 \text{ m}^3$ Erdgas $40,00 \text{ mol}$ Gas enthalten.)

Nach den Angaben der PUC beträgt die Verbrennungsenergie $9,981 \text{ kWh}$ pro m^3 Erdgas, wenn alle Produkte gasförmig sind.

Wie groß ist die Abweichung (in Prozent) von dem in b) erhaltenen Wert?

Der Swimmingpool im Gartenhaus ist $3,00 \text{ m}$ breit, $5,00 \text{ m}$ lang und $1,50 \text{ m}$ tief (unterhalb des Fußbodens). Die Temperatur des Leitungswassers beträgt $8,00^\circ\text{C}$, die Temperatur der Luft im Haus (Abmessungen in der Skizze unten) $10,0^\circ\text{C}$. Nehmen Sie an, dass die Dichte des Wassers $\rho = 1,00 \text{ kg L}^{-1}$ beträgt und dass Luft ein ideales Gas ist.



1.3 Berechnen Sie die Energie (in MJ), die zum Erhitzen des Wassers im Pool auf 22,0 °C nötig ist. Berechnen Sie außerdem die Energie, die man braucht, um die Anfangsmenge der Luft (21,0 % O₂, 79,0 % N₂) bei einem Druck von 1,013·10⁵ Pa auf 30,0°C zu erwärmen.

In Norddeutschland beträgt die Außentemperatur im Februar etwa 5°C. Da die Betonwände und das Dach des Hauses relativ dünn sind (20,0 cm), wird Energie verloren gehen. Die Energie wird an die Umgebung abgegeben (Wärmeabgabe an das Wasser und/oder den Untergrund soll vernachlässigt werden). Die Wärmeleitfähigkeit der Wände und des Daches beträgt 1,00 W K⁻¹ m⁻¹.

1.4 Berechnen Sie die Energie (in MJ), die man braucht, um die Innentemperatur des Hauses während der Party (12 Stunden) auf 30,0 °C zu halten.

Die PUC verkauft 1,00 m³ Erdgas für 0,40 €. 1,00 kWh elektrische Energie kosten 0,137 €. Die Mietkosten für die Gasheizung betragen 150,00 €, die entsprechende Elektroheizung kostet nur 100,00 €.

1.5 Wie groß ist die Gesamtenergie (in MJ), die für Peters "Winter-Swimmingpool" in 1.3 und 1.4 berechnet wurde? Wie viel Erdgas braucht er, wenn die Gasheizung einen Wirkungsgrad von 90,0 % besitzt?

Wie groß sind die unterschiedlichen Kosten für die Verwendung von Erdgas bzw. elektrischer Energie? Verwenden Sie für Ihre Berechnungen die von der PUC angegebenen Preise und nehmen Sie einen Wirkungsgrad von 100% für die Elektroheizung an.

Tabelle 1: Zusammensetzung von Erdgas

Stoff	Molenbruch x	$\Delta_f H^\circ$ (in kJ mol ⁻¹)	S° (in J mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p° (in J mol ⁻¹ K ⁻¹)
CO ₂ (g)	0,0024	-393,5	213,8	37,1
N ₂ (g)	0,0134	0,0	191,6	29,1
CH ₄ (g)	0,9732	-74,6	186,3	35,7
C ₂ H ₆ (g)	0,0110	-84,0	229,2	52,5
H ₂ O (l)	-	-285,8	70,0	75,3
H ₂ O (g)	-	241,8	188,8	33,6
O ₂ (g)	-	0,0	205,2	29,4

Gleichungen:

$$J = E \cdot (A \cdot \Delta t)^{-1} = \lambda_{\text{wall}} \cdot \Delta T \cdot d^{-1}$$

J Energiefluss E entlang eines Temperaturgradienten (Wandrichtung: z) pro Fläche A und Zeit Δt

d Wandstärke λ_{wall} Wärmeleitfähigkeit

ΔT Temperaturdifferenz zwischen Innen- und Außenseite des Hauses

Aufgabe 2: Kinetik an Katalysatorenoberflächen

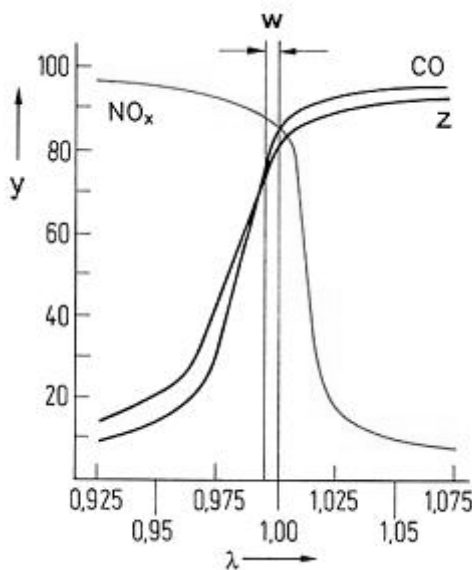
Neben anderen Verbindungen sind Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid und unverbrannte Kohlenwasserstoffe (zum Beispiel Oktan) die Hauptschadstoffe in den Abgasen von

Ottomotoren. Um diese Schadstoffe zu verringern, werden sie in einem geregelten Dreiwege-Katalysator in Kohlendioxid, Stickstoff und Wasser umgewandelt.

2.1 Vervollständigen Sie die Reaktionsgleichungen für die Reaktionen der Hauptschadstoffe im Katalysator.

Um die Hauptschadstoffe optimal aus den Abgasen zu entfernen, wird mit einem elektrochemischen Element, der Lambda-Sonde, der λ -Wert bestimmt. Die Sonde befindet sich im Abgasstrom zwischen dem Motor und dem Dreiwege-Katalysator.

Der Lambda-Wert ist definiert als: $\lambda = \frac{\text{Luftmenge beim Einlass}}{\text{Benötigte Menge für die vollständige Verbrennung}}$.



w: λ -Fenster
y: Umwandlungsgrad (in %)
z: unverbrannte Kohlenwasserstoffe

2.2 Kreuzen Sie die richtigen Antworten zu den Fragen über die λ -Sonde an.

Die Adsorption von Gasmolekülen an der Oberfläche eines Festkörpers kann in einem einfachen Modell mit Hilfe der Langmuir-Isotherme beschrieben werden:

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}$$

wobei θ der Bruchteil der von den Gasmolekülen besetzten Stellen ist (Bedeckungsgrad). p ist der Gasdruck und K ist eine Konstante.

Die Adsorption eines Gases kann bei 25°C mittels Langmuir-Isotherme mit $K = 0,85 \text{ kPa}^{-1}$ beschrieben werden.

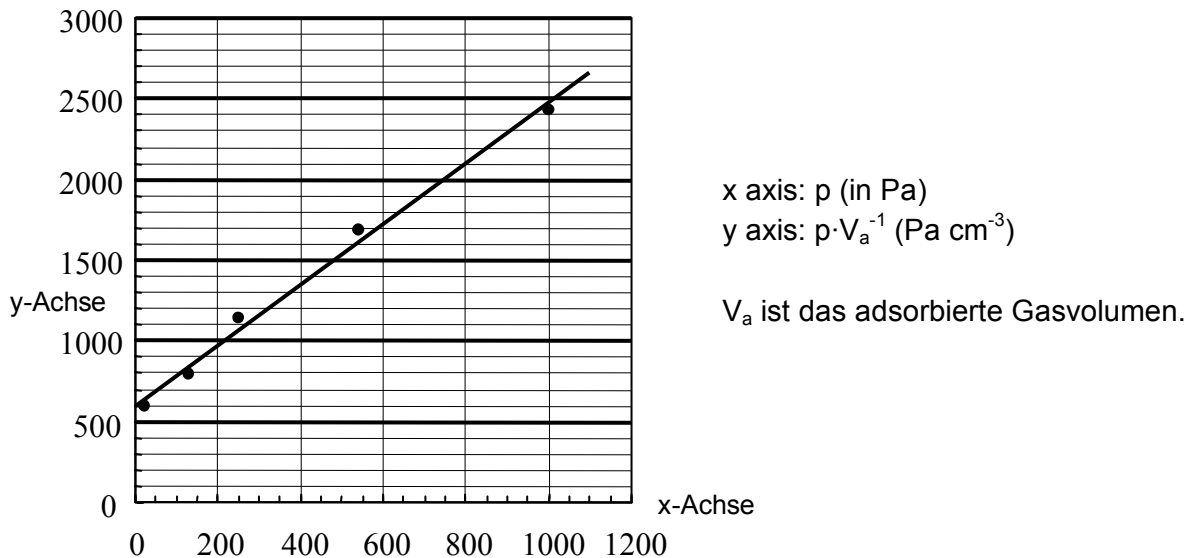
2.3 a) Bestimmen Sie θ bei einem Druck von 0,65 kPa.

2.3 b) Bestimmen Sie den Druck p bei dem 15 % der Oberfläche bedeckt sind.

2.3 c) Die Geschwindigkeit r , mit der Gasmoleküle an einer festen Oberfläche reagieren, hängt vom Bedeckungsgrad θ ab (Rückreaktion wird vernachlässigt): $r = k \cdot \theta$

Geben Sie die Reaktionsordnungen bei niedrigen bzw. hohen Drucken unter der Annahme, dass die Langmuir-Isotherme gilt, an. (Produkte können vernachlässigt werden).

2.3 d) Adsorptionsdaten für ein anderes Gas an einer Metalloberfläche (bei 25°C).

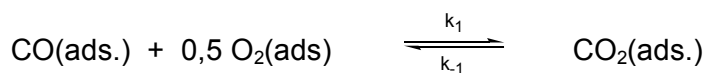


Bestimmen Sie unter Verwendung der Langmuir-Isotherme das Gasvolumen $V_{a,max}$, das nötig ist, um die gesamte Oberfläche zu bedecken sowie das Produkt $K \cdot V_{a,max}$.

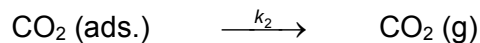
Hinweis: Setzen Sie $\theta = V_a / V_{a,max}$.

Nehmen Sie an, dass die katalytische Oxidation von CO an einer Pd-Oberfläche mit gleichartigen Oberflächenplätzen wie folgt stattfindet:

Im ersten Schritt reagieren adsorbiertes CO und adsorbiertes O₂, um in einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht adsorbiertes CO₂ zu bilden,



Im zweiten, langsamen Schritt wird CO₂ von der Oberfläche desorbiert:



2.4 Leiten Sie eine Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der CO₂(g) gebildet wird, in Abhängigkeit vom Partialdruck der reagierenden Komponenten her.

Hinweis: Verwenden Sie die Langmuir-Isotherme mit der richtigen Anzahl der

Gaskomponenten. $\theta(i) = \frac{K_i \cdot p_i}{1 + \sum_j K_j \cdot p_j}$ j: relevante Gaskomponenten

Aufgabe 3: Einwertige Erdalkalimetallverbindungen?

In der Vergangenheit gab es verschiedene Berichte über einwertige Calciumverbindungen. Bis vor kurzer Zeit war die Natur dieser "Verbindungen" unbekannt. Es besteht in der Festkörperchemie trotzdem ein großes Interesse daran.

Versuche, CaCl_2 zu CaCl zu reduzieren, wurden gemacht mit:

- (a) Calcium (b) Wasserstoff (c) Kohlenstoff

3.1 Geben Sie für jede Variante die abgestimmte Reaktionsgleichung, die zur Bildung von CaCl führen könnte, an.

Beim Versuch, CaCl_2 mit einer stöchiometrischen Menge Ca (1:1) zu reduzieren, entstand eine inhomogene graue Substanz. Bei genauerer Betrachtung unter dem Mikroskop fand man silbrig-metallische Partikel und farblose Kristalle.

3.2 Welche Substanz sind die metallischen Partikel, welche die farblosen Kristalle?

Beim Versuch, CaCl_2 mit elementarem Wasserstoff zu reduzieren, bildet sich ein weisses Produkt. Die Elementaranalyse zeigt, dass das Produkt aus 52,36 Massenprozent Calcium und 46,32 Massenprozent Chlor besteht.

3.3 Bestimmen Sie die Summenformel der gebildeten Verbindung.

Beim Versuch, CaCl_2 mit elementarem Kohlenstoff zu reduzieren, bildet sich ein rotes, kristallines Produkt. Das Stoffmengenverhältnis von Ca und Cl wurde bei der Elementaranalyse mit $n(\text{Ca}):n(\text{Cl}) = 1,5:1$ bestimmt. Bei der Hydrolyse der roten kristallinen Substanz entsteht das selbe Gas, das auch bei der Hydrolyse von Mg_2C_3 entsteht.

3.4 a) Zeichnen Sie zwei acyclische Konstitutionsisomere des bei der Hydrolyse gebildeten Gases.

b) Welche Verbindung entsteht bei der Reaktion von CaCl_2 mit Kohlenstoff (unter der Annahme, dass einwertiges Calcium nicht existiert)?

Da keiner dieser Versuche zur Bildung von CaCl führt, erweitern wir den Blickwinkel und wenden uns der theoretischen Struktur von CaCl zu. Es ist anzunehmen, dass CaCl in einer einfachen Kristallstruktur kristallisiert.

Das Radienverhältnis des Kations $r(\text{M}^{m+})$ und des Anions $r(\text{X}^{x-})$ von Salzen bestimmt oft die Kristallstruktur einer Verbindung, wie in der Tabelle unten für MX-Verbindungen ersichtlich ist.

Koordination- szahl von M	Umgebung von M	Radienverhält- nis $r_{\text{M}}/r_{\text{X}}$	Strukturtyp	$\Delta_{\text{G}}H^{\circ}$ geschätzt für CaCl
3	Trigonal	0,155-0,225	BN	- 663,8 kJ mol ⁻¹
4	Tetraedrisch	0,225-0,414	ZnS	- 704,8 kJ mol ⁻¹
6	Oktaedrisch	0,414-0,732	NaCl	- 751,9 kJ mol ⁻¹
8	Kubisch	0,732-1,000	CsCl	- 758,4 kJ mol ⁻¹

$\Delta_{\text{G}}H^{\circ}(\text{CaCl})$ ist für die Reaktion $\text{Ca}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{CaCl}(\text{s})$ definiert.

3.5a) Welchen Strukturtyp besitzt CaCl wahrscheinlich?

$[r(\text{Ca}^+) \approx 120 \text{ pm (geschätzt)}, r(\text{Cl}^-) \approx 167 \text{ pm}]$

(NaCl oder CsCl oder ZnS oder BN oder keine Entscheidung möglich)

Ob CaCl thermodynamisch stabil ist, ist nicht nur von der Gitterenergie $\Delta_G H^0$ abhängig. Die Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^0$ von CaCl muss auch bekannt sein, um entscheiden zu können, ob sich CaCl nicht in seine Elemente zersetzt.

3.5b) Berechnen Sie $\Delta_f H^0$ (CaCl) mit Hilfe des Born-Haber-Zyklus.

Schmelzwärme	$\Delta_{\text{fusion}} H^0(\text{Ca})$		9,3 kJ mol ⁻¹
Ionisierungsenthalpie	$\Delta_{1. \text{IE}} H(\text{Ca})$	$\text{Ca} \longrightarrow \text{Ca}^+$	589,7 kJ mol ⁻¹
Ionisierungsenthalpie	$\Delta_{2. \text{IE}} H(\text{Ca})$	$\text{Ca}^+ \longrightarrow \text{Ca}^{2+}$	1145,0 kJ mol ⁻¹
Verdampfungswärme	$\Delta_{\text{vap}} H^0(\text{Ca})$		150,0 kJ mol ⁻¹
Dissoziationsenergie	$\Delta_{\text{diss}} H(\text{Cl}_2)$	$\text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{Cl}$	240,0 kJ mol ⁻¹
Bildungsenthalpie	$\Delta_f H^0(\text{CaCl}_2)$		-796,0 kJ mol ⁻¹
Elektronenaffinität	$\Delta_{\text{EA}} H(\text{Cl})$	$\text{Cl} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-$	- 349,0 kJ mol ⁻¹

Um zu entscheiden, ob CaCl thermodynamisch stabil gegenüber Disproportionierung in Ca and CaCl₂ ist, muss die Standardenthalpie dieses Prozesses berechnet werden. (Die Entropieänderung ΔS ist in diesem Fall sehr klein und zu vernachlässigen.)

3.6 Findet aus thermodynamischer Sicht die Disproportionierungsreaktion von CaCl statt? Begründen Sie Ihre Entscheidung durch eine Berechnung!

Aufgabe 4: Atommassenbestimmung

Die Reaktion des Elementes X mit Wasserstoff führt zu einer Verbindungsklasse, die analog zu Kohlenwasserstoffen ist. 5,000 g von X bilden 5,628 g eines Gemisches der Analogen von Methan und Ethan im Stoffmengenverhältnis 2:1.

4.1 Bestimmen Sie mit Hilfe dieser Information die molare Masse von X. Geben Sie das Elementsymbol von X und die räumliche Struktur der zwei Produkte an.

Folgender komplizierterer Fall ist von großem historischen Interesse.

Das Mineral Argyrodit ist eine stöchiometrische Verbindung, die Silber (Oxidationszahl +1), Schwefel (Oxidationszahl -2) und das unbekannte Element Y (Oxidationszahl +4) enthält. Das Massenverhältnis von Silber und Y im Argyrodit beträgt $m(\text{Ag}):m(\text{Y}) = 11,88:1$. Y bildet einerseits ein rotbraunes Sulfid (die Oxidationszahl von Y ist +2) und andererseits ein weißes Sulfid (die Oxidationszahl von Y ist +4). Das farbige Sulfid (OZ +2) bildet sich als Sublimat beim Erhitzen von Argyrodit im Wasserstoffstrom. Die weiteren Rückstände sind Ag₂S und H₂S. Um 10,0 g Argyrodit vollständig umzuwandeln, werden bei 400 K und 100 kPa 0,295 L Wasserstoff benötigt.

4.2 Bestimmen Sie mit Hilfe dieser Information die molare Masse von Y. Geben Sie das Elementsymbol von Y und die Summenformel von Argyrodit an.

Es gibt eine Beziehung zwischen Atommassen und spektroskopischen Eigenschaften. Zur Bestimmung der Schwingungsfrequenz $\tilde{\nu}$ (in Wellenzahlen) der chemischen Bindungen aus IR-Spektren wird das Hookesche Gesetz benutzt: (Einheiten beachten!)

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\tilde{\nu}$	Schwingungsfrequenz der Bindung in Wellenzahlen (cm^{-1})
c	Lichtgeschwindigkeit
k	Kraftkonstante: gibt die Stärke der Bindung an ($\text{N m}^{-1} = \text{kg s}^{-2}$)
μ	reduzierte Masse in AB_4 , gegeben durch $\mu = \frac{3m(A)m(B)}{3m(A) + 4m(B)}$
	$m(A), m(B)$ Massen der zwei beteiligten Atome

Die Schwingungsfrequenz der C-H Bindung in Methan ist $3030,00 \text{ cm}^{-1}$. Die Schwingungsfrequenz im Z-Analogen des Methans beträgt $2938,45 \text{ cm}^{-1}$. Die Bindungsenthalpie einer C-H Bindung in Methan ist $438,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Bindungsenthalpie einer Z-H-Bindung im Z-Analogen des Methans beträgt $450,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

4.3 Bestimmen Sie die Kraftkonstante einer C-H Bindung unter Benutzung des Hookeschen Gesetzes.

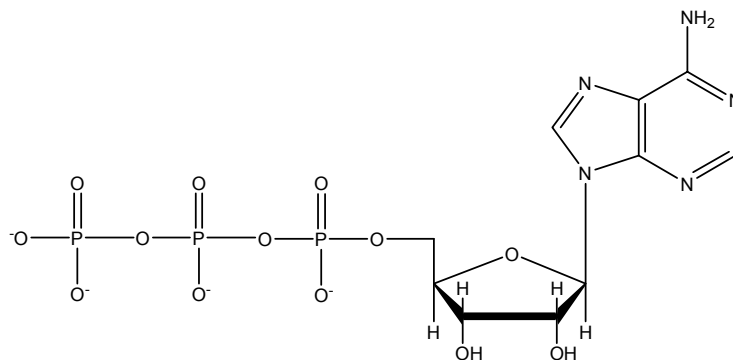
Schätzen Sie die Kraftkonstante k einer Z-H Bindung ab, indem Sie eine lineare Beziehung zwischen Kraftkonstante und Bindungsenergie annehmen.

Bestimmen Sie mit diesen Informationen die Atommasse von Z.

Geben Sie das Elementsymbol von Z an.

Aufgabe 5: Biochemie und Thermodynamik

Struktur von ATP^{4-}



Mit ATP chemische Gleichgewichte verschieben:

Tiere nutzen die freie Energie, die sie aus der Oxidation ihrer Nahrung erhalten, um die Konzentrationen an ATP, ADP und Phosphat weit abseits des Gleichgewichts aufrecht zu erhalten. In roten Blutzellen wurden folgende Konzentrationen gemessen:

$$\begin{aligned}c(\text{ATP}^{4-}) &= 2,25 \text{ mmol L}^{-1} \\c(\text{ADP}^{3-}) &= 0,25 \text{ mmol L}^{-1} \\c(\text{HPO}_4^{2-}) &= 1,65 \text{ mmol L}^{-1}\end{aligned}$$

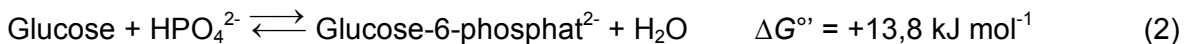
In ATP gespeicherte freie Energie kann gemäß folgender Reaktion freigesetzt werden:



Da in den meisten lebenden Zellen der pH-Wert nahe 7 ist, verwenden Biochemiker $\Delta G^{\circ'}$ statt ΔG° . Der Standardzustand von $\Delta G^{\circ'}$ bezieht sich auf einen konstanten Wert von pH = 7. Daher wird in Gleichungen mit $\Delta G^{\circ'}$ und K' für Reaktionen bei pH = 7 die Konzentration von H^+ weggelassen. Standardkonzentration ist 1 mol L^{-1} .

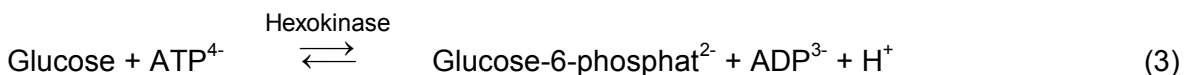
5.1 Berechnen Sie $\Delta G'$ von Reaktion (1) in roten Blutzellen bei 25°C und pH = 7.

In lebenden Zellen finden viele so genannte "anabole" Reaktionen statt, die auf den ersten Blick thermodynamisch ungünstig sind, da ΔG positiv ist. Ein Beispiel dafür ist die Phosphorylierung von Glucose:



5.2 Berechnen Sie zuerst die Gleichgewichtskonstante K' der Reaktion (2) und dann das Verhältnis $c(\text{Glucose-6-phosphat}) / c(\text{Glucose})$ in roten Blutzellen im chemischen Gleichgewicht bei 25°C und pH = 7.

Um das Gleichgewicht nach höheren Konzentrationen von Glucose-6-phosphat zu verschieben, wird Reaktion (2) mit der Hydrolyse von ATP gekoppelt:



5.3 Berechnen Sie $\Delta G^{\circ'}$ und K' der Reaktion (3). Wie ist jetzt das Verhältnis $c(\text{Glucose-6-phosphat}) / c(\text{Glucose})$ in den roten Blutzellen im chemischen Gleichgewicht bei 25°C und pH = 7?

ATP-Synthese:

Ein Erwachsener nimmt pro Tag etwa 8000 kJ an Energie ($\Delta G'$) mit der Nahrung auf.

5.4 a) Welche Masse an ATP wird pro Tag produziert, wenn die Hälfte dieser Energie für die ATP-Synthese genutzt wird? Nehmen Sie für Reaktion (1) $\Delta G' = -52 \text{ kJ mol}^{-1}$ und eine Molmasse von $M = 503 \text{ g mol}^{-1}$ für ATP an.

b) Welche Masse an ATP enthält der menschliche Körper im Durchschnitt, wenn die mittlere Lebensdauer eines ATP-Moleküls (bevor es hydrolysiert) 1 Minute beträgt?

- c) **Was passiert mit dem Rest der freien Energie, der nicht zur ATP-Synthese verwendet wird? Kreuzen Sie auf dem Antwortbogen an.**

Im tierischen Körper wird die Energie, die durch die Oxidation von Nahrung erhalten wird, dazu genutzt, Protonen aus speziellen Membranvesikeln (Mitochondrien) herauszupumpen. Das Enzym ATP-Synthase lässt die Protonen wieder in die Mitochondrien eintreten, wobei gleichzeitig ATP aus ADP und Phosphat erzeugt wird.

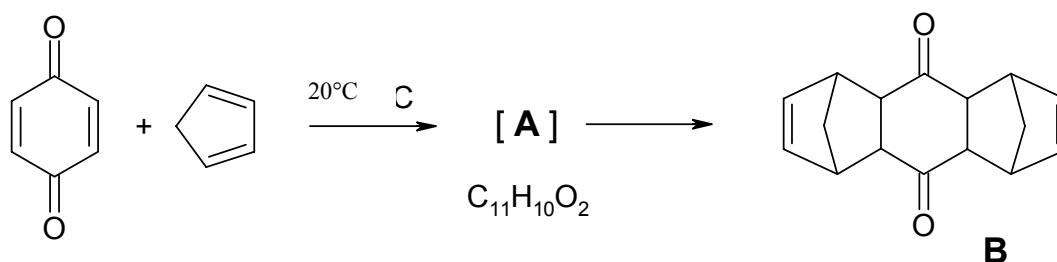
- 5.5 a) **Wie viele Protonen (H^+) sind in einem kugelförmigen Mitochondrium (Durchmesser = $1\ \mu m$) bei $pH = 7$ enthalten?**

- b) **Wie viele Protonen müssen in jedes der 1000 Mitochondrien einer Leberzelle mittels ATP-Synthase eintreten, damit pro Zelle eine Masse $0,2\ fg$ ATP gebildet wird.**

Nehmen Sie an, dass für die Synthese von einem Molekül ATP 3 Protonen eintreten müssen.

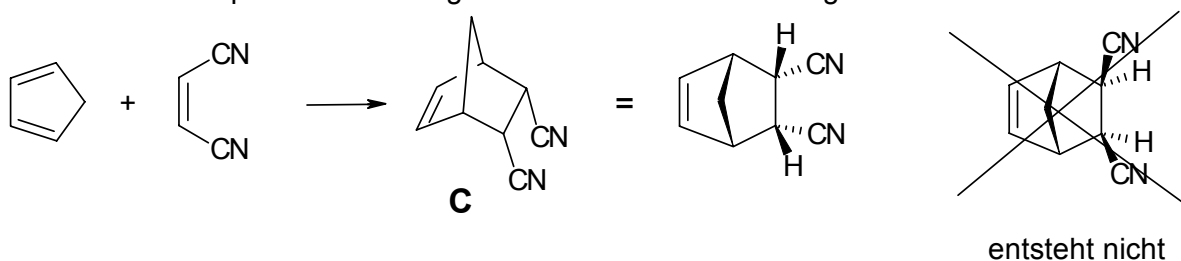
Aufgabe 6: Diels-Alder-Reaktionen

Die Diels-Alder-Reaktion, eine konzertierte $[4+2]$ -Cycloaddition, die aus einem Dien und einem Alken ein Cyclohexen bildet, wurde 1928 hier in Kiel entdeckt. Prof. Otto Diels und sein Mitarbeiter Kurt Alder mischten *p*-Benzochinon mit einem Überschuss an Cyclopentadien und erhielten folgendes Resultat:



- 6.1 **Zeichnen Sie die Struktur von A (ohne Angabe von Stereoinformationen).**

Die Diels-Alder-Reaktion ist eine konzertierte einstufige Reaktion, die mit hoher Stereospezifität abläuft. Zum Beispiel liefert die folgende Reaktion nur ein einziges Stereoisomer **C**.



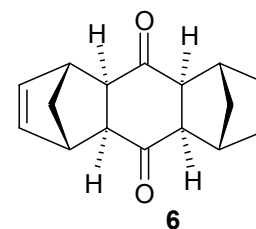
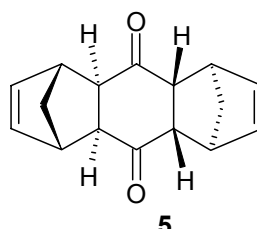
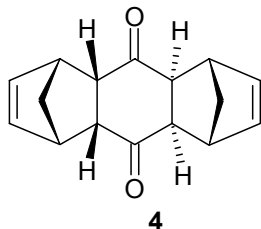
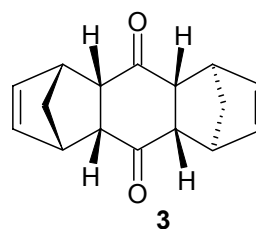
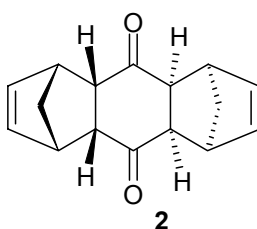
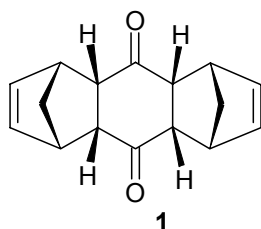
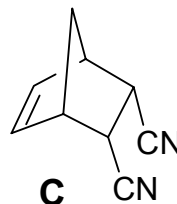
Wenn Sie das *E*-Isomer des Alkens einsetzen, werden Sie hingegen 2 andere Stereoisomere **D1** und **D2** erhalten.

6.2 Geben Sie die Strukturen von **D1** und **D2** an.

Dem entsprechend fanden Diels und Alder bei der ursprünglichen Reaktion (Bildung von **B** aus Cyclopentadien und *p*-Benzochinon) nur eines der folgenden 6 möglichen Stereoisomeren von **B** (siehe nächste Seite).

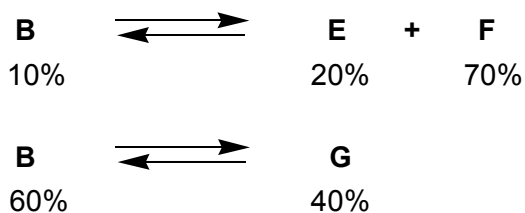
Tipps:

- Denken Sie an die stereospezifische Bildung von **C** und
- es bildet sich das sterisch weniger gehinderte Produkt.



6.3 Welches der sechs Stereoisomeren (1-6) von **B** wurde als einziges isoliert?

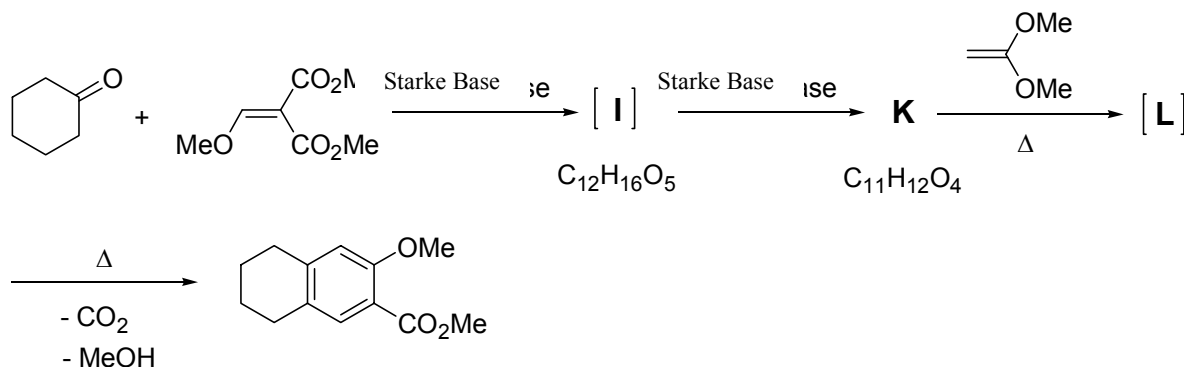
Nachdem Diels und Alder das ursprünglich isolierte Stereoisomer **B** (Schmelzpunkt: 157°C) längere Zeit erhitzen (15 h, 120°C), erhielten sie 2 neue Stereoisomere **E** (Schmelzpunkt: 153°C) und **F** (Schmelzpunkt: 163°C). Durch Zusatz einer katalytischen Menge einer starken Base bei 25°C wird **B** ins Gleichgewicht mit einem weiteren Stereoisomer **G** (Schmelzpunkt: 184°C) gebracht.



6.4 Beantworten Sie auf dem Antwortblatt die Fragen zur Diels-Alder-Reaktion.

Hinweis: Sie müssen nicht wissen, welche der 6 Stereoisomeren 1-6 (siehe oben) E, F bzw. G sind, um die Fragen beantworten zu können.

Die Diels-Alder-Reaktion spielt auch bei folgender Synthese eine wichtige Rolle:



6.5 Zeichnen Sie die Strukturen von I, K und L.

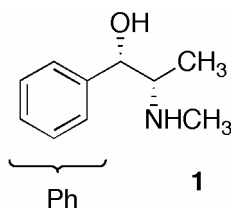
- Hinweise:
- K hat nur eine Methylgruppe.
 - L ist das Diels-Alder-Produkt von K mit dem gezeigten Alken.

Aufgabe 7: Stereochemie in Medikamenten

Die Cahn-Ingold-Prelog-Regeln werden zur Beschreibung der Stereochemie von Molekülen verwendet.

7.1 Ordnen Sie die Gruppen auf dem Antwortblatt nach ihrer Priorität im Cahn-Ingold-Prelog (CIP)-System.

Pseudoephedrin **1** ist Bestandteil von vielen üblichen Medikamenten gegen Erkältungen, z.B. Nasensprays.



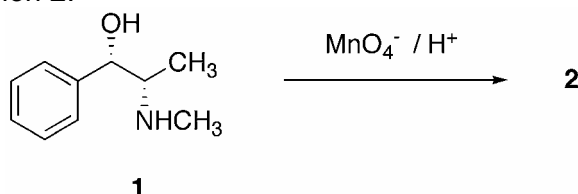
7.2 Markieren Sie die Stereozentren in 1 mit einem * (auf dem Antwortblatt).

Ordnen Sie die Substituenten an jedem Stereozentrum in 1 entsprechend ihrer Priorität und bestimmen Sie die absolute Konfiguration (R oder S) jedes Stereozentrums.

7.3 Zeichnen Sie eine Newman- oder Sägebockprojektion von 1.

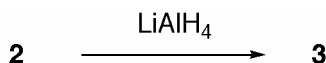
Zeichnen Sie eine Fischerprojektion von 1.

Umsetzung von 1 mit saurer Permanganat-Lösung unter milden Bedingungen liefert das Aufputschmittel Methcathinon 2:



7.4 Zeichnen Sie eine stereochemisch korrekte Struktur von 2 und schreiben Sie eine abgestimmte Redoxgleichung für die obige Reaktion auf. Geben Sie in Ihrer Gleichung die Oxidationszahlen von allen Atomen an, bei denen sich diese im Laufe der Reaktion ändern.

Die Reaktion von 2 mit LiAlH_4 ergibt ausschließlich die Verbindung 3, welche sich von 1 im Schmelzpunkt unterscheidet.



7.5 a) Zeichnen Sie die stereochemisch korrekte Struktur von 3.

7.5 b) Beantworten Sie auf dem Antwortblatt die Fragen hinsichtlich Isomerie.

7.5 c) Begründen Sie mit einer Zeichnung die ausschließliche Bildung von 3 aus 2.

Aufgabe 8: Kolloide

Die Kombination von anorganischen und organischen Komponenten im Nanometer-Maßstab liefert Materialien mit ausgezeichneten Eigenschaften. So ist die Synthese von Hybrid-Nanopartikeln von Interesse.

($T = 298,15 \text{ K}$ in der gesamten Aufgabe)

Lösung A ist eine wässrige Lösung von CaCl_2 (Konzentration: $1,780 \text{ g L}^{-1}$).

Lösung B ist eine wässrige Lösung von Na_2CO_3 (Konzentration: $1,700 \text{ g L}^{-1}$).

$$\text{pK}_{\text{a}1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,37$$

$$\text{pK}_{\text{a}2}(\text{HCO}_3^-) = 10,33$$

8.1 Berechnen Sie den pH-Wert der Lösung B. Machen Sie vertretbare Vereinfachungen.

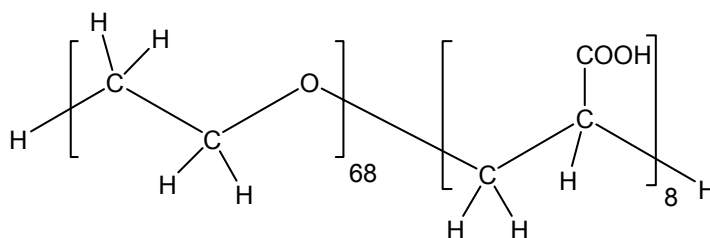
100 mL Lösung A und 100 mL Lösung B werden vermischt und bilden Lösung C. In Lösung C wird der pH-Wert auf 10 eingestellt, es bildet sich ein Niederschlag.

$$K_{\text{L}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 6,46 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$$

$$K_{\text{L}}(\text{CaCO}_3) = 3,31 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$$

8.2 Zeigen Sie durch Berechnung ob $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und/oder CaCO_3 im Niederschlag enthalten sind/ist.

In einem ähnlichen Experiment enthält die Lösung A zusätzlich 2 g eines Copolymeren aus zwei wasserlöslichen Blöcken: einem Poly(ethylenoxid)-Block und einem Poly(acrylsäure)-Block:



Das Polymer geht keine chemische Reaktion ein (außer Protolyse der Säure) und hat dennoch einen starken Effekt: Beim Mischen der zwei Lösungen (A und B) wird kein Niederschlag beobachtet. Es bilden sich kleine Calciumcarbonat-Partikel, an deren Oberflächen Polymerketten haften. Die angehafteten Polymeren verhindern ein weiteres Kristallwachstum und die Hybrid-Partikel bleiben in Lösung.

8.3. Kreisen Sie den Block des Polymeren ein (auf dem Antwortblatt), der an der Oberfläche des wachsenden Calciumcarbonat-Kristalls haftet.

Zur Charakterisierung der Hybrid-Partikel werden diese aus der Reaktionslösung isoliert und in 50 mL einer wässrigen NaOH-Lösung ($c(\text{NaOH}) = 0,19 \text{ mol L}^{-1}$) überführt. Die Lösung wird durch Zusatz von 200 mL Wasser verdünnt. Nehmen Sie an, dass die neue Lösung nur Hybrid-Partikel und keine zusätzlichen Calcium- und Carbonat-Ionen enthält. Alle Säuregruppen sind am Säure-Base-Gleichgewicht beteiligt.

- In der neuen Lösung wurde ein pH-Wert von 12,30 gemessen.
- Im Elektronenmikroskop sieht man nur die anorganischen Partikel (nicht die Polymere): Man beobachtet kugelförmige Partikel von 100 nm Durchmesser.
- Die Molmasse der Hybrid-Partikel (anorganischer und organischer Teil zusammen) wurde mit $M = 8,01 \cdot 10^8 \text{ g mol}^{-1}$ bestimmt.
- Die Ladung der Partikel beträgt $Z = - 800$ (in Einheitsladungen).
($\text{pK}_a(\text{COOH, Copolymer}) = 4,88$)

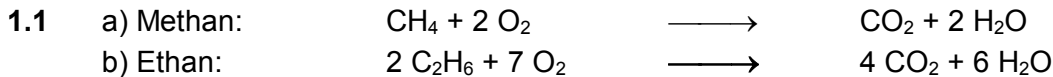
8.4 Wie viel vom ursprünglichen Polymeren (2 g) kann in den Hybrid-Partikeln noch gefunden werden?

8.5. Berechnen Sie, welche Modifikation von Calciumcarbonat entstanden ist.

Modifikation	Dichte
Calcit	$2,71 \text{ g cm}^{-3}$
Vaterit	$2,54 \text{ g cm}^{-3}$
Aragonit	$2,95 \text{ g cm}^{-3}$

Die Lösungen der theoretischen Klausur

Lösung Aufgabe 1



$$\begin{aligned} \text{a)} \quad \Delta H^0 &= [2 \cdot (-241.8) - 393.5 - (-74.6)] \text{ kJ mol}^{-1} = -802.5 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta S^0 &= [2 \cdot (188.8) + 213.8 - 186.3 - 2 \cdot 205.2] \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -5.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \Delta G^0 &= -802.5 \text{ kJ mol}^{-1} - 298.15 \text{ K} \cdot (-5.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = -800.9 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{Methan: } \Delta H^0 = -802.5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta S^0 = -5.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \Delta G^0 = -800.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{b)} \quad \Delta H^0 &= [6 \cdot (-241.8) - 4 \cdot 393.5 - 2 \cdot (-84.0)] \text{ kJ mol}^{-1} = -2856.8 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta S^0 &= [6 \cdot 188.8 + 4 \cdot 213.8 - 2 \cdot 229.2 - 7 \cdot 205.2] \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = +93.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \Delta G^0 &= -2856.8 \text{ kJ mol}^{-1} - 298.15 \text{ K} \cdot (93.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = -2884.6 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{Ethan: } \Delta H^0 = -2856.8 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta S^0 = +93.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \Delta G^0 = -2884.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

1.2 a)

$$\begin{aligned} m &= \rho \cdot V = 0.740 \text{ g L}^{-1} \cdot 1000 \text{ L} = 740 \text{ g} \\ M_{\text{av}} &= \sum_i x(i) M(i) = 0.0024 \cdot 44.01 \text{ g mol}^{-1} + 0.0134 \cdot 28.02 \text{ g mol}^{-1} \\ &\quad + 0.9732 \cdot 16.05 \text{ g mol}^{-1} + 0.011 \cdot 30.08 \text{ g mol}^{-1} \\ &= 16.43 \text{ g mol}^{-1} \\ n_{\text{tot}} &= m (M_{\text{av}})^{-1} = 740 \text{ g} \cdot (16.43 \text{ g/mol})^{-1} = 45.04 \text{ mol} \\ n(i) &= x(i) \cdot n_{\text{tot}} \quad n(\text{CH}_4) = x(\text{CH}_4) \cdot n_{\text{tot}} = 0.9732 \cdot 45.04 \text{ mol} = 43.83 \text{ mol} \\ &\quad n(\text{C}_2\text{H}_6) = x(\text{C}_2\text{H}_6) \cdot n_{\text{tot}} = 0.0110 \cdot 45.04 \text{ mol} = 0.495 \text{ mol} \end{aligned}$$

1.2 b)

$$E_{\text{comb.}}(\text{g}) = \sum_i n(i) \Delta_c H^0(i) = 43.83 \text{ mol} \cdot (-802.5 \text{ kJ mol}^{-1}) + 0.495 \text{ mol} \cdot 0.5 \cdot (-2856.8 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$E_{\text{comb.}}(\text{g}) = -35881 \text{ kJ}$$

$$E_{\text{PUC}}(\text{g}) = 9.981 \text{ kWh m}^{-3} \cdot 1 \text{ m}^3 \cdot 3600 \text{ kJ (kWh)}^{-1} = 35932 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \text{Abweichung } \Delta E &= (E_{\text{comb.}}(\text{g}) - E_{\text{PUC}}(\text{g})) \cdot 100\% \cdot [E_{\text{comb.}}(\text{g})]^{-1} \\ &= (35881 \text{ kJ} - 35932 \text{ kJ}) \cdot 100\% \cdot (35881 \text{ kJ})^{-1} = -0.14\% \end{aligned}$$

1.3

$$\text{Volumen des Wassers} \quad V_{\text{water}} = 22.5 \text{ m}^3$$

$$n_{\text{water}} = V_{\text{Wasser}} \rho_{\text{Wasser}} (M_{\text{Wasser}})^{-1} = 22.5 \text{ m}^3 \cdot 10^6 \text{ g m}^{-3} \cdot (18.02 \text{ g mol}^{-1})^{-1} = 1.249 \cdot 10^6 \text{ mol}$$

$$E_{\text{Wasser}} = n_{\text{Wasser}} \cdot C_p \cdot \Delta T = 1.249 \cdot 10^6 \text{ mol} \cdot 75.30 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 14 \text{ K} = 1316 \text{ MJ}$$

$$E_{\text{Wasser}} = 1316 \text{ MJ}$$

$$\text{Volumen des Hauses: } V_{\text{Luft}} = 15 \text{ m} \cdot 8 \text{ m} \cdot 3 \text{ m} + 0.5 \cdot 15 \text{ m} \cdot 8 \text{ m} \cdot 2 \text{ m} = 480 \text{ m}^3$$

$$n_{\text{Luft}} = pV \cdot (RT)^{-1} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 480 \text{ m}^3 \cdot (8.314 \text{ J (K mol)}^{-1} \cdot 283.15 \text{ K})^{-1} = 2.065 \cdot 10^4 \text{ mol}$$

$$C_p(\text{Luft}) = 0.21 \cdot 29.4 \text{ J (K mol)}^{-1} + 0.79 \cdot 29.1 \text{ J (K mol)}^{-1} = 29.16 \text{ J (K mol)}^{-1}$$

$$E_{\text{Luft}} = n_{\text{Luft}} \cdot C_p(\text{Luft}) \cdot \Delta T = 2.065 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot 29.17 \text{ J (K mol)}^{-1} \cdot 20 \text{ K} = 12.05 \text{ MJ}$$

$$E_{\text{Luft}} = 12.05 \text{ MJ}$$

1.4

Oberfläche des Hauses:

$$A_{\text{house}} = 3 \text{ m} \cdot 46 \text{ m} + 8 \text{ m} \cdot 2 \text{ m} + ((2 \text{ m})^2 + (4 \text{ m})^2)^{1/2} \cdot 2 \cdot 15 \text{ m} = 288.16 \text{ m}^2$$

$$\lambda_{\text{wall}} = 1 \text{ J (s K m)}^{-1}$$

$$\text{Energiefluss: } J = E_{\text{loss}} (A \cdot \Delta t)^{-1} = \lambda_{\text{wall}} \cdot \Delta T \cdot d^{-1}$$

$$E_{\text{verlust}} = 288.16 \text{ m}^2 \cdot (12 \cdot 60 \cdot 60 \text{ s}) \cdot 1 \text{ J (s K m)}^{-1} \cdot 25 \text{ K} \cdot (0.2 \text{ m})^{-1} = 1556 \text{ MJ}$$

1.5

$$\text{Gesamtenergie: } E_{\text{tot}} = W_{\text{ass}_{\text{er}}} + E_{\text{Luft}} + E_{\text{verlust}} = 1316 \text{ MJ} + 12 \text{ MJ} + 1556 \text{ MJ} = 2884 \text{ MJ}$$

$$E_{\text{tot}} = 2884 \text{ MJ}$$

$$2884 \text{ MJ entsprechen } 2.884 \cdot 10^6 \text{ kJ} \cdot (3600 \text{ s h}^{-1} \cdot 9.981 \text{ kJ s}^{-1} \text{ m}^{-3} \cdot 0.9)^{-1} = 89.18 \text{ m}^3$$

$$\text{Gasvolumen } V = 89.18 \text{ m}^3$$

$$\text{Entsprechende Kosten für Gas} = 0.40 \text{ €/m}^3 \cdot 89.18 \text{ m}^3 = 35.67 \text{ €}$$

$$\text{Mietkosten} = 150.00 \text{ €}$$

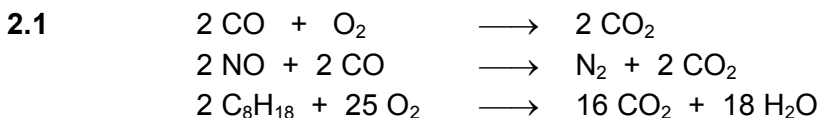
$$\text{Gesamtkosten für Gasbeheizung} = 185.67 \text{ €}$$

$$2884 \text{ MJ entsprechen } 2.884 \cdot 10^6 \text{ kJ} \cdot 0.137 \text{ €} \cdot (3600 \text{ s h}^{-1} \cdot 1 \text{ kJ s}^{-1} \text{ h})^{-1} = 109.75 \text{ €}$$

$$\text{Mietkosten} = 100.00 \text{ €}$$

$$\text{Gesamtkosten für elektrische Beheizung} = 209.75 \text{ €}$$

Lösung Aufgabe 2



2.2

richtig falsch keine Entscheidung möglich

Liegt der λ -Wert im Bereich des λ -Fensters, können Kohlenmonoxid und die Kohlenwasserstoffe im Dreiwege-Katalysator oxidiert werden.

x ☐ ☐

Bei $\lambda > 1$ können Kohlenmonoxid und die Kohlenwasserstoffe im Dreiwege-Katalysator oxidiert werden.

x ☐ ☐

Bei $\lambda < 0.975$ werden Stickstoffoxide nur schlecht reduziert.

☐ x ☐

$$2.3 \text{ a) } \theta = \frac{0.85 \text{ kPa}^{-1} \cdot 0.65 \text{ kPa}}{1 + 0.85 \cdot 0.65} \quad \theta = 0.356 \text{ or } 35.6 \%$$

$$2.3 \text{ b) } \theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \Leftrightarrow K \cdot p = \theta + \theta \cdot K \cdot p \Leftrightarrow p \cdot (K - \theta \cdot K) = \theta$$

$$\Leftrightarrow p = \frac{\theta}{K - \theta \cdot K} \quad \theta = 0.15 \quad p = 0.21 \text{ kPa}$$

- 2.3 c)** Reaktionsordnung bei niedrigem Gasdruck 1
 Reaktionsordnung bei hohem Gasdruck 0

Anmerkung:

$$r = k \cdot \theta = k \cdot \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}, \quad p \text{ niedrig} \Rightarrow p \ll \frac{1}{K} \Rightarrow r = k \cdot K \cdot p \quad \text{Reaktionsordnung 1.}$$

$$p \text{ hoch} \Rightarrow p \gg \frac{1}{K} \Rightarrow r = k \quad \text{Reaktionsordnung 0.}$$

2.3 d) $\frac{1}{\theta} = \frac{1}{K \cdot p} + 1 = \frac{V_{a,max}}{V_a} \Rightarrow \frac{1}{K \cdot V_{a,max}} + \frac{p}{V_{a,max}} = \frac{p}{V_a}$

Steigung: $\frac{1}{V_{a,max}} = 1.9 \text{ cm}^{-3} \Rightarrow V_{a,max} = 0.53 \text{ cm}^3$

y-Ach.absch.: $\frac{1}{K \cdot V_{a,max}} = 6 \cdot 10^2 \text{ Pa cm}^{-3} \Rightarrow K \cdot V_{a,max} = 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}^{-1} \text{ cm}^3$

- 2.4** Die Informationen aus dem Text liefert direkt $r = k_2 \cdot \theta_{\text{CO}_2}$

Das Massenwirkungsgesetz für den 1. Schritt des Mechanismus ist gegeben durch

$$\theta_{\text{CO}_2} = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \theta_{\text{CO}} \cdot \theta_{\text{O}_2}^2, \quad \Rightarrow \quad r = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \theta_{\text{CO}} \cdot \theta_{\text{O}_2}^2. \quad \Rightarrow$$

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{K_{\text{CO}} \cdot p_{\text{CO}}}{1 + K_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}_2} + K_{\text{CO}} \cdot p_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{O}_2}} \quad \theta_{\text{O}_2} = \frac{K_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}_2} + K_{\text{CO}} \cdot p_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{O}_2}}$$

$$r = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{K_{\text{CO}} \cdot p_{\text{CO}} \cdot (K_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{O}_2})^2}{(1 + K_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}_2} + K_{\text{CO}} \cdot p_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{O}_2})^3}$$

Lösung Aufgabe 3

- 3.1**
- (a) $\text{CaCl}_2 + \text{Ca} \longrightarrow 2 \text{CaCl}$
 (b) $2 \text{CaCl}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{CaCl} + 2 \text{HCl}$
 (c) $4 \text{CaCl}_2 + \text{C} \longrightarrow 4 \text{CaCl} + \text{CCl}_4$

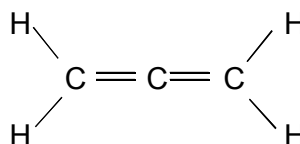
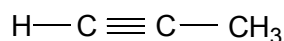
- 3.2**
- silbrig-metallische Partikel: Ca
 farblose Kristalle: CaCl_2

Anmerkung: Man kann CaCl nicht durch eine konventionelle Festkörperreaktion aus Ca und CaCl_2 erhalten.

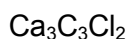
- 3.3**
- 100 % – (m/m% Ca + m/m% Cl) = m/m% X
 100 % – (52.36% + 46.32%) = 1.32% X
 mol% of Ca = 52.36 m/m% / M(Ca) = 1.31 mol%
 mol% of Cl = 46.32 m/m% / M(Cl) = 1.31 mol%
 mol% of X = 1.32 % X / M(H) = 1.31 mol%
 $n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) : n(\text{H}) = 1 : 1 : 1$
 Summenformel: CaClH

Anmerkung: Die Reaktion von CaCl_2 mit Wasserstoff führt nicht zu CaCl . Stattdessen wird das Hydrid CaClH gebildet. Die Struktur dieser Verbindung wurde durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt, eine Methode, die nicht geeignet ist, die Position von leichten Elementen wie Wasserstoff zu ermitteln. So wurde die Anwesenheit von Wasserstoff übersehen und man hielt CaClH recht lange für CaCl .

3.4 a)



3.4 b)

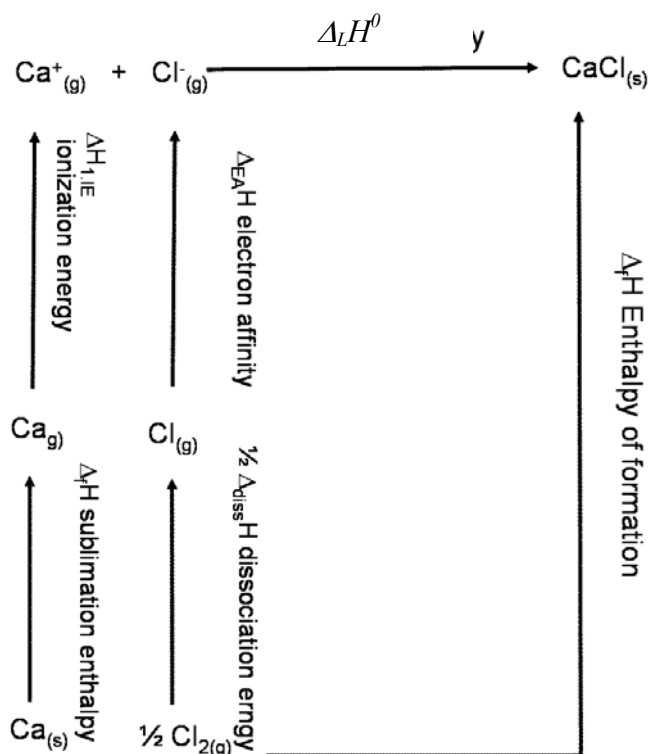


Anmerkung: Wenn das Verhältnis $n(\text{Ca}):n(\text{Cl}) = 1.5 : 1$ [oder besser $= 3 : 2$, was zu $\text{Cl}_2 \cdot 2\text{Ca}^{2+} = \text{Ca}_3\text{Cl}_2^{4+}$ führt] gegeben ist und das Produkt ein C_3^{4-} Anion enthalten muss, dass zur elektrischen Neutralität zwei Ca^{2+} -Kationen erfordert, folgt die Zusammensetzung.

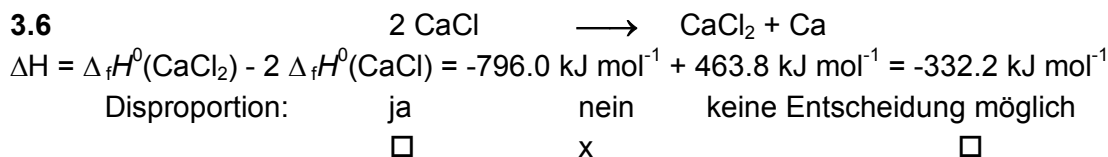
3.5 a) $r(\text{Ca}^+)/r(\text{Cl}^-) = 120 \text{ pm}/167 \text{ pm} = 0.719$

NaCl	CsCl	ZnS	BN	keine Entscheidung möglich
x	☐	☐	☐	☐

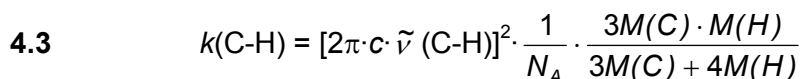
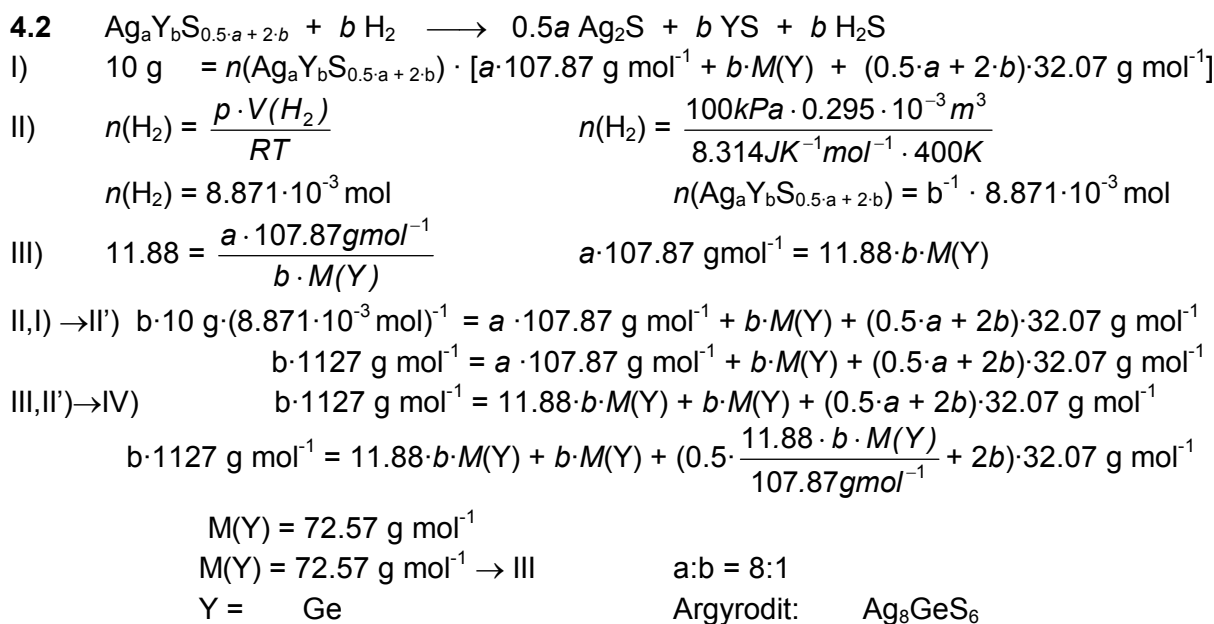
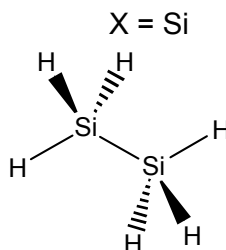
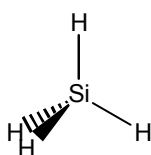
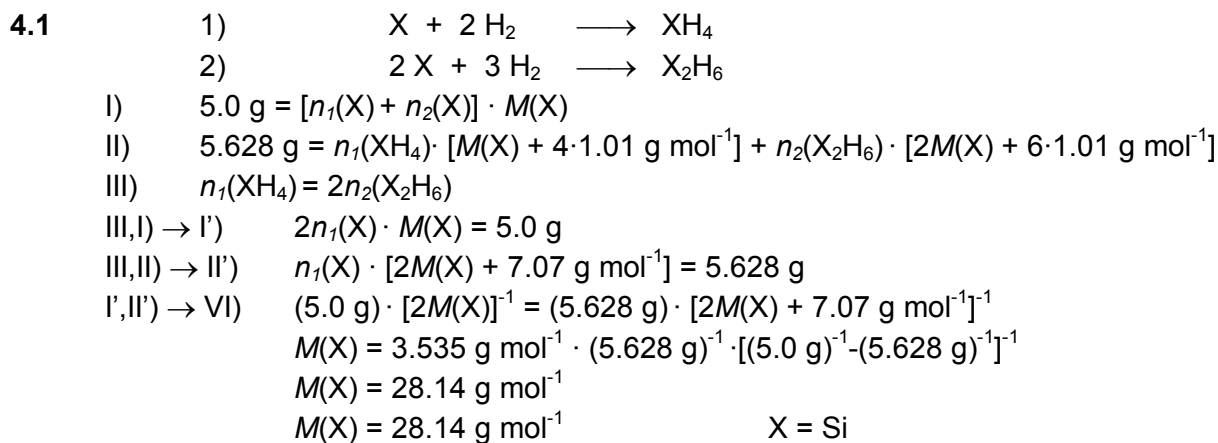
3.5 b)



$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{CaCl}) &= \Delta_{\text{subl}} H^0(\text{Ca}) + \Delta_{\text{IE}} H(\text{Ca}) + \frac{1}{2} \Delta_{\text{diss}} H(\text{Cl}_2) + \Delta_{\text{EA}} H(\text{Cl}) + \Delta_L H(\text{CaCl}) \\ &= (159.3 + 589.7 + 120 - 349.0 - 751.9) \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H^0(\text{CaCl}) &= -231.9 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$



Lösung Aufgabe 4



$$\begin{aligned}
 &= [2\pi \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 3030 \text{ cm}^{-1}]^2 \cdot \frac{1}{6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \cdot \frac{3 \cdot 12.01 \cdot 1.01}{3 \cdot 12.01 + 4 \cdot 1.01} \text{ g mol}^{-1} \\
 k(\text{C-H}) &= 491.94 \text{ N m}^{-1} \\
 k(\text{Z-H}) &= k(\text{C-H}) \cdot \frac{\Delta_b H(\text{Z-H})}{\Delta_b H(\text{C-H})} \\
 &= 491.94 \text{ N m}^{-1} \cdot 450.2 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot [438.4 \text{ kJ mol}^{-1}]^{-1} \\
 k(\text{Z-H}) &= 505.18 \text{ N m}^{-1} \\
 \frac{3M(\text{Z}) \cdot M(\text{H})}{3M(\text{Z}) + 4M(\text{H})} &= \frac{k(\text{Z-H}) \cdot N_A}{[2\pi \cdot c \cdot \tilde{\nu}(\text{Z-H})]^2} \\
 M(\text{Z}) &= \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{[2\pi \cdot c \cdot \tilde{\nu}(\text{Z-H})]^2}{k(\text{Z-H}) \cdot N_A} - \frac{1}{M(\text{H})} \right)^{-1} \\
 M(\text{Z}) &= \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{[2\pi \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 2938.45]^2}{505180 \cdot 6.022 \cdot 10^{23}} - \frac{1}{1.01} \right)^{-1} \text{ g mol}^{-1} \\
 M(\text{Z}) &= 72.68 \text{ g mol}^{-1} \\
 \text{Z} &= \text{Ge}
 \end{aligned}$$

Lösung Aufgabe 5

$$\begin{aligned}
 5.1 \quad \Delta G' &= \Delta G^{\circ'} + RT \ln \frac{c(\text{ADP}^{3-})/(1 \text{ mol L}^{-1}) \cdot c(\text{HPO}_4^{2-})/(1 \text{ mol L}^{-1})}{c(\text{ATP}^{4-})/(1 \text{ mol L}^{-1})} \\
 &= -30500 \text{ J mol}^{-1} + 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot \ln (0.00025 \cdot 0.00165 / 0.00225) \\
 &= -30.5 \text{ kJ mol}^{-1} - 21.3 \text{ kJ mol}^{-1} \\
 &= -51.8 \text{ kJ mol}^{-1} \\
 \Delta G' &= -51.8 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 5.2 \quad \Delta G^{\circ'} &= -RT \cdot \ln K' & K' &= e^{-\Delta G^{\circ'}/RT} \\
 & & &= e^{-13800 \text{ J/mol} / (8.314 \text{ J/(mol K)} \cdot 298.15 \text{ K})} \\
 & & &= 0.0038 \\
 K' &= \frac{c(\text{glucose 6-phosphate})/(1 \text{ mol L}^{-1})}{c(\text{glucose})/(1 \text{ mol L}^{-1}) \cdot c(\text{HPO}_4^{2-})/(1 \text{ mol L}^{-1})} \\
 \frac{c(\text{glucose 6-phosphate})}{c(\text{glucose})} &= K' \cdot c(\text{HPO}_4^{2-}) \cdot (1 \text{ mol L}^{-1})^{-1} \\
 &= 0.0038 \cdot 0.00165 = 6.3 \cdot 10^{-6} \\
 K' &= 0.0038 & \frac{c(\text{glucose 6-phosphate})}{c(\text{glucose})} &= 6.3 \cdot 10^{-6}
 \end{aligned}$$

$$5.3 \quad \Delta G^{\circ'}(3) = \Delta G^{\circ'}(1) + \Delta G^{\circ'}(2)$$

$$= -30.5 \text{ kJ mol}^{-1} + 13.8 \text{ kJ mol}^{-1} = -16.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ'} = -RT \cdot \ln K'$$

$$K' = e^{-\Delta G^{\circ'}/RT} = e^{16700 \text{ J/mol} / (8.314 \text{ J/(mol K)} \cdot 298.15 \text{ K})}$$

$$= 843$$

$$K' = \frac{c(\text{glucose 6-phosphate}) \cdot c(\text{ADP}^{3-})}{c(\text{glucose}) \cdot c(\text{ATP}^{4-})}$$

$$\frac{c(\text{glucose 6-phosphate})}{c(\text{glucose})} = K' \cdot \frac{c(\text{ATP}^{4-})}{c(\text{ADP}^{3-})}$$

$$= 843 \cdot 2.25 \text{ mmol L}^{-1} / 0.25 \text{ mmol L}^{-1} = 7587$$

$$\Delta G^{\circ'} = -16.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K' = 843$$

$$\frac{c(\text{glucose 6-phosphate})}{c(\text{glucose})} = 7587$$

5.4 a) Energie für ATP-Synthese $8000 \text{ kJ Tag}^{-1} \cdot 0.5 = 4000 \text{ kJ Tag}^{-1}$

Energie benötigt für ATP-Synthese 52 kJ mol^{-1}

produzierte Stoffmenge ATP $4000 \text{ kJ Tag}^{-1} / 52 \text{ kJ mol}^{-1} = 76.9 \text{ mol Tag}^{-1}$

produzierte Masse ATP $76.9 \text{ mol day}^{-1} \cdot 503 \text{ g mol}^{-1} = 38700 \text{ g Tag}^{-1} = 38.7 \text{ kg Tag}^{-1}$

$m_{\text{Tag}^{-1}} = 38.7 \text{ kg Tag}^{-1}$

5.4 b) Durchschnittliche Lebensdauer $1 \text{ Tag} = 1440 \text{ min}$ $1 \text{ min} = 1440^{-1} \text{ Tag}$

Masse ATP im Körper $38.7 \text{ kg Tag}^{-1} / (1440 \text{ min Tag}^{-1}) \cdot 1 \text{ min} = 26.9 \text{ g}$

$m_{\text{im Körper}} = 26.9 \text{ g}$

5.4 c) Wird zur Reduktion der Körper-Entropie verwendet. ☐

Sie verlässt den Körper in Form von O-H-Bindungen der Wassermoleküle und C=O-Bindungen in Kohlendioxidmolekülen. ☐

Sie wird verwendet, um den Zustand des Enzyms, das als Katalysator für die Produktion von ATP dient, zu regenerieren. ☐

Dient zur Produktion von Körperwärme. ☒

5.5 a) $V = 4/3 \pi r^3$
 $= 4/3 \pi (0.5 \cdot 10^{-6} \text{ m})^3 = 5.2 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3 = 5.2 \cdot 10^{-16} \text{ L}$

$c = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

$n = V \cdot c \cdot N_A = 5.2 \cdot 10^{-16} \text{ L} \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 31$

$n = 31$

5.5 b) Anzahl der ATP Moleküle:

$$n(\text{ATP}) = \frac{m(\text{ATP}) \cdot N_A}{M(\text{ATP})} = \frac{0.2 \cdot 10^{-15} \text{ g} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{503 \text{ g mol}^{-1}} = 239400$$

$$\text{Anzahl } H^+ \text{ pro Zelle} \quad n(H^+_{\text{per cell}}) = n(ATP) \cdot 3 = 718300$$

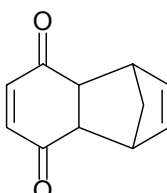
$$\text{Anzahl } H^+ \text{ pro Mitochondrium:} \quad n(H^+_{\text{mit}}) = n(H^+_{\text{per cell}}) / 1000 = 718$$

$$n(H^+_{\text{mit}}) = 718$$

Lösung Aufgabe 6

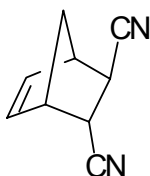
6.1

[A] :

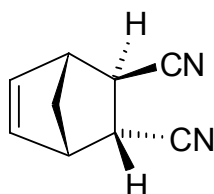


6.2

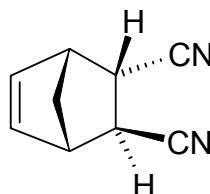
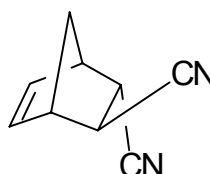
D1:



oder auch



D2:



Anmerkung: Es handelt sich um Enantiomere

6.3

1

2

3

4

5

6

Anmerkung: Bei der Diels-Alder Reaktion entstehen Produkte mit „endo-Stereochemie“. Die Bevorzugung dieser Konfiguration wurde in Aufgabenteil 6.2, Struktur C gezeigt. Diese Endo-Konfiguration zeigt sich darin dass die zwei H-Atome und die CH₂-Brücke des bicyclischen Systems auf derselben Seite des Ringes liegen. Nur die Strukturen 1 und 2 der sechs Stereoisomere haben eine endo-endo Stereochemie. Alle anderen Isomere haben mindestens eine exo-Konfiguration. In Struktur 1 bilden die drei Ringe ein U-förmiges Molekül, das sterisch ungünstiger ist als Molekül 2 mit einer zick-zack-Struktur.

6.4

	richtig	falsch	Entscheidung nicht möglich
Die Diels-Alder-Reaktion ist reversibel	x	☐	☐
Die Bildung von B in der ursprünglichen Reaktion wird thermodynamisch kontrolliert	☐	x	☐
B ist thermodynamisch stabiler als E	☐	x	☐

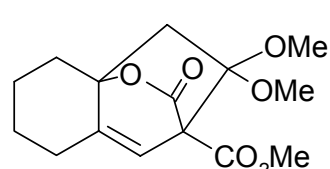
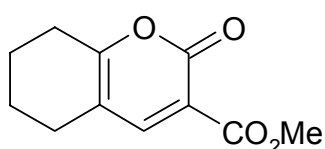
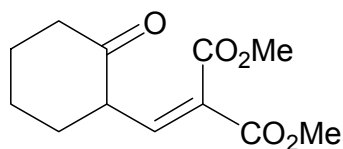
E ist thermodynamisch weniger stabil als F	x	☐	☐
G ist ein Enantiomer von B	☐	x	☐
G ist thermodynamisch stabiler als F	☐	☐	x

6.5

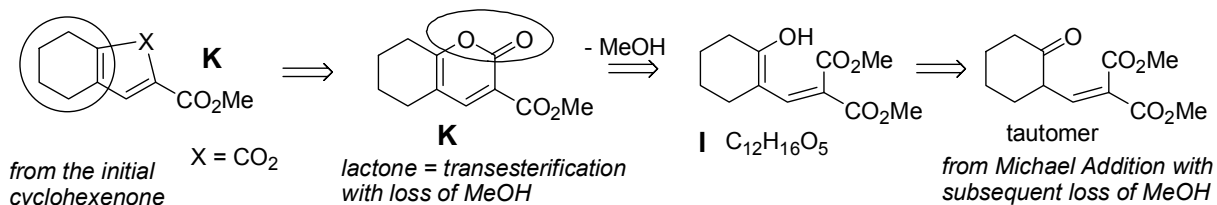
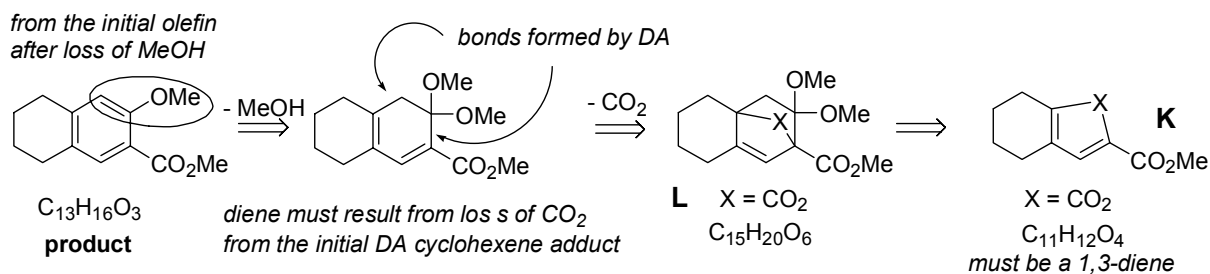
I

K

L



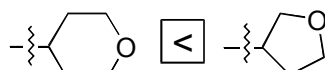
Anmerkungen:



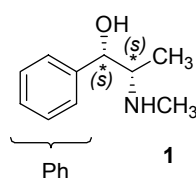
Lösung Aufgabe 7

7.1 Fügen Sie < oder > ein

(A < B bedeutet, A hat eine niedrigere Priorität als B)



7.2

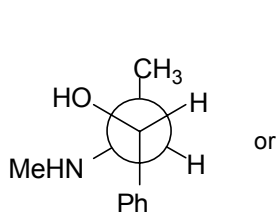


höchste Priorität

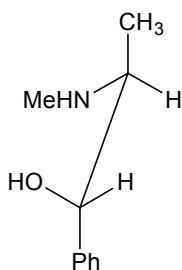
niedrigste Priorität

OH	CH(NHCH ₃)CH ₃	Ph	H
NHCH ₃	CH(OH)Ph	CH ₃	H

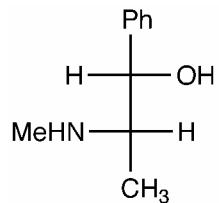
7.3 Newman oder Sägebockprojektion



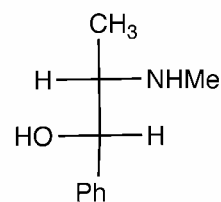
or



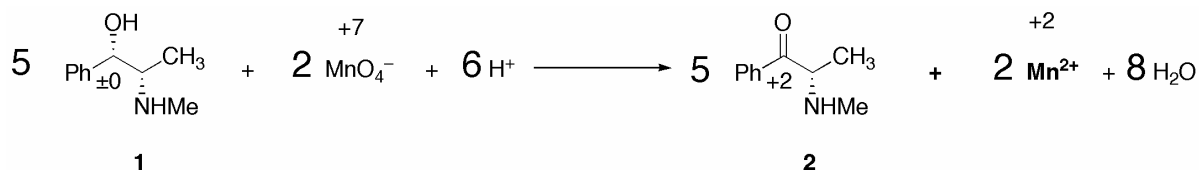
Fischerprojektion



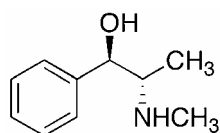
(Me = CH₃)



7.4



7.5a)



7.5b)

1 und 3 sind Stereoisomere

richtig falsch

x ☐

1 und 3 sind Enantiomere

☐ x

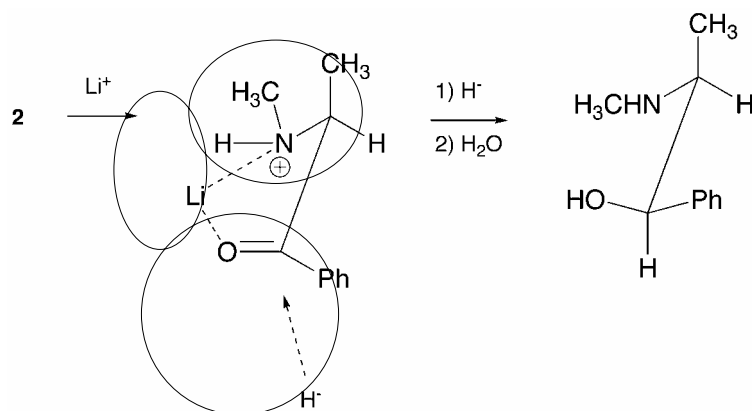
1 und 3 sind Diastereomere

x ☐

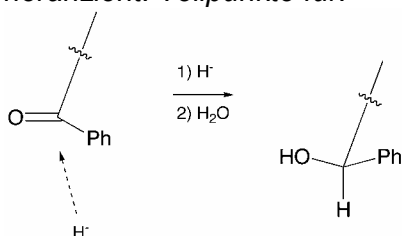
1 und 3 sind Konformationsisomere

☐ x

7.5c)



Anmerkung: Der Angriff des Hydrids geschieht von der sterisch am wenigsten behinderten Seite. Als richtig gewertet wird auch jede Erklärung, die zur Erklärung eine Wasserstoffbindung heranzieht. Teilpunkte für:



Lösung Aufgabe 8

$$8.1 \quad K_{b2} = \frac{c(\text{HCO}_3^-)/(1 \text{ mol L}^{-1}) \cdot c(\text{OH}^-)/(1 \text{ mol L}^{-1})}{c(\text{CO}_3^{2-})/(1 \text{ mol L}^{-1})} \quad (1) \quad K_{b2} = \frac{10^{-14}}{10^{-10.33}}$$

$$K_{b2} = 2.14 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{b1} = 2.34 \cdot 10^{-8}$$

Since $K_{b2} \gg K_{b1}$, only one protonation step of the CO_3^{2-} has to be considered.

$$c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{OH}^-) = x$$

and

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = c_0(\text{CO}_3^{2-}) - x$$

$$c_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1.700 \text{ g L}^{-1}}{105.99 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$c_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c_0(\text{CO}_3^{2-}) = 0.016 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_{b2} = \frac{x^2/(1 \text{ mol L}^{-1})}{(c_0(\text{CO}_3^{2-}) - x)} \quad (1)$$

$$x = c(\text{OH}^-) = 1.75 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 11.2$$

8.2

$$M(\text{CaCl}_2) = 110.98 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{pH} = 10, c(\text{OH}^-) = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1.700 \text{ g L}^{-1}}{105.99 \text{ g mol}^{-1} \cdot 2}$$

$$c(\text{CaCl}_2) = \frac{1.780 \text{ g L}^{-1}}{110.98 \text{ g mol}^{-1} \cdot 2}$$

$$c_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 8.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c(\text{CaCl}_2) = c_0(\text{Ca}^{2+}) = 8.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Berechnung für $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

$$c(\text{OH}^-)^2 \cdot c_0(\text{Ca}^{2+}) = 8 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3} < 6.46 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3} = K_{\text{sp}}(\text{Ca}(\text{OH})_2)$$

kein Niederschlag

Berechnung für CaCO_3 :

$$K_{b2} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})},$$

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{K_{b2}}{c(\text{OH}^-)} \cdot c(\text{CO}_3^{2-})$$

$$c(\text{HCO}_3^-) = 2.14 \cdot c(\text{CO}_3^{2-})$$

und

$$c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) = c_0(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

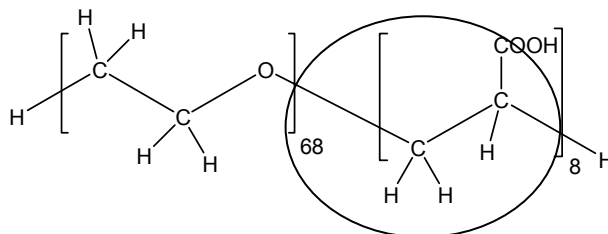
$$2.14 \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{CO}_3^{2-}) = 8.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Anfangskonzentration von } \text{CO}_3^{2-} \text{ in Lösung C: } c(\text{CO}_3^{2-}) = 2.55 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

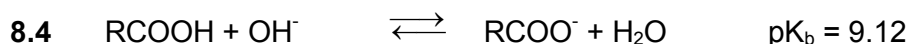
$$\text{Anfangskonzentration von } \text{Ca}^{2+} \text{ in Lösung C: } c(\text{Ca}^{2+}) = 8.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\rightarrow c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{Ca}^{2+}) = 2.04 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} > 3.31 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} = K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) \text{ Niederschlag}$$

8.3



Anmerkungen: Beide Polymerblöcke sind hydrophil. Der Acrylsäureblock wird den Kristall bevorzugt binden, da er stärker polarisiert und zusätzlich noch geladen ist. Das Polymer bindet an die Oberfläche an Positionen, an denen ein Überschuss an Calciumionen an der Oberfläche des Kristalls vorhanden ist.



pH and $\text{p}K_a$ lead to the total concentration of COOH groups in the solution:

$$c(\text{COO}^-) = x \quad c(\text{COOH}) = c_0(\text{COOH}) - x \quad x = c_0(\text{OH}^-) - c(\text{OH}^-)$$

$$c_0(\text{OH}^-) = \frac{50 \text{ mL}}{250 \text{ mL}} \cdot 0.19 \text{ mol L}^{-1} \quad c_0(\text{OH}^-) = 0.038 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c(\text{OH}^-) = 10^{-1.7} \text{ mol L}^{-1} = 0.02 \text{ mol L}^{-1} \quad (0.5) \quad x = 0.018 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_b = \frac{(c_0(\text{COOH}) - x) / (1 \text{ mol L}^{-1}) \cdot c(\text{OH}^-) / (1 \text{ mol L}^{-1})}{x / (1 \text{ mol L}^{-1})}$$

$$c_0(\text{COOH}) = \frac{K_b x \cdot (1 \text{ mol L}^{-1})}{c(\text{OH}^-)} + x \quad (1) \quad c_0(\text{COOH}) = \left(\frac{0.018 \cdot 10^{-9.12}}{0.02} + 0.018 \right) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_0(\text{COOH}) = 0.018 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(Oder da $\text{pH} \gg \text{pK}_a$:

$$c_0(\text{COOH}) = c(\text{COOH}) + x \approx x$$

Gesamtkonzentration an Polymerketten $c(\text{Polymer}) = \frac{c_0(\text{COOH})}{8}$

$$M(\text{Polymer}) = M(\text{C}_{160}\text{O}_{84}\text{H}_{306}) = 3574.66 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{polymer}) = c(\text{polymer}) \cdot V \cdot M(\text{polymer})$$

$$m(\text{polymer}) = \frac{c_0(\text{COOH}) \cdot V \cdot M(\text{polymer})}{8} = \frac{0.018 \cdot 0.250 \cdot 3574.66}{8} \text{ g} = 2.0 \text{ g}$$

8.5 Modification of CaCO_3 :

Die pro Partikel portolysierten COOH-Gruppen bewirken die Ladung pro Partikel.

$$c(\text{COO}^-) \approx c_0(\text{COOH}), \alpha \approx 1$$

Anzahl der COOH-Gruppen pro Partikel: $N_{\text{COOH}} = \frac{|Z|}{\alpha} \quad N_{\text{COOH}} = 800$

Anzahl der Polymerketten pro Partikel: $N_{\text{polymer}} = \frac{N_{\text{COOH}}}{8} = 100$

Die Anzahl der Polymere pro Partikel bestimmt die Masse pro Partikel. Auf diese Weise kann die Masse der Calciumcarbonatpartikel berechnet werden:

$$M(\text{CaCO}_3 \text{ Partikel}) = M(\text{Gesamtpartikel}) - N_{\text{polymer}} \cdot M(\text{Polymer})$$

$$M(\text{CaCO}_3 \text{ Partikel}) = 8.01 \cdot 10^8 \text{ g mol}^{-1} - 100 \cdot 3574.66 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{CaCO}_3 \text{ Partikel}) = 8.01 \cdot 10^8 \text{ g mol}^{-1}$$

Masse eines CaCO_3 -Partikels: $m(\text{CaCO}_3\text{-Partikel}) = M(\text{CaCO}_3\text{-Partikel}) \cdot N_A^{-1}$

und mit $V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$ für ein kugelförmiges Teilchen kann die Dicht bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \rho(\text{CaCO}_3) &= \frac{m(\text{CaCO}_3 \text{ particle})}{V(\text{CaCO}_3 \text{ particle})} = \frac{3 \cdot m(\text{CaCO}_3 \text{ particle})}{4\pi \cdot r^3} \\ &= \frac{3(M(\text{total particle}) - N_{\text{polymer}} \cdot M(\text{polymer}))}{N_A \cdot 4\pi \cdot r^3} \\ &= \frac{3 \cdot 8.01 \cdot 10^8 \text{ g mol}^{-1}}{N_A \cdot 4\pi (5 \cdot 10^{-6} \text{ cm})^3} = 2.54 \text{ g cm}^{-3} \end{aligned}$$

Die Modifikation von Calciumcarbonat ist Vaterit.

Praktische Klausur

Geräte:

2 Bechergläser (100 mL)	1 Magnetheizrührer
1 Becherglas (gewogen, beschriftet mit "beaker A")	1 Glaskeramikplatte (Ceran™)
1 Becherglas (gewogen, beschriftet mit "beaker B")	1 Magnetrührstab
1 Becherglas (400 mL)	1 Pasteurpipette (2 mL, grad.) mit Ball
1 Paar "Gummifinger" zur Handhabung heißer Glasgeräte	1 Peleusball
1 Flasche deionisiertes Wasser (500 mL)	1 Vollpipette (25 mL)
2 Klammern für Rückflusskühler und Kolben	1 Gummiwischer
2 Doppelmuffen für die Klammern	1 Plastikstopfen (NS 29)
1 Klammer für die Bürette mit Doppelmuffe	(1 Schutzbrille)
1 Bürette (25 mL)	1 Rolle pH-Papier
1 Büchnertrichter (Nutsche) (90 mm)	2 poröse Tonscherben (2.5 cm x 2.5 cm) ("shards")
1 Rückflusskühler (NS 29)	1 Reagenzglasbürste
1 Erlenmayerkolben(100 mL, NS 29)	1 Spatel
4 Erlenmayerkolben (300 mL)	1 Mikrospatel
1 g Glaswolle (Fiberglas)	2 Stative
6 Filterpapiere für Aufgabe 1	1 Saugflasche (500 mL) mit Gummiring
6 Filterpapiere für Aufgabe 2	1 Teflonmanschette (NS 29)
1 Filtriergestell	4 Reagenzgläser
2 Faltenfilter für Aufgabe 1	1 Reagenzglasgestell
1 Analysentrichter $\varnothing = 80$ mm	1 Maßkolben (100 mL)
1 Trichter für Flüssigkeiten $\varnothing = 100$ mm	1 Maßkolben (250 mL)
1 Pulvertrichter $\varnothing = 80$ mm	75 cm Glasrohr
1 Trichter für die Bürette	1 Pinzette
2 Glasstäbe 15 cm	3 Schmelzpunktröhrchen in einem Reagenzglas (beschriftet mit "tube B")
1 Glasstab 21 cm	1 Millimeterpapierstreifen für Schmelzpunktröhrchen

Chemikalien für jeden Teilnehmer

Nr	Chemikalien	Formeln	conc.	Menge	R Sätze	S Sätze
1	polycarbonate (Makrolon)	-	fest	2.54 g	-	-
2	ethanol	C ₂ H ₅ OH	96 %	150 mL	11	7-16
3	hydrochloric acid	HCl	25 %	60 mL	36/37/38	26
4	sodium chloro acetate	ClCH ₂ COONa	fest	5 g	25-38-50	22-37-45-61
5	sodium hydroxide	NaOH	fest	4 g	35	26-37/39-45
6	sodium-hydroxide solution	NaOH	10%	100 mL	35	26-36/37/39-45

IChO: Die praktische Klausur

7	disodium-EDTA solution	Na ₂ -EDTA	0.1000 mol L ⁻¹	100 mL	22-36/37/38	26-36
8	sodium acetate	CH ₃ COONa	fest	10 g	-	-
9	sodium-iodide solution	NaI	10 %	80 mL	-	22-24/25 *
10	sodium-thiosulfate solution	Na ₂ S ₂ O ₃	0.0100 mol L ⁻¹	100 mL	-	-
11	starch solution	-	-	20 mL	-	-
12	sulfuric acid	H ₂ SO ₄	2 mol L ⁻¹	50 mL	35	26-30-45
13	superconductor solution	La _x M _(2-x) CuO ₄	-	-	22 ¹⁾	22-24/25 ¹⁾
14	superconductor solid	La _x M _(2-x) CuO ₄	fest	250 mg	22	22-24/25
15	xylene orange indicator	-	fest	500 mg	8	16-41
27	bisphenol A ²⁾	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	fest		36/37/38-43	24-26-37
28	bisphenol A ³⁾	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	fest		36/37/38-43	24-26-37

¹⁾ für den Feststoff

²⁾ wird auf Verlangen während des Versuches 1 vom Betreuer ausgegeben.

³⁾ wird nach dem ersten Schritt in Versuch 1 im entsprechenden Betreuerraum ausgegeben.

Gemeinsam benutzte Chemikalien (in den Abzügen, "hoods")

Nr	Chemikalien	Formeln	conc.		R Sätze	S Sätze
16	acetic acid	CH ₃ COOH	2 mol L ⁻¹		10-35	23.2-26-45
17	ammonia solution	NH ₃ (aq)	25 %		34-50	26-36/37/39-45-61
18	Ammonium-carbonate solution	(NH ₄) ₂ CO ₃	2 mol L ⁻¹		36/37/38 *	26-37/39 *
19	Ammonium-oxalate solution	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	0.25 mol L ⁻¹		21/22 *	24/25 *
20	Ammonium-sulfate solution	(NH ₄) ₂ SO ₄	1 mol L ⁻¹		-	-
21	calcium-sulfate solution	CaSO ₄	ges.		-	-
22	perchloric acid	HClO ₄	10 %		34	23-26-36-45
23	potassium-dichromate solution	K ₂ Cr ₂ O ₇	0.05 mol L ⁻¹		43	24-37-45-60

* für den Feststoff

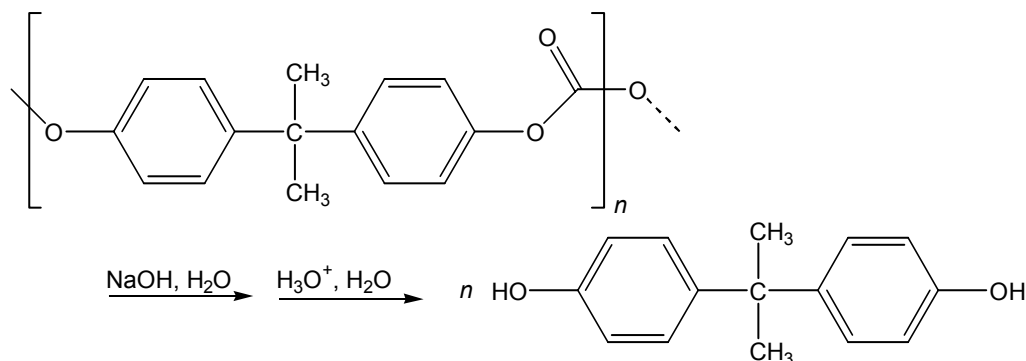
Chemikalien für Blindproben, die vom Assistenten erhalten werden können:

Nr	Chemikalien	Formeln	conc.		R Sätze	S Sätze
24	barium-chloride dihydrate	BaCl ₂ · 2 H ₂ O	fest		20-25	45
25	calcium-chloride hexahydrate	CaCl ₂ · 6 H ₂ O	fest		36	22-24
26	strontium-chloride hexahydrate	SrCl ₂ · 6 H ₂ O	fest		-	22-24/25

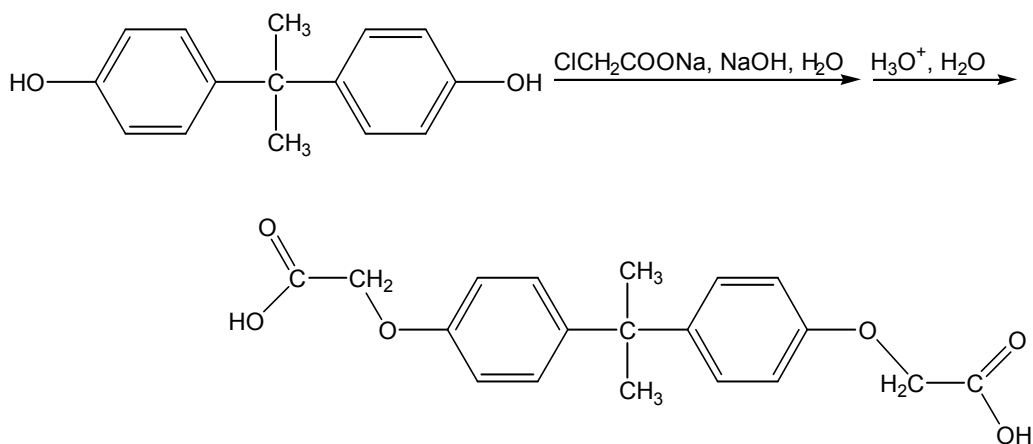
1. Zweistufige organische Synthese von 2,2-Bis[p-(carboxymethoxy)phenyl]propan (Bisphenol A bis(carboxymethyl)ether)

Einleitung:

Im ersten Schritt entsteht das Na-Salz des Bisphenol A als Zwischenstufe der alkalischen Hydrolyse eines Polycarbonats. Durch Zusatz von Säure wird das Salz in das freie 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A) überführt.



Im zweiten Schritt reagiert Bisphenol A mit Na-Chloracetat zum Phenoylether, dem Bisphenol A bis(carboxymethyl)ether.



- Nach jedem Schritt muss das Produkt isoliert werden. (Trocknen und Wägen wird vom Assistenten ausgeführt.)
- Vom Produkt aus Stufe 2 müssen drei Schmelzpunktröhrchen gefüllt werden. (Das Befüllen der Schmelzpunktröhrchen mit dem Produkt aus Stufe 1 und die Schmelzpunktbestimmungen werden vom Assistenten ausgeführt.)
- Wenn Sie dem Assistenten Ihr Becherglas (beschriftet als "beaker A") übergeben, erhalten Sie 2,00 g Bisphenol A als Ausgangsstoff für Stufe 2.
- Beantworten Sie die zusätzlichen Fragen auf dem Antwortblatt **P1**.
- Entfernen Sie die Ceranplatte nicht vom Magnetrührer.

Arbeitsanleitung

Stufe 1 Synthese von Bisphenol A durch alkalische Hydrolyse eines Polycarbonats

Synthese:

- Überführen Sie die bereits eingewogenen 2,54 g Polycarbonat (No. 1), 4,0 g NaOH (sodium hydroxide, No. 5) und 3 mL deionisiertes Wasser in den 100 mL Erlenmeyerkolben mit Schliff.
- Verschließen Sie diesen mit dem Plastikstopfen und schwenken Sie ihn vorsichtig, so dass die Lösung den Schliff nicht benetzt. Belüften Sie den Kolben gelegentlich durch Öffnen des Stopfens. Beim teilweisen Lösen von Natriumhydroxid kann eine starke Erwärmung beobachtet werden.
- Schwenken Sie den Kolben etwa 4 Minuten, entfernen Sie dann den Stopfen, geben Sie das Magnetührstäbchen hinein und stellen Sie den Kolben auf die Magnetrührer-Heizplatte. Setzen Sie den Rückflusskühler auf den Erlenmeyerkolben, verbinden Sie die Schliffe mit der Teflonmanschette. Befestigen Sie die Apparatur gut am Stativ.
- Füllen Sie schließlich unter Rühren 20 mL Ethanol (No. 2) durch den Rückflusskühler in den Kolben.
- Kochen Sie die Reaktionsmischung 60 Minuten unter Rückfluss. Stellen Sie den Heizregler zu Beginn auf Maximum. Wenn die Mischung zu kochen beginnt, verringern Sie die Heizleistung so, dass die Mischung leicht unter Rückfluss siedet.
- Beim Erhitzen entsteht ein weißer Niederschlag.

Wir empfehlen, während dieser Wartezeit mit der analytischen Aufgabe zu beginnen.

Aufarbeitung:

- Nach einer Stunde stellen Sie die Heizung ab und lassen die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen, entfernen den Rückflusskühler, fügen 25 mL deionisiertes Wasser zu und überführen die Mischung in ein 400 mL Becherglas. Spülen Sie Rückstände aus dem Erlenmeyerkolben mit 25 mL deionisiertem Wasser in das Becherglas.
- Füllen Sie schließlich mit deionisiertem Wasser auf 150 mL auf.
- Falls die Reaktionsmischung nicht klar sein sollte, muss sie über Glaswolle (fibre glass) in einen Erlenmeyerkolben filtriert werden.
- Während Sie die Mischung mit einem Glasstab rühren, fügen Sie langsam 15 mL Salzsäure (hydrochloric acid, No. 3) zu. Es bildet sich ein eher öliges oder manchmal auch kristallines Produkt.
- Bitten Sie Ihren Assistenten um einige Impfkristalle von Bisphenol A (No. 27), um die Kristallisation zu beschleunigen.
- Rühren Sie die Mischung gründlich mit dem Glasstab. Für die vollständige Kristallisation sollten Sie von Zeit zu Zeit rühren, bis die überstehende Lösung fast klar ist.
- Gewinnen Sie das Rohprodukt durch Vakuumfiltration, waschen Sie es 2 mal mit je 10 mL deionisiertem Wasser und füllen Sie es quantitativ in das tarierte und gekennzeichnete Becherglas A ("beaker A").
- Bringen Sie Ihr Becherglas A zum Assistentenraum (zum Trocknen und Wägen).

- Anschließend erhalten Sie ein kleines Glas mit 2,00 g Bisphenol A (No. **28**); dies ist Ihr Ausgangsstoff für Stufe 2.
- Bei Abgabe Ihres Produktes und beim Erhalt Ihres Ausgangsmaterials müssen Sie unterschreiben. Auch wenn Sie bei Stufe 1 kein Produkt (Bisphenol A) erhalten haben, bringen Sie das leere Becherglas A ("beaker A") zum Assistentenraum, um dennoch Ausgangsstoff für Stufe 2 zu bekommen.

Stufe 2 Umsetzung von Bisphenol A mit Chloressigsäure zu 2,2-Bis[*p*-(carboxy-methoxy)phenyl]propan (Bisphenol A bis(carboxymethyl)ether)

Synthese:

- Füllen Sie das gesamte Bisphenol A (No. **28**), das Sie nach Beendigung der Stufe 1 vom Assistenten erhalten haben, in den 100 mL Schliff-Erlenmeyerkolben.
- Fügen Sie 10 mL der wässrigen Natriumhydroxid-Lösung (sodium-hydroxide solution, No. **6**), 1 mL deionisiertes Wasser und das Magnetührstäbchen zu.
- Stellen Sie den Kolben auf die Heizplatte, setzen Sie den Rückflusskühler auf (Teflonmanschette verwenden) und befestigen Sie die Apparatur gut am Stativ.
- Erhitzen Sie die Reaktionsmischung unter leichtem Rühren bis sich eine klare Lösung bildet.
- Entfernen Sie die Heizung und den Rückflusskühler und fügen Sie der Reaktionsmischung 5,0 g Na-Chloracetat (sodium salt of chloroacetic acid, No. **4**) zu.
- Setzen Sie den Rückflusskühler wieder auf und erhitzen Sie die Mischung unter heftigem Rühren 30 Minuten auf Rückfluss.
- Anfangs entsteht beim Erhitzen eine klare Lösung. Manchmal entsteht ein farbloser Niederschlag. Sollte die gesamte Mischung während der Reaktion vollständig fest werden, **muss** das Erhitzen beendet werden.
- Anschließend fügt man durch den Kühler vorsichtig 50 mL Ethanol (No. **2**) zu (Achtung Siedeverzug möglich!). Die Mischung wird unter Rühren 5 Minuten auf Rückfluss erhitzt. Ein farbloser Feststoff fällt aus bzw. die schon begonnene Kristallisation wird vollständig.

Aufarbeitung:

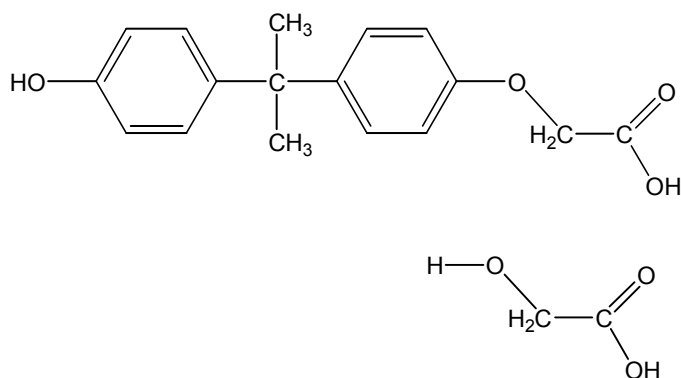
- Man lässt das Reaktionsgemisch 5 Minuten abkühlen und spült es dann mit weiteren 50 mL Ethanol (No. **2**) quantitativ in ein Becherglas. Rühren Sie anschließend kräftig um.
- Das Magnetührstäbchen wird entfernt und das Produkt unter Vakuum abgesaugt. Eventuelle Feststoffe im Filtrat werden verworfen. Spülen Sie das Becherglas mit 10 mL Ethanol (No. **2**). Das Produkt wird 2 mal mit je 10 mL Ethanol (No. **2**) gewaschen. (Das Filtrat muss zu den organischen Lösungsmittelabfällen entsorgt werden!)
- Füllen Sie das feste Produkt quantitativ in ein Becherglas, fügen Sie das Magnetührstäbchen zu, lösen Sie den Feststoff unter heftigem Rühren in 100 mL deionisiertem Wasser. Größere Klumpen an Feststoff müssen mit dem Spatel zerdrückt werden.
- Falls die Lösung nicht klar ist, muss sie durch ein Faltenfilter in einen Erlenmeyerkolben filtriert werden.

- Die langsame Zugabe von 5 mL Salzsäure (hydrochloric acid, No. **3**) zum gerührten Reaktionsgemisch führt zur Bildung eines weißen Niederschlages.
- Gewinnen Sie das Rohprodukt durch Vakuumfiltration, waschen Sie es 2 mal mit je 10 mL deionisiertem Wasser und füllen Sie es quantitativ in das tarierte und gekennzeichnete Becherglas B ("beaker B").
- Entnehmen Sie eine kleine Probe Ihres Produktes mit dem Mikrospatel, zerdrücken und trocknen Sie diese auf der Tonscherbe (shard). Befüllen Sie 3 Schmelzpunktröhrchen mit diesem homogenisierten und getrockneten Produkt. Für eine möglichst dichte und etwa 5 mm hohe Füllung verwenden Sie das 75 cm lange Glasrohr und den Millimeterpapierstreifen.
- Geben Sie alle 3 Schmelzpunktröhrchen in das Reagenzglas B ("test tube B"), welches mit Ihrem "student code" gekennzeichnet ist, und geben Sie es zusammen mit Ihrem gekennzeichneten Becherglas B ("beaker B") mit dem Produkt beim Assistenten ab. Bei der Übergabe müssen Sie unterschreiben.

Zusatzfragen des Antwortbogens:

- 1.1. **Sie starteten mit 2,54 g Polycarbonat. Berechnen Sie die theoretische Ausbeute an Bisphenol A in g.** (Lösung 2,28g)
- 1.2. **Berechnen Sie die theoretische Ausbeute an Bisphenol A bis(carboxymethyl)-ether in g, ausgehend von 2,00 g Bisphenol A.** (Lösung 3.02 g)
- 1.3. **Bei der zweiten Stufe sind unerwünschte Nebenprodukte möglich. Zeichnen Sie die Strukturformeln der zwei wahrscheinlichsten unerwünschten Nebenprodukte.**

Lösung:



2. Qualitative und quantitative Analyse eines Supraleiters

Einführung

Supraleiter auf der Basis von Lanthanocuprat (La_2CuO_4) haben die allgemeine Zusammensetzung $\text{La}_x\text{M}_{(2-x)}\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Diese Aufgabe besteht aus zwei Teilen:

- der qualitativen Bestimmung des Erdalkalimetalls / der Erdalkalimetalle
- der quantitativen Bestimmung von Lanthan und Kupfer.

Lesen Sie die Bürette so genau wie möglich ab und schreiben Sie das Resultat auf das Antwortblatt.

Beantworten Sie die zusätzlichen Fragen und geben Sie Ihre Resultate mit der passenden Genauigkeit an.

Der qualitative und der quantitative Teil dieses Experiments können in beliebiger Reihenfolge durchgeführt werden.

Arbeitsanleitungen

2.1 Qualitative Bestimmung des Erdalkalimetalls / der Erdalkalimetalle

Für dieses Experiment müssen Sie den festen Supraleiter verwenden ($\text{La}_x\text{M}_{(2-x)}\text{CuO}_4$; No. **14**).

Zu Beginn muss das Lanthan als unlöslicher Rückstand entfernt werden.

Alle Schritte müssen im Abzug durchgeführt werden!

Lösen Sie die gesamte Probe in einem Becherglas in ungefähr 5 mL Perchlorsäure (perchloric acid, No. **22**) unter Erhitzen auf. Geben Sie danach 5 mL deionisiertes Wasser zu.

Kühlen Sie die Lösung ab, bis sie lauwarm ist.

Geben Sie erst ca. 5 mL deionisiertes Wasser und danach Ammoniaklösung (ammonia solution, No. **17**) zu, bis die Mischung basisch reagiert. Lanthan fällt als Hydroxid aus. Kupfer bildet einen intensiv blau gefärbten Tetraamminkomplex. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig deionisiertem Wasser gewaschen.

Dem Filtrat wird ein Überschuss Ammoniumcarbonatlösung (ammonium-carbonate solution, No. **18**) zugegeben. Dann wird es erhitzt und wenige Minuten am Sieden gehalten. Das Erdalkalimetall fällt / die Erdalkalimetalle fallen als Carbonat(e) aus. Der Niederschlag wird abfiltriert und einige Male mit wenig deionisiertem Wasser gewaschen.

Danach wird der Niederschlag mit Essigsäure (acetic acid, No. **16**) aufgelöst. Geben Sie Natriumacetat (sodium acetate, No. **8**) und einen Überschuss Kaliumdichromatlösung (potassium-dichromate solution, No. **23**) zu. Bei Anwesenheit von Barium fällt gelbes BaCrO_4 aus. Nachdem die Mischung erhitzt und eine Minute am Sieden gehalten wurde, wird Bariumchromat abfiltriert und mit deionisiertem Wasser gewaschen.

(Falls kein Bariumchromat ausfällt, fahren Sie so fort, als hätten Sie einen Niederschlag gefunden.)

Dem klaren Filtrat wird Ammoniaklösung (ammonia solution, No. **17**) zugesetzt bis es basisch ist. Setzen Sie einen Überschuss Ammoniumcarbonatlösung (ammonium-carbonate solution, No. **18**) zu. Erhitzen Sie zum Sieden und halten Sie einige Minuten am Kochen. Bei Anwesenheit von Strontium und/oder Calcium fallen weiße Carbonate aus / fällt ein weißes Carbonat aus.

Der Niederschlag wird abfiltriert und einige Male mit wenig deionisiertem Wasser gewaschen.

Danach wird der Niederschlag in einer Mischung von ca. 2 mL deionisiertem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure (hydrochloric acid, No. **3**) aufgelöst. Die so erhaltene Lösung wird auf zwei Reagenzgläser aufgeteilt:

- Einem Reagenzglas wird gesättigte Calciumsulfatlösung (calcium-sulfate solution, No. **21**) zugegeben. Bei Anwesenheit von Strontium fällt ein wenig Strontiumsulfat aus. Um das Ausfallen zu beschleunigen, kratzen Sie mit einem Glasstab an der Innenwand des Reagenzglases.
- Dem zweiten Reagenzglas wird Ammoniumsulfatlösung (ammonium-sulfate solution, No. **20**) zugesetzt. In Gegenwart von Strontium und/oder Calcium fallen weiße Sulfate / fällt ein weißes Sulfat aus. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig deionisiertem Wasser gewaschen.

Dem Filtrat wird 1 mL Ammoniumoxalatlösung (ammonium-oxalate solution, No. **19**) zugegeben. Bei Anwesenheit von Calcium fällt nach einigen Minuten weißes Calciumoxalat aus.

Herstellung der Supraleiter-Stammlösung

Sie finden die Supraleiterlösung ($\text{La}_x\text{M}_{(2-x)}\text{CuO}_4$ in Perchlorsäure; No. 13) in einem Maßkolben. Füllen Sie mit deionisiertem Wasser auf 250,0 mL auf. Diese Lösung wird von nun an als "Stammlösung" bezeichnet.

2.2 Quantitative Bestimmung des Gesamtgehalts an Lanthan und Kupfer

Überführen Sie 25,00 mL der Stammlösung in einen Erlenmeyerkolben.

Geben Sie etwa 5-6 gehäufte Spatel Natriumacetat (sodium acetate, CH_3COONa ; No. **8**) und 2 Mikrospatel Xylenolorange-Indikator (xylenol orange indicator, No. **15**) zu dieser Lösung und füllen Sie mit deionisiertem Wasser auf ein Volumen von etwa 75 mL auf.

Der pH-Wert muss vor der Bestimmung ungefähr **pH 6** betragen. Wenn dies nicht der Fall ist, geben Sie noch mehr Natriumacetat hinzu.

Titrieren Sie mit $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ -Lösung (No. **7**). Die Farbe der Lösung ändert sich von hellviolett auf hellgrün. (Dazwischen kommt es zu einer mehrfachen Farbänderung.)

Wiederholen Sie diese Bestimmung so oft wie Sie es für nötig erachten.

2.3 Quantitative Bestimmung des Kupfergehalts

Überführen Sie 25,00 mL der Stammlösung (No. **13**) in einen 100 mL Maßkolben und füllen Sie mit deionisiertem Wasser **auf** 100,0 mL auf.

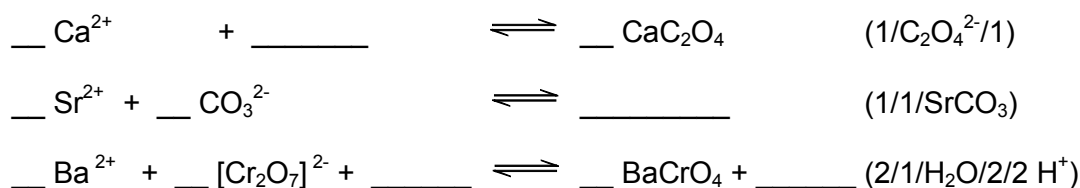
Pipettieren Sie für jede Titration 25,00 mL dieser Lösung in einen Erlenmeyerkolben und fügen Sie Natronlauge (sodium hydroxide solution, No. **6**) zu, bis die Lösung basisch reagiert. Dabei fällt ein blauer Niederschlag aus. Geben Sie Schwefelsäure (sulfuric acid, No. **12**) zu, bis sich der blaue Niederschlag aufgelöst hat. Die Lösung muss sauer sein (**pH 1-2**) und enthält ein wenig weißen **Niederschlag**.

Geben Sie nun 10 mL Natriumiodidlösung (sodium-iodide solution, No. **9**) zu und schwenken Sie den Erlenmeyerkolben eine Minute lang. Titrieren Sie die Lösung mit Natriumthiosulfat (sodium-thiosulfate solution, No. **10**). Geben Sie kurz vor dem Endpunkt der Titration Stärkelösung (starch solution, No. **11**) als Indikator zu. Am Endpunkt muss die Lösung für ca. 60 Sekunden farblos bleiben.

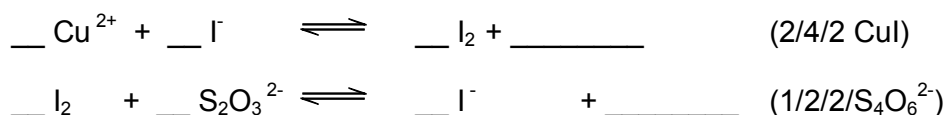
Wiederholen Sie diese Bestimmung so oft wie Sie es für nötig erachten.

Zusatzfragen des Antwortbogens:

2.1 Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen:



2.3 Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen:



2.5 Nehmen Sie einen fiktiven Verbrauch von 39,90 mL an 0,1000 mol L⁻¹ EDTA-Lösung und 35,00 mL an 0,01000 mol L⁻¹ Na₂S₂O₃ Lösung an.

Berechnen Sie den Koeffizienten x in der Formel La_xM_(2-x)CuO₄ (M = Ca und/oder Sr und/oder Ba) und geben Sie die genaue Formel des Supraleiters an.

Lösung:

$$\begin{aligned} \text{Verbrauch für Lanthan} &= [39,90 - (35,00/10 \cdot 4)] \text{ mL} && = 25,90 \text{ mL} \\ \text{Verbrauch für Kupfer} &= (39,90 - 25,90) \text{ mL} && = 14,00 \text{ mL} \end{aligned}$$

$$n(\text{La}) : n(\text{Cu}) = 25,90 : 14,00 = 1,85 : 1$$

Koeffizient x: 1,85

Formel: La_{1,85}Ba_{0,15}CuO₄

Die deutsche Mannschaft

Sie wurde aus folgenden Teilnehmern der 4. Runde in Kiel ausgewählt:

Frank Biedermann	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle	13 Sachsen-Anhalt
Henry Bittig	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus	13 Brandenburg
Martin Brehm	Goetheschule Ilmenau	12 Thüringen
André Dorsch	Wilhelm-Ostwald Gymnasium, Leipzig	12 Sachsen
Andreas Eiberweiser	Kepler-Gymnasium, Weiden	13 Bayern
Malte M. Gersch	Hans-Purrmann-Gymnasium, Speyer	11 Rheinland-Pfalz
Michael Hell	Leibniz-Gymnasium, Altdorf	13 Bayern
Claudia Huth	Gymnasium Dresden-Blasewitz	12 Sachsen
Andreas Klaiber	Wilhelm-Ostwald Gymnasium, Leipzig	12 Sachsen
Cornelius Klöck	Gymnasium Marktoberdorf	13 Bayern
Björn Rechenbach	Staatliches Gymnasium Pößneck	12 Thüringen
Lukas Reck	Karls-Gymnasium, Stuttgart	13 Baden-Württemberg
Benjamin Scharf	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena	12 Thüringen
Katharina Scholze	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin	13 Berlin
Patrick Seelheim	Leibniz-Gymnasium, Remscheid	13 Nordrhein-Westfalen
Sebastian Stämmler	Altes Kurfürstliches Gym., Bensheim	13 Hessen
Martin Thomas	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena	10 Thüringen
Stefan Walzik	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena	12 Thüringen
Lukas Wirz	Städtisches Gym. am Wirteltor, Düren	13 Nordrhein-Westfalen

An der **36. Internationalen Chemie-Olympiade 2004 in Kiel** nahmen 61 Länder mit insgesamt 233 Schülerinnen und Schülern teil.

In einer Punktwertung, bei der nach der Summe der Punkte einer Mannschaft eine Rangfolge aufgestellt wird liegt, liegt die deutsche Mannschaft auf Rang 5 von 61 Mannschaften.

Frank Biedermann	(62,4 % Rang 62)	Silbermedaille
Martin Brehm	(72,3 % Rang 29)	Goldmedaille
Michael Hell	(77,6 % Rang 13)	Goldmedaille
Lukas Reck	(69,3 % Rang 41)	Silbermedaille

Betreuer: Jörg Wagler, Christoph Jacob

Wissenschaftlicher Beobachter: Jan Rossa

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	71	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	04	05				
Argentina																													+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Armenia																																						o				
Australien																				o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
Austria										+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Azerbaijan																														o	o		+	+	+	+	+	+				
Belarus																														+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Belgium										+	+	+			+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Brasil																																										
Bulgaria		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Canada																			o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
China																					+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
Chinese Taipei																												+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Croatia																															o	o	+	+	+	+	+	+				
Cuba																				+	o	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
Cyprus																								o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Czech Rep.																													+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Czechoslovakia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
Denmark																+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
DDR		o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
Egypt																																					o	o	+	+	+	
Estonia																																						+	+	+	+	
Finland											o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
France																				o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Germany																																							+	+		
Greece																																							+	+		
Hungary	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Iceland																																					o	o	+	+	+	
India																																					o	o	+	+	+	+
↑ Jahr → Land	68	69	70	71	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	04	05				

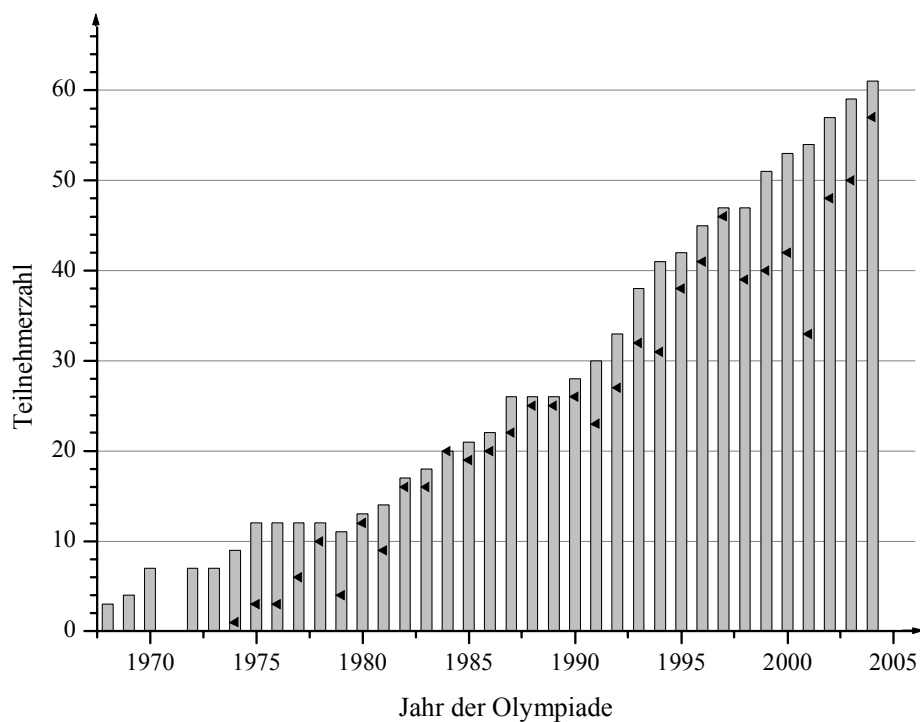
Die deutsche Mannschaft bei der IChO

[illegible]

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	04	05	
Turkey										o	+																o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Turkmenistan																																						
UdSSR				+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Ukraine																													+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
United Kingdom													o		o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
United States														o		o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Uruguay																																						
Venezuela																o																						
Vietnam																																						
↑ Jahr → Land	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	04	05	
Anzahl	3	4	7	7	7	9	12	11	12	11	12	11	13	14	17	18	20	21	22	22	22	22	23	33	34	44	44	44	44	51	53	54	55	57	59	61		

Anzahl der teilnehmenden Mannschaften an der IChO



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	S	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

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 137)

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Austragung in	1989 DDR	1990 F	1991 PL	1992 USA	1993 I	1994 N	1995 RC	1996 RUS	1997 CDN	1998 AUS	1999 T	2000 Dk
1.	DDR	RC	RC	RC	RC	RC	RC	IR	H	SGP	USA	RC
.	D	PL	RO	H	TPE	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	TPE	RC	IR	H
5.	SU	CS	NL	A	GUS	SGP	D	D	IR	H	RO	TPE
.	H	RO	USA	GUS	H	ROK	GB	USA	RUS	RA	H	A
.	PL	F	I	D	D	TPE	SK	UA	ROK	RUS	TPE	SK
.	RO	A	D	RO	CDN	CZ	TPE	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	TPE	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	TPE	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	TPE	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	GR	E
.											ROU	LV
50											C	BR

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 137)

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Austragung in	2001 IND	2002 NL	2003 GR	2004 D	2005 TPE	2006 ROK	2007	2008	2009	2010	2011	2012
1.	RC	RC	RC	RC								
.	ROK	T	IR	ROK								
.	USA	TPE	ROK	RUS								
.	RUS	ROK	T	UA								
5.	IR	A	BLR	D								
.	TR	UA	RUS	PL								
.	IND	USA	IND	TPE								
.	AUS	PL	SGP	H								
.	TPE	IND	D	TR								
10	T	D	TPE	VN								
.	SGP	IR	UA	IND								
.	PL	H	PL	IR								
.	RO	RUS	CDN	RO								
.	F	CDN	CZ	LT								
15	SK	TR	RO	CZ								
.	H	AUS	KZ	USA								
.	VN	GB	VN	SGP								
.	CZ	SGP	EST	CDN								
.	RA	E	GB	AZ								
20	BLR	SK	AUS	AUS								
.	C	BLR	H	KZ								
.	D	VN	SK	GB								
.	GB	FIN	USA	J								
.	UA	F	YVA	A								
25	A	LT	IND	BLR								
.	MEX	CZ	F	SK								
.	DK	KZ	A	T								
.	CDN	LV	I	RA								
.	EST	NL	TR	EST								
30	RI	RO	AZ	F								
.	HR	RA	MEX	NZ								
.	I	EST	LT	SLO								
.	N	HR	NL	HR								
.	BG	BG	FIN	LV								
35	CY	NZ	HR	NL								
.	KZ	I	J	I								
.	B	DK	DK	CH								
.	LT	SLO	RA	FIN								
.	NZ	N	GR	RI								
40	CH	YVA	LT	S								
.	E	MEX	E	BG								
.	FIN	BR	TM	KS								
.	SLO	S	BR	E								
.	NL	RI	BG	GR								
45	LV	TM	CH	BR								
.	BR	B	NZ	TM								
.	S	IRL	IS	CY								
.	YVA	CH	IRL	YVA								
.	IRL	C	CY	IRL								
50	GR	CY	KS	IS								

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 137)

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
CS	Tschechoslowakei	PL	Polen
CY	Zypern	RA	Argentinien
CZ	Tschechische Republik	RI	Indonesien
D	Bundesrepublik Deutschland	RC	China
DDR	Deutsche Demokratische Republik	RO	Rumänien
DK	Dänemark	ROK	Südkorea
E	Spanien	ROU	Uruguay
EAK	Kenia	RUS	Russische Föderation
EST	Estland	S	Schweden
ET	Ägypten	SGP	Singapur
F	Frankreich	SK	Slowakische Republik
FIN	Finnland	SLO	Slowenien
GB	Großbritannien	SU	Sowjetunion
GR	Griechenland	T	Thailand
GUS	Gemeinschaft Unabh. Staaten	TJ	Tadschikistan
H	Ungarn	TM	Turkmenistan
HR	Kroatien	TPE	Chinesische Taipei
I	Italien	TR	Türkei
IND	Indien	UA	Ukraine
IR	Iran	USA	Vereinigte Staaten von Amerika
IRL	Irland	VN	Vietnam
IS	Island	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 Karin Kühnel Karsten Roeseler	(Platz 105) (Silber, Platz 24) (Gold, Platz 15) (Silber, Platz 48)	Chiemgau-Gymnasium, Waging Kepler-Gymnasium, Chemnitz Werner-Heisenberg-Gym., Leipzig Kreisgymnasium Bargteheide
1995	Thomas Bark Moritz Bergmann Thoralf Krahl Ulf Peters	(Gold, Platz 18) (Silber, Platz 46) (Silber, Platz 38) (Silber, Platz 49)	Hans-Thoma-Gymnasium, Lörrach Gymnasium Christianeum, Hamburg Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
1996	Christoph Germann Erich Goll Alexej Michailowskij Jörg Wagler	(Gold, Platz 17) (Bronze, Platz 65) (Gold, Platz 21) (Silber, Platz 38)	Karls gymnasium, Stuttgart Albert-Einstein-Gym., Böblingen Kepler-Gymnasium, Freiburg Landkreisgymnasium Annaberg-Buchholz
1997	Christoph Jacob Alexej Michailowskij Felix Plamper Dmitrij Rappoport	(Bronze, Platz 90) (Gold, Platz 4) (Gold, Platz 11) (Gold, Platz 18)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel Kepler-Gymnasium, Freiburg Kepler-Gymnasium, Weiden Schelztor-Gymnasium, Esslingen
1998	Torsten Brand Lutz Dittrich Mark Sevecka Hans Jakob Wörner	(Gold, Platz 16) (Bronze, Platz 64) (Gold, Platz 20) (Bronze, Platz 66)	Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig C.-F.-Gauß-Gymnasium, Frankfurt/Oder Hans-Leinberger-Gymnasium, Landshut Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg
1999	Katharina Cziupka Michael Müller Hans Jakob Wörner Matthias Zimmer	(Bronze, Platz 96) (Silber, Platz 60) (Gold, Platz 10) (Silber, Platz 53)	Gymnasium Athenäum, Stade Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg Gymnasium St. Michael, Schwäbisch Hall

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
2004	Michael Hell (Golf, Rang 13)	Leibniz-Gymnasium, Altdorf
	Martin Brehm (Gold, Rang 29)	Goetheschule Ilmenau
	Lukas Reck (Silber, Rang 41)	Karls-Gymnasium, Stuttgart
	Frank Biedermann (Silber, Rang 62)	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle

