



**42. Internationale
ChemieOlympiade
Tokio 2010**

**Aufgaben und Lösungen
des Auswahlverfahrens
und
der ChemieOlympiade**

Band 16

Vorwort

Die ChemieOlympiade ist ein jährlich stattfindender Schülerwettbewerb, der sich an Schülerinnen und Schüler der gymnasialen Oberstufe richtet.

In diesem Buch sind alle Klausuren des Auswahlverfahrens und der ChemieOlympiade 2010 in Japan zusammengestellt. Es soll vor allem zukünftigen Teilnehmern dazu dienen, sich vorzubereiten und sich mit den Anforderungen vertraut zu machen. Deshalb sind die Lösungen auch sehr ausführlich dargestellt, ausführlicher als sie in den Klausuren von den Schülern gefordert werden.

Der Anhang enthält die Ergebnisse der deutschen Mannschaft in Tokio und einen kurzen Abriss früherer Ergebnisse.

Wolfgang Hampe

Weitere Informationen über die ChemieOlympiade erhalten Sie über die folgenden Kontaktadressen:

IPN, Universität Kiel, PD Dr. Sabine Nick	Tel: 0431-880-3116
Olshausenstraße 62	Fax: 0431-880-5468
24098 Kiel	E-Mail: nick@ipn.uni-kiel.de

IPN, Universität Kiel, z.H. Monika Barfknecht	Tel: 0431-880-3168
Olshausenstraße 62	Fax: 0431-880-5468
24098 Kiel	E-Mail: barfknecht@ipn.uni-kiel.de

Wolfgang Hampe	Tel: 0431-79433
Habichtweg 11	E-Mail: Hampe@t-online.de
24222 Schwentimental OT Klausdorf	

Internet : www.icho.de
www.fcho.de

Förderverein ChemieOlympiade e.V. (FChO)

Markus Schwind	Tel: 06131-8371811
Breidenbacherstraße 4	
55116 Mainz	E-Mail: schwind@fcho.de

Inhaltsverzeichnis

Teil 1: Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde	Seite	6
Zweite Runde	Seite	12
Dritte Runde, Klausur 1.....	Seite	23
Dritte Runde, Klausur 2.....	Seite	36
Vierte Runde (Theorie).....	Seite	47
Vierte Runde (Praxis).....	Seite	61

Teil 2: Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde	Seite	66
Zweite Runde	Seite	71
Dritte Runde, Klausur 1.....	Seite	81
Dritte Runde, Klausur 2.....	Seite	88
Vierte Runde (Theorie).....	Seite	96

Teil 3: Die ChemieOlympiade

Theoretische Klausur	Seite	107
Praktische Klausur.....	Seite	127
Lösungen	Seite	136

Teil 4: Anhang

Die deutsche Mannschaft in Japan	Seite	143
--	-------	-----

ChemieOlympiade 2010

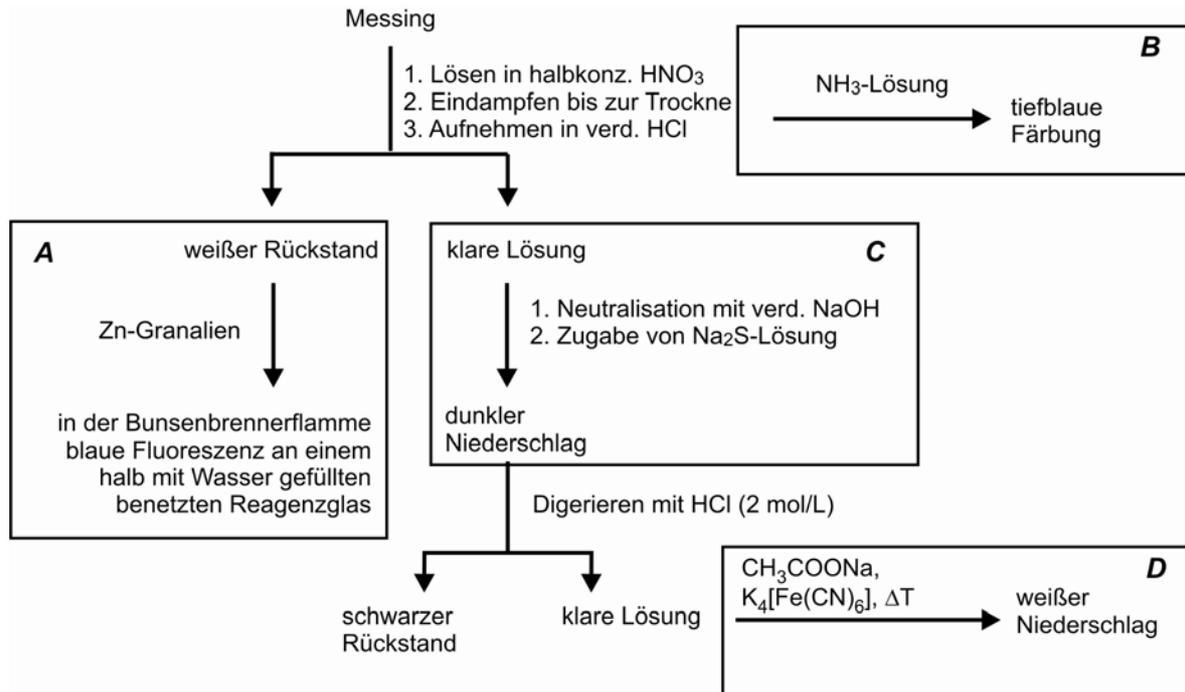
Teil 1

Die Aufgaben der vier Auswahlrunden

Erste Runde

Es ist nicht alles Gold was glänzt!

Die qualitative Untersuchung eines Stücks Messing nach dem unteren Schema liefert Zink, Zinn und Kupfer als Bestandteile.



Für das Auftreten der unter **A** beschriebenen Fluoreszenzerscheinung existieren verschiedene Theorien und es wurden weitere Experimente in wässriger Lösung durchgeführt:

Edukte	Sn(II)-chlorid, verd. HCl	Sn(II)-sulfat, verd. H ₂ SO ₄	Sn(IV)-chlorid, verd. HCl	Sn(II)-sulfat, verd. H ₂ SO ₄ , Zn	Sn(II)-chlorid, verd. HCl, Zn
Fluoreszenz beobachtbar	ja	nein	ja	nein	ja

- Kasten **A**: Woraus besteht der weiße Rückstand? Welche Substanz/en ist/sind für die blaue Fluoreszenz verantwortlich? Aus welchem Grund werden beim Nachweis **A** die Zink-Granalien zugesetzt?
- Kasten **B**: Was verursacht die tiefblaue Färbung? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung!
- Kasten **C**: Woraus besteht der dunkel gefärbte Niederschlag?

Aufgaben Runde 1

- d) Kasten **D**: Woraus besteht der weiße Niederschlag? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung!

Für eine quantitative Untersuchung wird eine Probe von 3,954 g Messing genau eingewogen, gelöst und in einen 500-mL-Messkolben überführt. Nach Auffüllen bis zur Eichmarke werden Proben von 50 mL analysiert. Kupfer wird elektrolytisch abgeschieden, Zink wird mit einer Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ als Zinkammoniumphosphat gefällt.

Ergebnisse:

gefunden Cu /mg	294,3	295,8
gefunden $\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ /mg	263,9	265,6

- e) Ermitteln Sie die Zusammensetzung des Messings in prozentualen Massenanteilen.
- f) Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung, die zur Bildung von Zinkammoniumphosphat führt. Was entsteht, wenn dieses Fällungsprodukt im Ofen geglüht werden würde? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung!

Bei der Fällung von Zinkammoniumphosphat muss sehr genau auf den pH-Wert geachtet werden. Der optimale pH-Wert zur Fällung wird beispielsweise mit Methylrot (Umschlag nach gelb!) eingestellt.

- g) Geben Sie den pH-Umschlagsbereich von Methylrot an! Nennen Sie störende Nebenreaktionen, die bei pH-Werten von deutlich unter und über dem optimalen pH auftreten und das Analysenergebnis verfälschen könnten.

In eine Kaliumhydroxid-Lösung ($w = 10 \%$) wird Zinkpulver gegeben und eine 1-Cent-Münze hinein getaucht. Nach kurzem Erhitzen zum Sieden überzieht sich die Münze mit einem silbrigen Metallspiegel. Sie wird mit Wasser abgespült und in die Bunsenbrennerflamme gehalten. Nach kurzer Zeit ist die Münze „vergolde“. Das gleiche Experiment lässt sich auch mit einer Lösung von Zink(II)-chlorid ($w = 10 \%$) in Gegenwart von Zink-Granalien durchführen. Es funktioniert auch mit einem Kupferblech und ebenso, wenn das Kupfer keinen direkten Kontakt zum metallischen Zink hat. Wollte man diese ungewöhnliche Reaktion mit Hilfe der Nernstschen Gleichung erklären, müsste man von einer geringen Kupfer(II)-Konzentration in den Lösungen beider Experimente ausgehen.

Aufgaben Runde 1

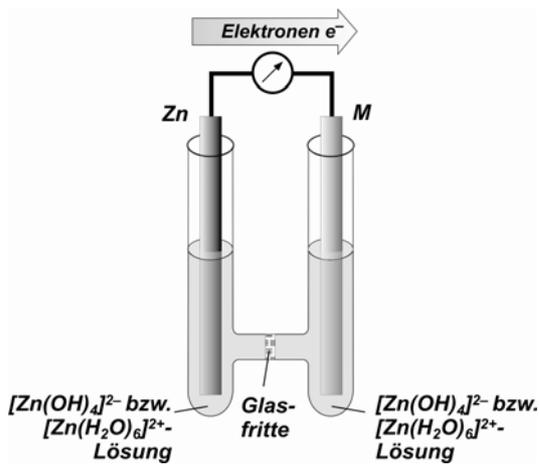
h) Berechnen Sie die Grenzkonzentrationen an Kupfer(II)-Ionen, ab welcher die Reaktion theoretisch ablaufen sollte:

- für die Reaktion in Kaliumhydroxid-Lösung (pH = 14)
- für die Reaktion in Zinkchlorid-Lösung (pH ≤ 7)

Wie viele Cu^{2+} -Ionen würden sich dann jeweils in 1 Liter Lösung befinden? Halten Sie es im Hinblick auf Ihr Ergebnis für möglich, dass Kupfer das Reduktionsmittel darstellt? Geben Sie eine kurze Begründung!

Gegeben sind: $E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,763 \text{ V}$; $E^0(\text{Zn}/[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}) = -1,285 \text{ V}$, bei pH = 14; $E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,340 \text{ V}$.

(Hinweis: Eine mögliche Temperaturabhängigkeit der angegebenen Standardpotenziale E^0 soll nicht berücksichtigt werden, für pH = 7 sind die gegebenen Potenzialwerte für Zn/Zn^{2+} einzusetzen, für die Dichte der ZnCl_2 -Lösung wird näherungsweise $d = 1 \text{ kg/L}$ angenommen)



Die Kombination von Halbzellen nach dem dargestellten Aufbau ergibt elektrochemische Zellen mit den folgenden Potenzialen:

Elektrode	Elektrode M	Elektrolyt 1* Potenzial E /V	Elektrolyt 2* Potenzial E /V
Zn	Zn	0	0
Zn	Cu	1,1	0,7
Zn	Ag	1,6	1,0
Zn	Fe	0,75	0,8
Zn	Cd	0,3	0,2

* Elektrolyt 1: Lösung von $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ (1 mol/L),
Elektrolyt 2: Lösung von ZnCl_2 (1 mol/L, leicht sauer)

- i) Formulieren Sie exemplarisch für das galvanische System Zn/Ag in alkalischer Lösung die beiden Halbzellenreaktionen. Was wird reduziert, was wird oxidiert?
- j) Was könnte die treibende Kraft für den Redoxvorgang sein?
- k) Aus welchem Grund lässt sich bei der Kombination Zn/Cd nahezu keine Spannung messen?

Aufgaben Runde 1

Neben metallischen Legierungen, die auf Grund der unbegrenzten Mischbarkeit vieler Metalle oftmals beliebig zusammengesetzt sind, existieren intermetallische Systeme mit definierten Stöchiometrien. Ein bekanntes Beispiel für derartige Systeme sind „Hume-Rothery-Phasen“. Es handelt sich um binäre Systeme eines Metalls der Gruppen 12 (IIb), 13 (IIIa) oder 14 (IVa) und eines Metalls der Gruppen 3 - 11 (Ib, IIIb - VIIIb).

Hierbei werden Systeme (Phasen) bestimmter Zusammensetzungen bevorzugt gebildet, wobei das Verhältnis der Summe der Valenzelektronen zu der Summe der Atome bestimmte Zahlenwerte annimmt. Systeme gleicher Zusammensetzungsverhältnisse bilden auch gleiche Strukturen im Festkörper aus. Zum Beispiel existiert im Bronze-System eine β -Phase in einer kubisch-raumzentrierten Struktur mit der Zusammensetzung Cu_5Sn . Das oben genannte Verhältnis der Summe von Valenzelektronen zu der Summe der Atome beträgt in diesem Fall $(5 \cdot 1 + 1 \cdot 4) : (5 + 1) = 3 : 2$.

- l) Beschreiben Sie, nach welchen Kriterien die Hume-Rothery-Phasen in die drei wichtigsten β -, γ - und ε -Phasen eingeteilt sind. Geben Sie für jede Phase ein Beispiel aus dem Kupfer-Zink-System an und bestimmen Sie das Verhältnis der Summen der Valenzelektronen zu den Summen der Atome. Nennen Sie den entsprechenden Strukturtyp!

Ein metallurgisches Labor soll die Eigenschaften einer Messing-Probe (Cu / Zn) mit einem Massenanteil von 24,45% Kupfer mit einer Bronze-Probe (Cu / Sn) gleichen Strukturtyps vergleichen.

- m) Welcher Hume-Rothery-Phase und welchem Strukturtyp gehört die oben genannte Messing-Probe an? Geben sie das Verhältnis von Valenzelektronen zu Atomen an.
- n) Welchen prozentualen Massenanteil an Kupfer muss eine Bronze-Probe gleicher Struktur und Phase aufweisen? Geben sie das Verhältnis von Valenzelektronen zu Atomen an. (Sollten Sie Aufgabe m) nicht gelöst haben, so gehen Sie von einer γ -Phase Cu_5Zn_8 der Messing-Probe aus).

Die Metalle Kupfer und Zink als Hauptbestandteile von Messing werden, wie beispielsweise Magnesium in der Grignard-Reaktion, häufig auch in spezifischen organischen Reaktionen eingesetzt. Jedes Metall hat dabei seine spezifischen Reaktionsmöglichkeiten. Wirksam sind beispielsweise kupferorganische Verbindungen, die neue C-C-Verknüpfungen bilden.

Aufgaben Runde 1

Ausgangspunkt für viele derartige Reaktionen ist Lithiumdimethylcuprat: $\text{Li}[\text{Cu}(\text{CH}_3)_2]$. Dies entsteht in Ether aus Methyllithium und Kupfer(I)-iodid, wobei sich zuerst Methylkupfer als unlösliches Polymer bildet, das dann mit weiterem Methyllithium zum Lithiumdimethylcuprat reagiert.

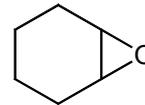
- o) Formulieren Sie die entsprechende Reaktionssequenz zur Bildung von Lithiumdimethylcuprat aus Methyllithium und Kupfer(I)-iodid.

Lithiumdimethylcuprat reagiert in einer Substitutionsreaktion in guter Ausbeute mit Alkyl- oder Arylhalogeniden. So entsteht z.B. bei der Reaktion von Brombutan mit Lithiumdimethylcuprat Pentan.

- p) Formulieren Sie das Reaktionsschema von Iodbenzol mit Lithiumdimethylcuprat. Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen und den Namen des Reaktionsproduktes an.

Neben dieser allgemein nutzbaren Reaktion gibt es weitere interessante Reaktionen mit Lithiumdimethylcuprat. So reagiert das Cuprat mit Verbindung 1 in einer stereoselektiven Reaktion unter Zugabe von Wasser zu zwei stereoisomeren Alkoholen.

Verbindung 1



ein Oxiran

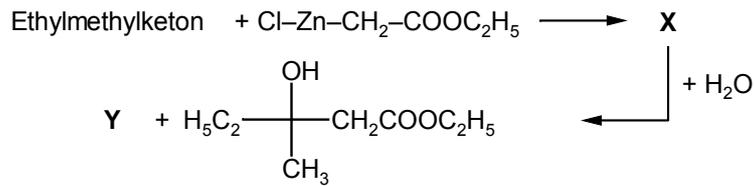
- q) Formulieren Sie das Reaktionsschema der Umsetzung von Verbindung 1 mit Lithiumdimethylcuprat und Wasser zu diesen Alkoholen. Geben Sie die (vollständigen) Namen der Alkohole an.

Noch häufiger genutzt und schon sehr lange bekannt sind zinkorganische Verbindungen. Diese Verbindungen mit dem Element Zink werden zur Synthese von Alkoholen – genauer, zur Synthese von β -Hydroxyestern eingesetzt. Über diesen Weg erhält man β -Hydroxysäuren und in weiteren Reaktionen neue ungesättigte und gesättigte Carbonsäuren.

Versetzt man metallisches Zink mit Chloressigsäureethylester entsteht ein organisches Zinkchlorid ($\text{Cl-Zn-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$), das meist nicht isoliert, sondern weiter eingesetzt wird.

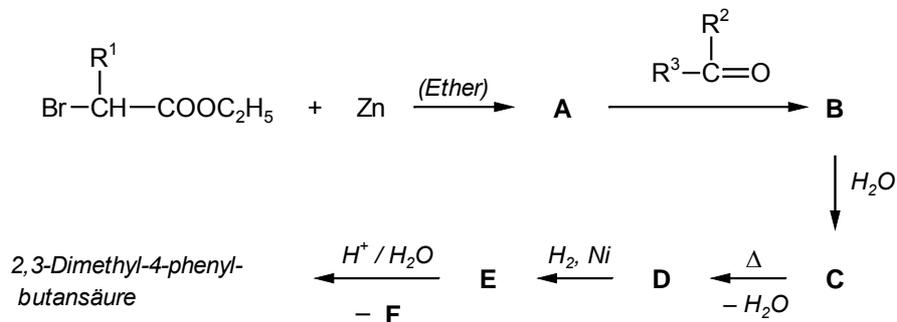
Reagiert diese zinkorganische Verbindung zunächst mit Ethylmethylketon und dann mit Wasser ergibt sich folgende Reaktionssequenz:

Aufgaben Runde 1



r) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindung **X** und Verbindung **Y** an.

Nachfolgend wird ein Ablauf für die Synthese von 2,3-Dimethyl-4-phenylbutansäure vorgestellt. Ausgangspunkt ist die Reaktion einer zinkorganischen Verbindung mit einem Keton.



s) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** bis **F** an. Definieren Sie hierbei auch die Reste R^1 bis R^3 . Stereoisomere müssen nicht berücksichtigt werden.

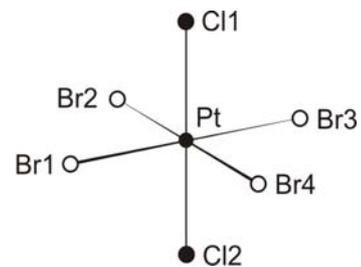
Zweite Runde

Aufgabe 2-1 Halogenoplatinate

Die einheitlich substituierten Halogenverbindungen fast aller Übergangsmetalle sind schon lange bekannt. In der letzten Zeit gelang die Synthese einer Vielzahl gemischter Halogenokomplexe, die mehrere unterschiedliche Halogenoliganden enthalten.

- a) Geben Sie alle Komplexanionen im System der Chloro-Bromo-Platinate(IV), $[PtCl_nBr_{6-n}]^{2-}$ ($n = 0$ bis 6) an. Benutzen Sie zur Kennzeichnung der Stereoisomere die Bezeichnungen *cis*, *trans*, *fac* und *mer* (Beispiel: *trans*- $[PtCl_xBr_y]^{2-}$).

Für detaillierte spektroskopische Betrachtungen ist es erforderlich, die Symmetrie eines Moleküls genau zu beschreiben.



- b) Nennen Sie die Punkt-Symmetrie-Gruppe des abgebildeten Chloro-Bromo-Platinates(IV). Verwenden Sie das entsprechende Schoenflies-Symbol.
- c) Welche Symmetrieelemente geben die einzelnen Zeichen an, aus denen das Schoenflies-Symbol zusammengesetzt ist? Geben Sie dabei an, welche Atome in den entsprechenden Symmetrieelementen enthalten sind (Beispiel: n -zählige Drehachse entlang der X-Y-Z-Bindung oder Ebene durch die Atome X, Y, Z, ...) und geben Sie zusätzlich die räumliche Lage aller Symmetrieelemente zueinander an.
Fertigen Sie zur Verdeutlichung eine Skizze an.

Die Darstellung der gemischten Chloro-Bromo-Platinate(IV) geschieht unter anderem durch substitutiven Ligandenaustausch. Man geht von den hexahalogenierten Komplexverbindungen $[PtCl_6]^{2-}$ und $[PtBr_6]^{2-}$ aus und setzt Sie mit Br^- bzw. Cl^- -Ionen um. Die Art der Gegenionen, des Lösungsmittels oder die Temperatur soll vernachlässigt werden. Auch mögliche Nebenreaktionen sollen nicht

Aufgaben Runde 2

berücksichtigt werden. Gehen Sie lediglich von einem vollständigen Umsatz der Br^- - oder Cl^- -Ionen aus.

Die folgende Umsetzung führt selektiv zu einem Hauptprodukt:



d) *Wie lautet das Reaktionsprodukt \mathbf{X} und um welches Stereoisomer handelt (cis, trans, fac oder mer) es sich? Begründen Sie ihre Antwort.*

Dagegen führen Umsetzungen von $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ mit Br^- in Abhängigkeit der Menge Br^- zu Gemischen von verschiedenen zusammengesetzten Verbindungen $[\text{PtCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$ ($n = 0$ bis 6).

e) *Welche Stereoisomere (cis, trans, fac oder mer) erwarten Sie neben $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ und $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ hauptsächlich in den Produktgemischen? Begründen Sie ihre Antwort.*

Ein Gemisch der beiden Komplexsalze $(\text{TBA})_2[\text{PtCl}_5\text{Br}]$ und $(\text{TBA})_2[\text{PtCl}_3\text{Br}_3]$ soll auf ihr Konzentrationsverhältnis untersucht werden. Da Stereoisomere die gleiche Zusammensetzung haben, wurde auf deren Bezeichnung verzichtet. Die Abkürzung TBA steht für das Tetra-*n*-butylammonium-Kation ($n\text{-Bu}_4\text{N}^+$).

Die Elementaranalyse des Gemisches liefert einen Massenanteil an Brom von 11,2 %.

f) *In welchem Konzentrationsverhältnis liegen die beiden Komplexsalze in dem Gemisch vor?*

Die Umsetzung von $(\text{TBA})_2[\text{PtCl}_6]$ mit BrF_3 bei tiefen Temperaturen liefert sehr selektiv ein Gemisch, das neben einer geringen Menge nicht umgesetztem $(\text{TBA})_2[\text{PtCl}_6]$ die Komplexverbindungen $(\text{TBA})_2[\text{PtFCl}_5]$, *cis*- $(\text{TBA})_2[\text{PtF}_2\text{Cl}_4]$ und *fac*- $(\text{TBA})_2[\text{PtF}_3\text{Cl}_3]$ enthält.

g) *Warum werden die genannten Verbindungen bevorzugt gebildet und warum entstehen Verbindungen mit symmetrisch substituierten F-Pt-F-Achsen nur in Spuren? Begründen sie ihre Antwort.*

Das ^{195}Pt -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches liefert folgende (Multipllett-) Signale mit Angabe der chemischen Verschiebungen und teilweiser Angabe der relativen Intensitäten (Hinweis: Es sind keine Kopplungen zu den Chloridliganden vorhanden.):

Aufgaben Runde 2

Multipllett	chemische Verschiebung / ppm	relative Intensitäten
(TBA) ₂ [PtCl ₆]	4749,93	0,242
(TBA) ₂ [PtFCl ₅]	5831,01	0,242
	5845,89	
<i>cis</i> -(TBA) ₂ [PtF ₂ Cl ₄]	6887,18	
	6902,11	0,606
	6917,04	
<i>fac</i> -(TBA) ₂ [PtF ₃ Cl ₃]	7899,64	
	7914,68	1
	7929,72	
	7944,75	

- h) Erklären Sie qualitativ die Veränderungen der chemische Verschiebung der vier Signale.
- i) Erklären Sie die Multiplizität der Signale und geben Sie die relativen Signalintensitäten innerhalb eines jeden Multipletts in ganzen Zahlen an.

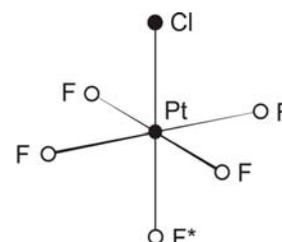
An Stelle von Elementaranalysen lassen sich nach entsprechender Kalibrierung des Spektrometers auch NMR-Spektren zur Bestimmung von Produktverhältnissen in Reaktionsgemischen heranziehen.

- j) Bestimmen Sie die relativen Intensitäten der kompletten Multipllett-Signale zueinander.
- Ermitteln Sie anschließend aus den ¹⁹⁵Pt-NMR-spektroskopischen Daten das Konzentrationsverhältnis der Verbindungen.

Die wesentliche Aufgabe der NMR-Spektroskopie ist jedoch die Aufklärung der Konfiguration von Verbindungen. Sind in einer Komplexverbindung mehrere magnetisch **nicht** äquivalente Fluoro-Liganden vorhanden, sind die ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektren etwas komplizierter aufgebaut.

Ein Chemiker benötigt für weitere Untersuchungen die Komplexverbindung [PtF₅Cl]²⁻:

Dazu trennt er ein Produktgemisch chromatographisch auf und untersucht die Fraktionen mit Hilfe der



Aufgaben Runde 2

^{195}Pt -NMR-Spektroskopie. Aus Spektren verwandter Verbindungen sind die zu erwartenden Kopplungskonstanten ungefähr bekannt ($^1\text{J}(\text{PtF})=1915\text{ Hz}$ und $^1\text{J}(\text{PtF}^*)=1360\text{ Hz}$). Eine chemische Verschiebung von 1 ppm entspricht bei der verwendeten Spektrometerfrequenz 85,63 Hz. Das Gegenion des Komplexanions soll bei dieser Betrachtung keine Rolle spielen.

- k) *Skizzieren Sie das zu erwartende ^{195}Pt -NMR-Spektrum. Erklären Sie das Multiplett-Signal und geben Sie die relativen Intensitäten an.*
- l) *Geben Sie mit Hilfe der angegebenen Kopplungskonstanten für jedes einzelne Signal die chemische Verschiebung in ppm an. Setzen Sie für den Signalschwerpunkt eine chemische Verschiebung von 10580 ppm fest.*

Durch einen "photochemischen Trick" gelingt die Herstellung eines Platinkomplexes, der durch gewöhnliche Substitutionsreaktionen bisher nicht zugänglich war. Die Bestrahlung einer Komplexverbindung **1** mit UV-Licht bei sehr tiefen Temperaturen führt zu einer neuen Komplexverbindung **2** und einem weiteren Produkt **3**. Die Verbindungen **1** und **2** sind Cäsiumsalze jeweils einkerniger fluorhaltiger zweifach negativ geladener Platinkomplex-Anionen.

Es wurden folgende fünf Befunde festgestellt:

1. Die Verbindung **1** liefert ein ^{195}Pt -NMR-Spektrum mit einem Triplet von Triplets.
2. Die Elementaranalyse von **1** liefert einen Massenanteil an Kohlenstoff von 3,84 %.
3. Das Produkt **2** lässt sich stereospezifisch mit einer äquimolaren Menge Chlor zu einer Verbindung **4** umsetzen. Das ^{195}Pt -NMR-Spektrum von **4** weist ein Quintett auf.
4. Die Bestrahlung von **1** wird in einer geschlossenen Ampulle durchgeführt. Nach der Reaktion herrscht in der Ampulle ein Überdruck, es hat eine Gasentwicklung stattgefunden.
5. Die Reaktion lässt sich infrarotspektroskopisch verfolgen. Eine Probe der Verbindung **1** ergab das Infrarotspektrum von Abb. 1 oben. Anschließend bestrahlt man die Probe eine ausreichende Zeit mit UV-Licht und nimmt wie-

Aufgaben Runde 2

derum ein Spektrum auf (Abb. 1 unten). Eine Trübung der Probe nach der Bestrahlung deutet auf Gaseinschlüsse hin.

(Hinweis: Die absoluten Wellenzahlen eines Infrarotspektrums unterliegen verschiedenen Einflüssen, wie z. B. der Messtemperatur, der Konzentration oder der Art des Einbettungsmaterials. Daher weichen Angaben aus der Literatur stets um einige Wellenzahlen von einander ab.)

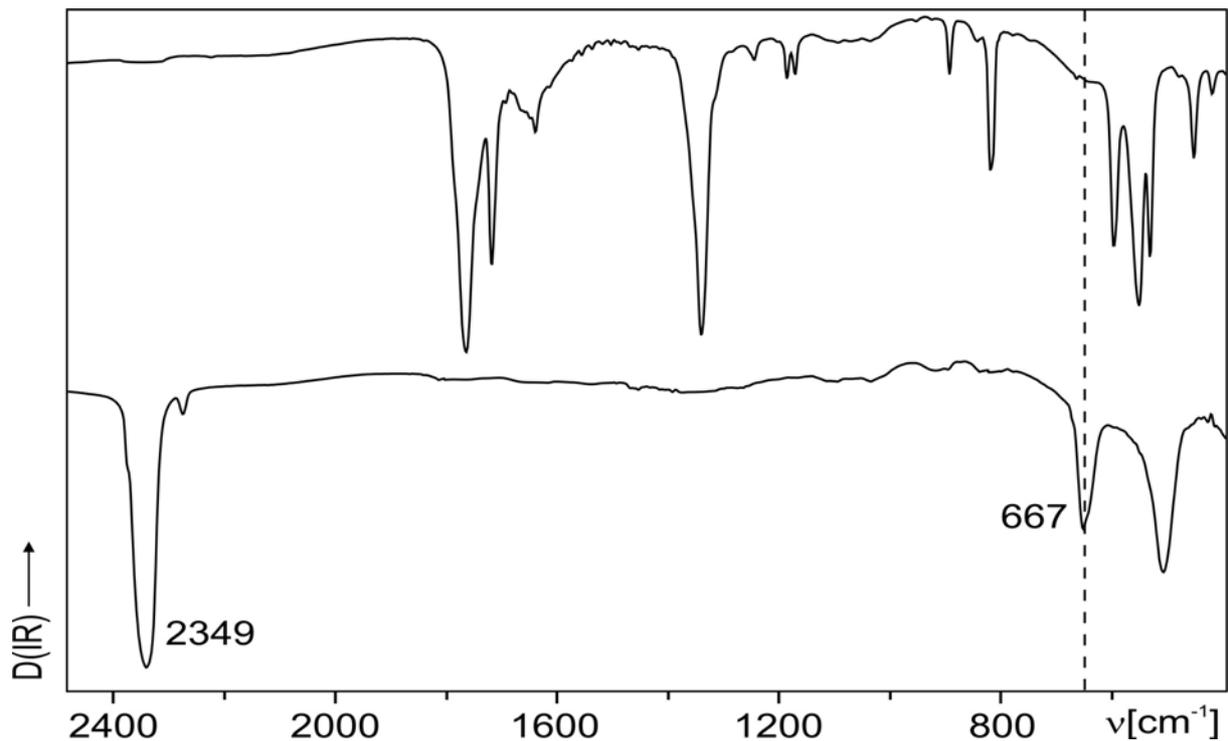


Abb. 1 Infrarotspektren vor (oben) und nach (unten) der Bestrahlung.

m) Um welche Verbindungen handelt es sich im Fall von **1**, **2** und **3**?

n) Begründen Sie Ihre Antwort und gehen Sie dabei auf alle fünf genannten Befunde ein.

Aufgabe 2-2 Reaktoren

Ein Chemischer Betrieb verdient sein Geld damit, dass er Verbindung **1** ($M_1 = 100 \text{ g/mol}$) mit Verbindung **2** ($M_2 = 75 \text{ g/mol}$) im äquimolaren Verhältnis zu Verbindung **3** ($M_3 = 175 \text{ g/mol}$) umsetzt. Vereinfachend sei angenommen, dass

Aufgaben Runde 2

sich dabei das Volumen nicht ändert und alle Stoffe eine Dichte von 1 kg/L haben.

Der Betrieb hat einen zylindrischen Kessel mit 9 m³ Rauminhalt, der für die Reaktion zu $\frac{2}{3}$ gefüllt werden kann. Bei dieser Füllung sei das Verhältnis von Füllhöhe zu Reaktordurchmesser gleich 1. Zur Wärmezufuhr und -abfuhr ist ein Außenmantel angebracht, wobei vereinfachend angenommen wird, dass keine Wärme über den Reaktorboden oder den Deckel abgeführt wird, die Wärmeübertragung erfolgt nur an den mit der Flüssigkeit in Kontakt stehenden Seitenwänden.

- a) 1. Welche Massen der Verbindungen **1** und **2** füllt der Betrieb für eine Reaktion in den Kessel?
2. Welchen Stoffmengen entsprechen die Massen von **1** und **2**?
3. In welchen Stoffmengenkonzentrationen c_0 liegen die Verbindungen **1** und **2** vor (Runden Sie Ihr Ergebnis auf zwei Nachkommastellen.)?

Es handelt sich um eine Reaktion 2. Ordnung, bei der beide Edukte zu jeder Zeit im Verhältnis 1:1 vorliegen. Die zeitabhängige Konzentrationen, $c_1(t)$ und $c_2(t)$, der Edukte lauten:

$$c_1(t) = c_2(t) = \frac{c_0}{1 + k \cdot t \cdot c_0} \quad \text{mit } k = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

- b) Nach wie vielen Stunden wird im Reaktor ein Umsatz von 96 % erreicht (Geben Sie Ihr Ergebnis in vollen Stunden an.)?
- c) 1. Formulieren Sie das Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von Verbindung **3**. Mit welcher Rate $\frac{dc_3}{dt}$ (in mol/(h·L)) wird **3** zu dem Zeitpunkt gebildet, wenn der Umsatz 96 % erreicht hat? Runden Sie Ihr Ergebnis auf fünf Nachkommastellen.
2. Geben Sie die Produktionsrate $\frac{dm_3}{dt}$ des Reaktors für **3** zu diesem Zeitpunkt in der Einheit kg/h an. Runden Sie Ihr Ergebnis auf zwei Nachkommastellen.

Der Betrieb hat nun zwei Möglichkeiten, seinen Reaktor zu betreiben. Er kann den Reaktor zu $\frac{2}{3}$ befüllen, bis zur Reaktionstemperatur aufheizen, die Reaktion bis zu einem Umsatz von 96 % laufen lassen, abkühlen und schließlich das Re-

Aufgaben Runde 2

aktionsgemisch ablaufen lassen. Es wird angenommen, dass die „Rüstzeiten“ bei diesem „Batchbetrieb“ (absatzweise betriebener Reaktor) vor und nach der Reaktion jeweils 2 Stunden in Anspruch nehmen.

Alternativ könnte der Betrieb den Reaktor kontinuierlich betreiben und immer nur so viel Edukt nachführen und Reaktionsgemisch entnehmen, wie der Umsatzrate des Reaktors bei einem zu 96 % fortgeschrittenen Umsatz entspricht.

d) *Geben Sie für den Batchbetrieb die Produktrate von Verbindung 3 in Kilogramm pro Stunde an. Wie groß ist das Verhältnis der Produktrate im Batchbetrieb zu der im kontinuierlichen Betrieb?*

(Falls Sie die Aufgaben b) oder c) nicht beantwortet haben, nehmen Sie eine Reaktionszeit im Batchbetrieb von 5,5 Stunden und eine Produktionsrate von 30,6 kg/h an bei 96 % Umsatz an.)

Der Betrieb prüft zusätzlich, ob die Reaktion eventuell in einem Rohrreaktor gefahren werden kann. In diesen werden in das eine Ende die Edukte eingespeist und am anderen Ende das Produkt entnommen. Das Rohr sei zylindrisch mit einem Durchmesser von 10 cm. Die Strömung soll einem „Plugflow“ entsprechen, d.h. es kann angenommen werden, dass Volumenelemente, die in das Rohr eingespeist werden, als solche gleichmäßig durch das Rohr wandern. Der Betrieb möchte erreichen, dass der Rohrreaktor einen Umsatz von 96 % garantiert und die Produktivität derjenigen des absatzweise betriebenen Batchreaktors entspricht.

e) *Welche Länge muss der Rohrreaktor haben, damit Umsatz und Produktivitätsziele erreicht werden?*

(Falls Sie die Aufgaben d) und b) nicht beantwortet haben, nehmen Sie für den absatzweise betriebenen Reaktor eine Produktivität von 1000 kg/h bei einer Reaktionszeit von 5,5 Stunden an.)

Bei stark exothermen oder endothermen Reaktionen ist es nötig, einen großen Wärmetransport aus dem Reaktionsgemisch hinaus oder in das Reaktionsgemisch hinein zu garantieren. Der Wärmeübergang erfolgt dabei durch die Reaktorwand.

f) 1. *Berechnen Sie die Wärmedurchtrittsfläche für den Batchreaktor O_B .*
2. *Berechnen Sie die Wärmedurchtrittsfläche für den Rohrreaktor O_R .*

Aufgaben Runde 2

3. Welches Verhältnis haben die Wärmedurchtrittsflächen beider Reaktortypen, und welchen Reaktortyp würden Sie für Reaktionen mit starker Wärmeentwicklung bevorzugen?

(Sollten Sie Aufgabe e) nicht bearbeitet haben, gehen Sie von einer Rohrlänge von 1000 m aus.)

Das Kühlsystem des kesselförmigen Reaktors ist so konzipiert, dass das den Kühlmantel durchströmende Wasser die Temperatur des Reaktorinhaltes konstant bei 90 °C hält. Das Kühlwasser tritt mit 25 °C in den Kühlmantel ein und verlässt ihn wieder mit 60 °C.

Der Reaktor soll kontinuierlich bei einem zu 96 % fortgeschrittenen Umsatz mit der konstanten Produktrate, die in Aufgabe c) berechnet wurde, produzieren. Entsprechend der Produktrate wird dem Reaktor kontinuierlich ein Reaktionsgemisch, das zu 96 % aus Produkt **3** neben nicht umgesetzten Edukten **1** und **2** besteht, mit einer Temperatur von 90 °C entnommen.

Bei der Zufuhr der Verbindungen **1** und **2** werden zusätzlich die mit dem Reaktionsgemisch entnommenen Massen an **1** und **2** ersetzt. Aufgrund des großen Kesselvolumens wird vereinfachend angenommen, dass sich die Konzentrationen aller Verbindungen und die Produktionsrate nicht ändern.

Die Temperatur der zugeführten Edukte **1** und **2** beträgt 20 °C.

Die Reaktion von **1** und **2** zu **3** ist exotherm mit einer molaren Reaktionsenthalpie $\Delta H_R = -150 \text{ kJ/mol}$ bei 90°C.

Die Verbindung **1** ist bei 20 °C ein Feststoff, Verbindung **2** ist eine Flüssigkeit. Die spezifischen Wärmekapazitäten der Verbindung 1 und 2 sowie von Wasser betragen

$$\begin{array}{ll} c_p(\mathbf{1}, \text{solid}) & = 1.6 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K}) & c_p(\mathbf{1}, \text{liquid}) & = 2.4 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K}) \\ c_p(\mathbf{2}, \text{liquid}) & = 2.5 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K}) & c_p(\text{water}) & = 4,18 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K}). \end{array}$$

Verbindung **1** hat eine Schmelztemperatur von 32,5 °C mit einer molaren Schmelzenthalpie von $\Delta H_s(\mathbf{1}) = 12,8 \text{ kJ/mol}$.

Nehmen Sie an, dass

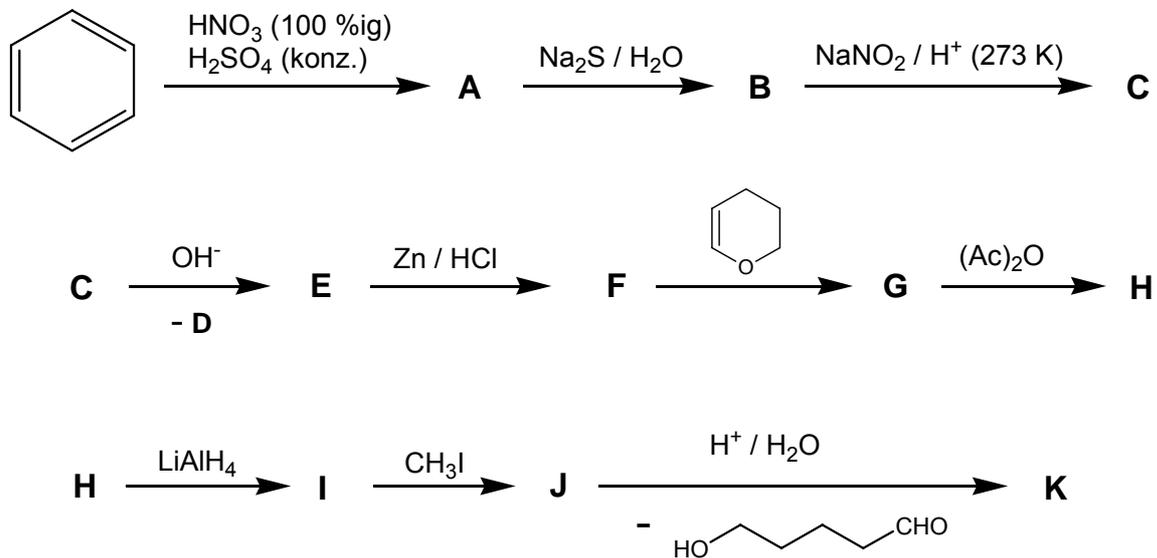
- die Dichten von Wasser und den Verbindungen **1**, **2** und **3** (je 1 kg/L) nicht von der Temperatur abhängen,
- es keine Mischungseffekte gibt,
- die thermodynamischen Eigenschaften der Verbindungen **1**, **2** und **3** unabhängig von einander sind,

Aufgaben Runde 2

- der Druck im Kessel zu jeder Zeit dem konstanten Umgebungsdruck entspricht.
- g) 1. Wie groß ist die Wärmemenge $Q_{R,r}$, die durch die exotherme Umsetzung pro Stunde frei wird?
2. Berechnen Sie die Wärmemenge $Q_{V,r}$, die der Reaktor pro Stunde nach der Zugabe der Verbindungen **1** und **2** aufbringen muss.
3. Berechnen Sie den Kühlwasserstrom pro Stunde (in der Einheit L/h), der durch den Kühlmantel fließt.
- (Sollten Sie Aufgabe c) nicht gelöst haben, gehen Sie jeweils von einer Produktrate von 30,6 kg/h aus.)

Aufgabe 2-3 Eine mehrstufige Synthese

In einer Synthese über zehn Stufen soll ausgehend von Benzol ein tertiäres Amin als Zielverbindung **K** hergestellt werden.



Hinweise:

1. Die Reaktionen werden so geführt, dass **A** als einzige Verbindung in C_{2v} -Symmetrie vorliegt.
2. **D** ist bei Standardbedingungen ein Gas.

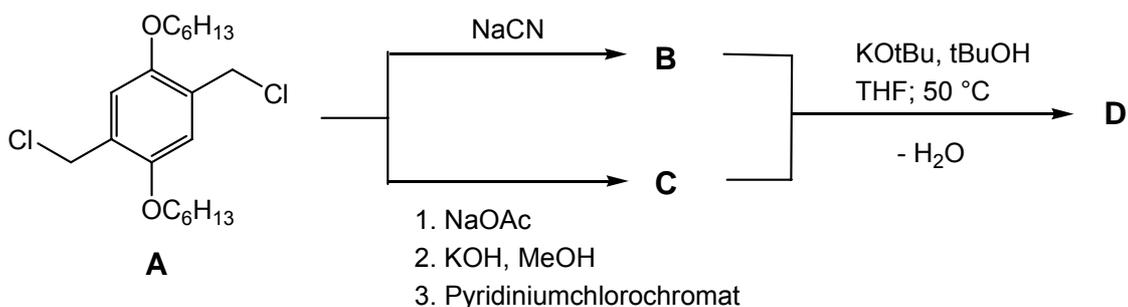
Aufgaben Runde 2

3. **G** reagiert in einer Hinsberg-Reaktion zu einem in Alkalilauge löslichen Sulfonamid.
- Ergänzen Sie das obige Reaktionsschema und geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** bis **K** an.
 - Warum ist bei der Reaktion von Benzol zu **A** der Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure erforderlich?
 - Zeichnen Sie die Resonanzstrukturen der σ -Komplexe (Carbenium-Ionen) von Nitrobenzol für einen elektrophilen Angriff eines Zweitsubstituenten in ortho-, meta- und para-Stellung.
 - Begründen Sie mit Hilfe der Resonanzstrukturen der σ -Komplexe und des M-Effektes (mesomerer Effekt) des Erstsubstituenten, warum **A** bei weiterer Substitution bevorzugt entsteht.
 - Warum ist es im Verlauf der Synthese erforderlich, **F** mit 3,4-Dihydro-2H-pyran (C_5H_8O) zu **G** umzusetzen?

Aufgabe 2-4 Leuchtende Polymere

Als Alternative zu den gängigen LC-Displays wird seit einigen Jahren an der Entwicklung organischer Leuchtdioden geforscht. Eine Substanzklasse, die für den Einbau in LEDs in Frage kommt, sind konjugierte Polymere, die aufgrund ihrer Eigenschaften als organische Halbleiter aufgefasst werden können. Legt man eine Spannung an sie an, so emittieren sie Licht. Sie könnten in leichten, dünnen und biegsamen Displays Verwendung finden.

Ein Beispiel für einen Syntheseweg ist die folgende Darstellung des roten Polymers **D**. Hierbei wird im ersten Schritt **A** zu gleichen Teilen jeweils zu **B** bzw. **C** umgesetzt.



Aufgaben Runde 2

- a) Vervollständigen Sie das Reaktionsschema und geben Sie die Strukturformeln von **B**, **C** und **D** an. Zeichnen Sie im Fall von Polymeren mindestens eine sich wiederholende Struktureinheit.
- b) Unter welchem Namen ist die Reaktion von **B** und **C** zu **D** bekannt?
- c) 1. Um welchen Polymerisationstyp handelt es sich bei der oben gezeigten Reaktion?
2. Wie ändert sich qualitativ die mittlere molare Masse M_n der Polymermoleküle als Funktion des Reaktionsfortschrittes? Dieser sei hier definiert als der Anteil der bereits geknüpften Bindungen relativ zur maximal möglichen Anzahl von Bindungen nach einer vollständigen Polymerisation.
- d) Warum ist es wichtig, dass **B** und **C** sehr gut gereinigt werden, bevor sie weiter zu **D** umgesetzt werden? Geben Sie mindestens zwei Gründe an.

Auswahlverfahren 3. Runde Klausur 1

Beginnen Sie erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

Zeit	5 Stunden;
Name	schreiben Sie ihn auf jeden Antwortbogen;
Nötige Berechnungen	schreiben Sie sie in die zugehörigen Kästen, ohne Rechnungen gibt es keine Punkte;
Atommassen	benutzen Sie nur das gegebene Periodensystem;
Konstanten	benutzen Sie nur die Werte aus der Formelsammlung;
Ergebnisse	nur in die zugehörigen Kästen auf den Antwortbögen, nichts anderes wird korrigiert;
Schmierpapier	benutzen Sie die freien Rückseiten, das dort Geschriebene wird allerdings nicht bewertet;
Aufgabenheft	Sie können es behalten.

Alle Gleichgewichtskonstanten (K_c , K_p , K_S , K_L , ...) sind dimensionslos angegeben. In den entsprechenden Rechentermen dafür tauchen dann auch nur Zahlenwerte auf. Diese erhält man, indem man bei Konzentrationen, z.B. c , durch c_0 (= 1 mol/L) bzw. bei Drücken p durch p_0 in der entsprechenden Einheit teilt.

Viel Erfolg

FORMELN und DATEN

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \Delta G = - \Delta E \cdot z \cdot F \quad \Delta G = - R \cdot T \cdot \ln K_{th}$$

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

$$\Delta U_{\text{Reaktion}} = \Delta H_{\text{Reaktion}} + W$$

$$\ln (K_{p1}/K_{p2}) = \frac{-\Delta H^0}{R} \cdot (T_1^{-1} - T_2^{-1})$$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{für ideale Gase und osmotischen Druck}$$

$$\text{Nernstsche Gleichung: } E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln (c_{\text{Ox}}/c_{\text{Red}})$$

Sonderformen:

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

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

Geschwindigkeitsgesetze	0. Ordnung	$c = c_0 - k \cdot t$
	1. Ordnung	$c = c_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$
	2. Ordnung	$c^{-1} = k_2 \cdot t + c_0^{-1}$

Arrhenius Gleichung: $k = A \cdot e^{-E_a/(R \cdot T)}$
 mit A Stoßfaktor
 E_a Aktivierungsenergie

Braggsche Gleichung: $n \cdot \lambda = 2a \cdot \sin \vartheta$

Lambert-Beersches Gesetz: $A = \varepsilon \cdot c \cdot d$
 mit ε Extinktionsfaktor
 d Länge der Küvette
 c Konzentration des farbigen Stoffes

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

$$K_H = \frac{c(A(aq))}{p(A(g))} \quad K_H : \text{Henrykonstante}$$

$R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	$F = 96485 \text{ Cmol}^{-1}$	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$p_0 = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	$1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} =$
$9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$	

(außerdem stand ein Periodensystem zur Verfügung)

Aufgaben 3-01 Multiple Choice

Alle Fragen sind so formuliert, als gäbe es nur eine richtige Antwort. Tatsächlich können aber auch mehrere Antworten richtig sein.

a) Geben Sie an, welche der angegebenen Oxidationszahlen richtig sind.

A) +4 für Co in K_3CoF_6	B) +7 für Mn in $KMnO_4$	C) +6 für V in VO^{2+}	D) +3 für Sb in $SbO(OH)$	E) +6 für Cr in $Cr_2O_7^{2-}$
--------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	-------------------------------------	--

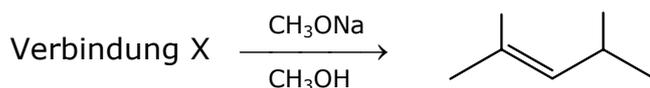
b) Geben Sie an, welche Reaktionen an der Kathode oder an der Anode bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Lithiumsulfat ablaufen.

A) $Li^+ + e^- \longrightarrow Li$	B) $2 H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow 2 H_2O + H_2$
C) $SO_4^{2-} \longrightarrow SO_2 + 2e^-$	D) $SO_4^{2-} \longrightarrow SO_3 + \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$
E) $2 OH^- \longrightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$	

c) Welche der folgenden Mischungen ist am besten als Pufferlösung geeignet?

- A)** Gleiche Volumina von Essigsäure (1 mol/L) und Natriumacetatlösung (0,5 mol/L)
- B)** Gleiche Volumina von Essigsäure (0,5 mol/L) und Natriumhydroxidlösung (0,5 mol/L)
- C)** Gleiche Volumina von Essigsäure (1 mol/L) und Natriumhydroxidlösung (0,5 mol/L)
- D)** Gleiche Volumina von Essigsäure (0,5 mol/L) und Natriumhydroxidlösung (1 mol/L)
- E)** Gleiche Volumina von Essigsäure (0,5 mol/L) und Natriumacetatlösung (1 mol/L)

d) Welche Verbindung X ergibt in einer E2-Reaktion nur das angegebene Produkt?



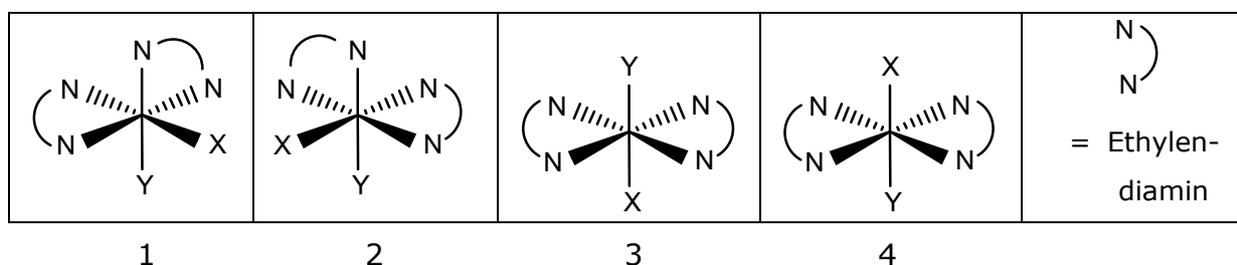
- A)** 2-Brom-2,4-dimethylpentan
- B)** 3-Brom-2,4-dimethylpentan
- C)** 2,3-Dibrom-2,4-dimethylpentan
- D)** 1-Brom-2,4-dimethylpentan

Aufgaben 3. Runde, Klausur 1

e) Im folgenden werden die durchschnittlichen kinetischen Energien (E) und die durchschnittlichen Geschwindigkeiten (v) der Moleküle H_2 und N_2 bei 300 K verglichen. Welche Aussage ist richtig?

- A)** $E(H_2) = E(N_2)$ und $v(H_2) = v(N_2)$
B) $E(H_2) = E(N_2)$ und $v(H_2) > v(N_2)$
C) $E(H_2) = E(N_2)$ und $v(H_2) < v(N_2)$
D) $E(H_2) < E(N_2)$ und $v(H_2) < v(N_2)$
E) $E(H_2) > E(N_2)$ und $v(H_2) > v(N_2)$

f) 1,2-Ethylendiamin ist ein zweizähniger, X und Y je ein einzähniger Ligand. Welche der folgenden oktaedrischen Komplexe sind Enantiomere?



- | | | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| A) 1 und 2 | B) 1 und 3 | C) 1 und 4 | D) 2 und 3 | E) 3 und 4 |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|

g) Welches der folgenden Spezies ist nicht elektrophil?

- | | | | | |
|-----------------|------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|
| A) H^+ | B) BH_3 | C) $^+NO_2$ | D) Fe^{3+} | E) $CH_2=CH_2$ |
|-----------------|------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|

h) Wenn eine Reaktion den Gleichgewichtszustand erreicht hat, dann

- A)** ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion gleich der der Rückreaktion.
B) ist die Konzentration der Produkte gleich der Konzentration der Edukte.
C) ändern sich die Konzentrationen der Produkte und der Edukte nicht.
D) findet keine Hinreaktion mehr statt.
E) finden gar keine Reaktionen mehr statt.

i) Die Elektronenkonfiguration des Metalls in MX_4^{2+} ist d^8 . Welche Struktur könnte man bei diesem Komplex erwarten (z.B. $X = NH_3$)?

- | | | | | |
|-----------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------------|
| A) oktaedrisch | B) quadratisch pyramidal | C) tetraedrisch | D) quadratisch planar | E) trigonal pyramidal |
|-----------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------------|

Aufgabe 3-02 Magnesiumhydroxid

Ein Student stellt bei 25°C eine gesättigte wässrige Lösung von Magnesiumhydroxid her. Diese Lösung zeigt einen pH-Wert von 10,5.

- Bestimmen Sie die Löslichkeit S von Magnesiumhydroxid in Wasser, angegeben in mol/L und in mg/L.
- Bestimmen Sie das Löslichkeitsprodukt K_L von Magnesiumhydroxid.
- Bestimmen Sie die Löslichkeit S^* (in mol/L) von Magnesiumhydroxid in Natronlauge ($c = 0,010$ mol/L) bei 25°C.

Eine Mischung aus 100 mL Salzsäure ($c = 0,100$ mol/L) und 10,0 g Magnesiumhydroxid werden bei 25°C bis zur Gleichgewichtseinstellung gerührt. Nehmen Sie an, dass das Volumen der Mischung auch 100 mL beträgt.

- Berechnen Sie den pH-Wert, nachdem das System das Gleichgewicht erreicht hat.

Aufgabe 3-03 Beton und Eisen

Viele Bauten werden aus Beton und Eisengeflecht, der sog. Armierung, hergestellt.

Beton wird aus einer Mischung von Zement, Wasser, Sand und kleinen Steinen produziert.

Zement besteht hauptsächlich aus Calciumsilikaten und Calciumaluminaten, die durch Erhitzen und Mahlen aus Lehm und Kalk hergestellt werden. In einem späteren Produktionsschritt wird eine kleine Menge Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, zugegeben, um die nachfolgende Aushärtung des Zementes zu verbessern. Durch die erhöhten Temperaturen im letzten Produktionsschritt kann es zur Bildung von unerwünschtem Hemihydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, kommen:



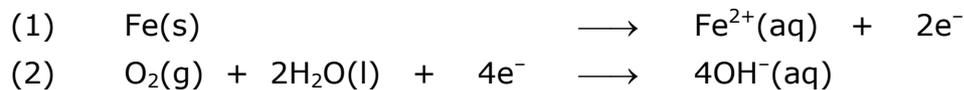
Thermodynamische Daten bei $p(\text{Standard}) = 1,00$ bar und bei 25 °C

Verbindung	$\Delta H_f^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	$S^\circ / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2021,0	194,0
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-1575,0	130,5
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241,8	188,6

Aufgaben 3. Runde, Klausur 1

- a) Berechnen Sie ΔH° für die Umwandlung von 1,00 kg $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s)$ zu $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(s)$.
- b) Berechnen Sie den Gleichgewichtsdruck des Wasserdampfs in einem geschlossenen Gefäß, das nur $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s)$, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(s)$ und $\text{H}_2\text{O}(g)$ bei 25 °C enthält.
- c) Berechnen Sie die Temperatur in °C, bei der der Gleichgewichtsdruck des Wasserdampfes im in b) beschriebenen System 0,500 bar beträgt. Nehmen Sie dabei an, dass ΔH° und ΔS° temperaturunabhängig sind.

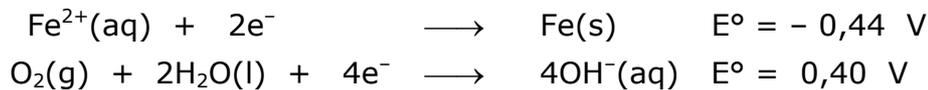
Durch Beschädigungen insbesondere bei Brücken kann es zum Rosten des Eisens im Beton kommen. Dabei laufen anfangs die folgenden Reaktionen ab:



Es wird eine elektrochemische Zelle aufgebaut, in der diese Elektrodenreaktionen ablaufen. Die Temperatur beträgt 25°C. Die Zelle wird durch das folgende Zelldiagramm dargestellt:



Standardelektrodenpotenziale (bei 25 °C):



- d) Berechnen Sie die EMK (Standardzellspannung), $\Delta E^\circ(\text{Zelle})$, bei 25 °C.
- e) Schreiben Sie die Gleichung der Gesamtreaktion auf, die während der Entladung der Zelle unter Standardbedingungen abläuft.
- f) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der obigen Gesamtreaktion bei 25°C.
- g) Die obige Gesamtreaktion soll 24 h bei Standardbedingungen mit einem konstanten Strom von 0,12 A ablaufen. Berechnen Sie die Masse an Fe, die nach 24 h in Fe^{2+} umgewandelt wurde. Es wird angenommen, dass Sauerstoff und Wasser im Überschuss vorhanden sind.
- h) Berechnen Sie ΔE für die Zelle bei 25 °C unter den folgenden Bedingungen: $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,015 \text{ mol/L}$, $\text{pH}_{\text{rechte Halbzelle}} = 9,00$, $p(\text{O}_2) = 0,700 \text{ bar}$.

Aufgabe 3-04 Analytik

In 5 Gefäßen (mit A bis E bezeichnet) befinden sich farblose wässrige Metallnitratlösungen (je ~ 0,1 mol/L). Dabei handelt es sich um Lösungen von Aluminium(III)-nitrat, Calcium(II)-nitrat, Blei(II)-nitrat, Silber(I)-nitrat und Zink(II)-nitrat.

Proben jeder Lösung wurden tropfenweise mit Salzsäure, Ammoniaklösung bzw. Natronlauge (je ~ 1 mol/L) versetzt. Die Ergebnisse können Sie der unten stehenden Tabelle entnehmen.

	A	B	C	D	E
HCl _(aq)		↓			↓
NH _{3(aq)}	↓↑	↓↑	↓		↓
NaOH _(aq)	↓↑	↓	↓↑	↓	↓↑

leeres Feld: keine Reaktion ↓: Niederschlag ↑: Niederschlag löst sich im Überschuss

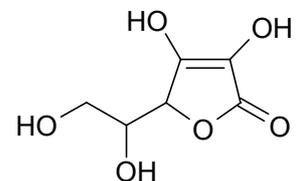
Ordnen Sie die Kationen den Buchstaben zu. Geben Sie für jedes identifizierte Kation die Gleichung für die beobachteten Reaktionen an.

Aufgabe 3-05 Ascorbinsäure I

Linus Pauling (1901-1994) war die erste Person, der zweimal der ungeteilte Nobelpreis verliehen wurde. Den ersten Preis erhielt er 1954 in Chemie für seine Forschungen über die Natur der chemischen Bindung und ihre Anwendung bei der Aufklärung der Struktur komplexer Substanzen. 1962 erhielt er den Friedensnobelpreis als besondere Auszeichnung für seinen Einsatz gegen Atomwaffentests. Später engagierte er sich sehr für die Forschung an Vitamin C, Ascorbinsäure.

Ascorbinsäure ist eine zweiprotonige Säure mit den pK_S-Werten pK_{S1} = 4,17 und pK_{S2} = 11,6.

Pauli untersuchte die Wirkung von täglich großen Dosen (10 bis 18 g) von Vitamin C zur Vorbeugung von Erkältungen und Krebserkrankungen. Es ist allerdings umstritten, ob die von ihm veröffentlichten Ergebnisse tatsächlich zutreffen.



Der tägliche Bedarf eines Erwachsenen beträgt ungefähr 60 mg. Der Rest wird am selben Tag im Urin ausgeschieden. Die durchschnittliche Urinmenge beträgt 1,5 L/Tag.

- a) Berechnen Sie den (durchschnittlichen) pH-Wert des Urins einer Person, die eine Tablette Vitamin C mit einem Gehalt von 1,00 g Ascorbinsäure zu sich genommen hat. Gehen Sie dabei davon aus, dass sich keine Puffer und keine anderen Säuren im Urin befinden. Begründen Sie, warum Sie nur pK_{S1} berücksichtigen müssen.

Realistischer ist es anzunehmen, dass Urin einen Phosphatpuffer mit einer Gesamtkonzentration aller Phosphatspezies von 0,160 mol/L enthält. Für den pH-Wert des Urins soll ein durchschnittlicher Wert von 6,60 angenommen werden.

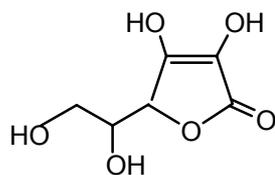
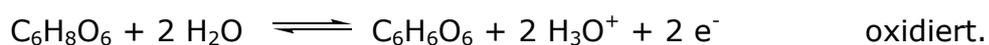
$$pK_S(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,15 \quad pK_S(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7,21 \quad pK_S(\text{HPO}_4^{2-}) = 12,36$$

- b) Berechnen Sie die Konzentrationen aller Phosphatspezies vor der Einnahme von Ascorbinsäure.
- c) Berechnen Sie den (durchschnittlichen) pH-Wert nach der Einnahme von 1,00 g Ascorbinsäure. Nehmen Sie dabei an, dass die gesamte ausgeschiedene Ascorbinsäure mit der Base des Puffers reagiert.
(Sollten Sie b) nicht gelöst haben, nehmen Sie $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0,123 \text{ mol/L}$ und $c(\text{HPO}_4^{2-}) = 0,0321 \text{ mol/L}$)

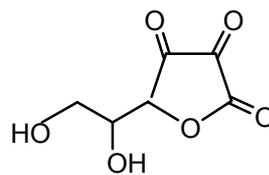
Aufgabe 3-06

Ascorbinsäure II

Ascorbinsäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) wird leicht zu Dehydroascorbinsäure entsprechend der folgenden Halbreaktion



Ascorbinsäure



Dehydroascorbinsäure

Für die Redox titration von Ascorbinsäure wird als typisches Oxidationsmittel Kaliumiodat in salzsaurer Lösung verwendet.

- a) Geben Sie die Reaktionsgleichung an.

Der Endpunkt der Reaktion wird dadurch erkannt, dass sich nach vollständiger Oxidation der Ascorbinsäure Iod bildet, das mit Stärke eine Blaufärbung ergibt.

- b) Geben Sie die Reaktionsgleichung für diese Iodbildung an.

Für die Titration werden etwa 0,14 g KIO_3 und 3 g KI in 200 mL Wasser gelöst, danach werden noch 20 mL Salzsäure ($c = 2 \text{ mol/L}$) zugegeben. 10,0 mL dieser Lösung werden mit Thiosulfatlösung ($c = 0,0100 \text{ mol/L}$) titriert, mittlerer Verbrauch mehrerer Versuche: 18,6 mL.

c) Berechnen Sie die Konzentration der Kaliumiodatlösung. Geben Sie dabei auch die Gleichungen aller bei der Titration ablaufenden Reaktionen an.

250 mL einer Lösung mit unbekanntem Ascorbinsäuregehalt liegen vor. Davon werden 25,0 mL in einen Erlenmeyerkolben gegeben und 25 mL Salzsäure ($c = 2 \text{ mol/L}$) und 10 Tropfen Stärkelösung zugefügt.

Bis zum Endpunkt werden bei mehreren Versuchen im Mittel $V = 15,4 \text{ mL}$ der Kaliumiodatlösung verbraucht (verwenden Sie hier $c(\text{IO}_3^-) = 3,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$).

d) Berechnen Sie die Masse (in g) der Ascorbinsäure in der Ausgangslösung.

Führt man die Reaktion in konzentrierterer Salzsäure ($c = 5 \text{ mol/L}$) aus, verläuft die Reaktion wie folgt:



e) Stimmen Sie diese Reaktionsgleichung ab.

V_1 und V_5 seien die Volumina von KIO_3 -Lösung, die man für die Titration von 25 mL Ascorbinsäurelösung in 1 bzw. 5 molarer Salzsäure benötigt.

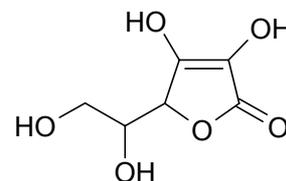
f) In welcher mathematischen Beziehung stehen V_1 und V_5 ?

Aufgabe 3-07

Strukturen I

Die Strukturen von Molekülverbindungen werden durch die räumliche Darstellung der Anordnung der Atome im Molekül beschrieben.

Die in Aufgabe 3-05 angegebene Formel von Ascorbinsäure gibt die räumliche Anordnung der Atome nicht eindeutig an.



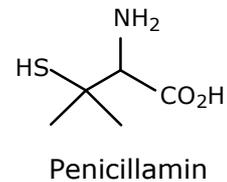
a) Geben Sie für diesen Fall den Grund für das Auftreten von Stereoisomeren kurz an.

Bestimmen Sie, wie viele Stereoisomere es gibt und in welchem Isomerieverhältnis (Enantiomere/Diastereomere) sie zueinander stehen.

(Die Isomere sollen nicht gezeichnet werden.)

Aufgaben 3. Runde, Klausur 1

Der Wirkstoff Penicillamin ist als (*R*)-Enantiomer ein Arzneistoff. Er wirkt z.B. als langfristiges Antirheumatikum, während das (*S*)-Enantiomer toxisch ist.

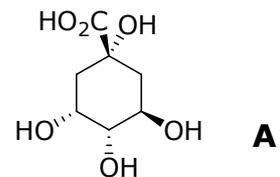


b) Zeichnen Sie die Strukturformel des (*S*)-Enantiomers.

Im Folgenden ist die Strukturformel der Chinasäure (**A**) abgebildet.

c) Markieren Sie alle stereogenen Zentren in **A**.

d) Ordnen Sie den stereogenen Zentren mit Hilfe der CIP-Nomenklatur eindeutig der *R*- oder *S*-Konfiguration zu. Geben Sie Besonderheiten an.

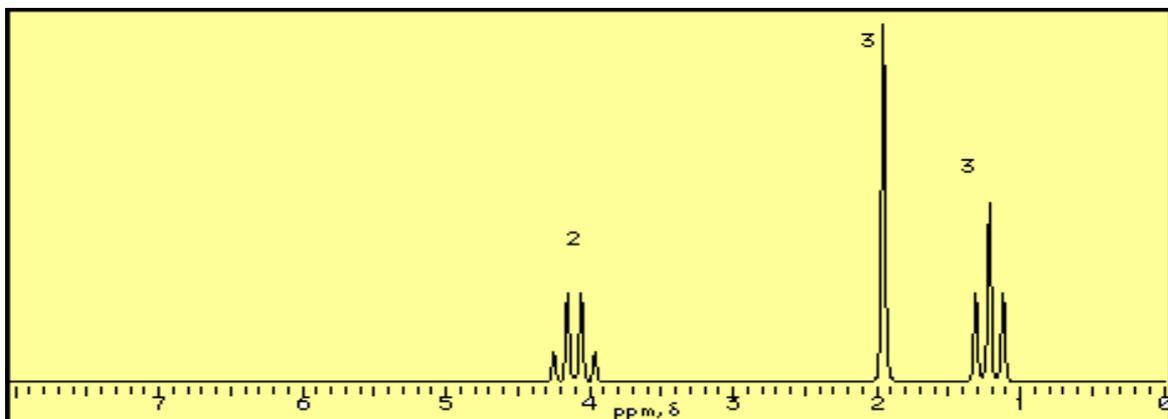


Eine wesentliche Aufgabe der NMR-Spektroskopie ist die Aufklärung der Konfiguration von Verbindungen.

Eine Verbindung hat die Summenformel $C_4H_8O_2$.

e) Zeichnen Sie die Strukturformeln von 3 Isomeren von $C_4H_8O_2$.

f) Schlagen Sie eine Strukturformel für die Verbindung $C_4H_8O_2$ mit Hilfe des unten gezeigten 1H -NMR-Spektrums vor und begründen Sie Ihre Angabe.



Aufgabe 3-08

Alkohole

Die Grignard-Verbindung Ethylmagnesiumbromid (C_2H_5MgBr) und Acetaldehyd (CH_3CHO) reagieren in Diethylether. Nach Hydrolyse entsteht 2-Butanol (auch Butan-2-ol: $C_2H_5CH(OH)CH_3$) und ein Magnesiumsalz.

a) Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus zur Bildung des Alkohols. Kennzeichnen Sie dazu die Partialladungen der reagierenden Atome und die stattfindenden Ladungsverschiebungen durch Elektronenflusspfeile.

- b) Welche Rolle spielt Diethylether bei Grignard-Reaktionen als Lösungsmittel?
- c) Formulieren Sie das Reaktionsschema der Reaktion von Acetaldehyd mit *sec*-Butylmagnesiumbromid (1-Methylpropylmagnesiumbromid) zum entsprechenden Alkohol. Geben Sie den IUPAC-Namen des Alkohols an.

Dargestellt wurde 2,3-Dimethyl-2-pentanol aus *sec*-Butylmagnesiumbromid (1-Methylpropylmagnesiumbromid) und einer Verbindung X.

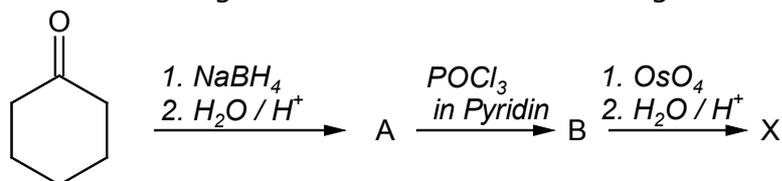
- d) Geben Sie die Strukturformel und den Namen der Verbindung X an.

Zum Testen des Blutalkohols in der Atemluft werden Teströhrchen eingesetzt, die Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$) und Schwefelsäure auf Kieselgel enthalten. Bei Anwesenheit von Ethanol nimmt das Röhrchen eine grüne Farbe durch entstehende Chrom(III)-salze an.

- e) Formulieren Sie die abgestimmte Reaktionsgleichung zwischen Kaliumdichromat, Schwefelsäure und Ethanol bei einem „positiven“ Testverlauf. Der Alkohol reagiert dabei zu Essigsäure.

Aufgabe 3-09 Synthese

Die Verbindung X lässt sich mit Hilfe der folgenden Reaktionssequenz herstellen:



Folgende Hinweise sind zu beachten:

- Das Schema enthält weder alle entstehenden Nebenprodukte, noch werden stöchiometrische Angaben gemacht.
- Verbindung B entfärbt Kaliumpermanganat-Lösungen.
- Die Verbindung X hat die Summenformel $C_6H_{12}O_2$.

- a) Zeichnen Sie die Strukturen A, B und X. Geben Sie den vollständigen Namen von X an.

Das Reaktionsschema enthält als Reaktionsschritte eine Eliminierung, eine Reduktion und eine Oxidation.

b) Ordnen Sie im obigen Schema den jeweiligen Reaktionsschritten diese drei Reaktionstypen zu.

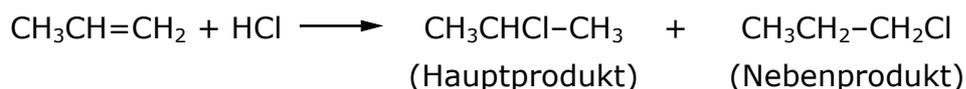
Der erste Reaktionsschritt bei der Umsetzung von Cyclohexanon zu Verbindung A ist eine nukleophile Addition.

c) Formulieren Sie diesen ersten Schritt als Reaktionsmechanismus unter Angabe von Polarisierungen und Ladungsverschiebungen zwischen dem nukleophilen und dem elektrophilen Reaktionspartner.

Aufgabe 3-10 Addition an Alkene

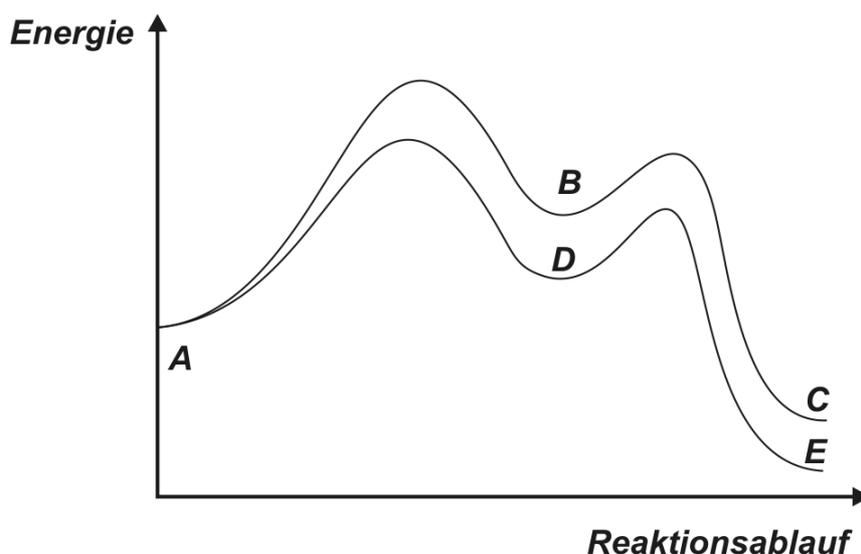
Alkene sind sehr reaktionsfähig und addieren unter anderem HCl-Moleküle in guter Ausbeute.

Beispiel:



Mit dem nachfolgend gezeichneten Energiediagramm des Reaktionsmechanismus kann der Ablauf der Haupt- und Nebenreaktion dargestellt werden.

a) Ordnen Sie dem Energiediagramm die einzelnen Reaktionsschritte des obigen Beispiels zu. Geben Sie dazu die Strukturen von A bis E bezogen auf das oben stehende Beispiel an.



b) Vervollständigen Sie das nachfolgende Reaktionsschema:



Aufgaben 3. Runde, Klausur 1

Die Verbindungen X und Y entstehen in gleich großer Ausbeute.

- c) *Begründen Sie durch Angabe des Reaktionsmechanismus für die Entstehung von X und Y, warum beide Verbindungen in gleich großer Ausbeute entstehen.*
- d) *Welches Produkt bzw. welche Produkte erwarten Sie als Hauptprodukt bei der Reaktion von 1-Methylcyclobuten mit HCl. Geben Sie den Namen bzw. die Namen der entstandenen Verbindung(en) an.*

Aufgabe 3-11 Multiple Choice

Alle Fragen sind so formuliert, als gäbe es nur eine richtige Antwort. Tatsächlich können aber auch mehrere Antworten richtig sein.

- a) Geben Sie an, welche der folgenden Verbindungen für den sauren Regen verantwortlich ist.

A) SO ₂	B) O ₃	C) N ₂	D) NO ₂	E) keine dieser Verbindungen
---------------------------	--------------------------	--------------------------	---------------------------	-------------------------------------

- b) Kreuzen Sie an, welches der folgenden Moleküle keinen Dipolcharakter aufweist.

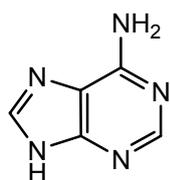
A) NF ₃	B) ClF ₃	C) SO ₃	D) XeF ₆	E) keines dieser Moleküle
---------------------------	----------------------------	---------------------------	----------------------------	----------------------------------

- c) pH- und pK_S-Werte werden zur Charakterisierung von Lösungen bzw. Säuren benutzt. Geben Sie an, welche der folgenden Aussagen richtig sind.

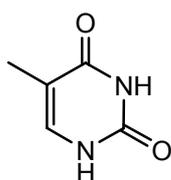
- A)** Es handelt sich beidesmal um logarithmische Werte.
- B)** pH < 7 zeigt eine saure Lösung an.
- C)** Ist bei einer zweiprotonigen Säure pH = pK_{S2}, beträgt die durchschnittliche Ladung der Spezies 0,5.
- D)** Wenn bei einer einprotonigen Säure pH = pK_S ist, dann sind 50% der Verbindung protolysiert.
- E)** Wenn pH = pK_S + 1 ist, dann sind bei einer schwachen Säure 10% protolysiert.

- d) Bei der Replikation von DNA müssen sich die beiden Stränge, die durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden, trennen, was im Körper durch Enzyme katalysiert wird. Im Reagenzglas kann man das auch durch eine Temperaturerhöhung erreichen. Je mehr Wasserstoffbrücken vorhanden sind, desto höher muss die Temperatur gewählt werden.

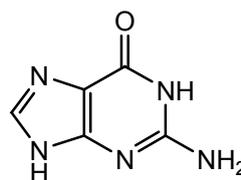
Unter den 50 Basenpaaren eines DNA-Segments trete Adenin 28 Mal auf. Wie viele Wasserstoffbrückenbindungen enthält dieses Segment?



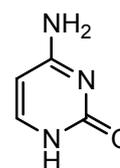
Adenin (A)



Thymin (T)



Guanin (G)



Cytosin (C)

A und T, bzw. G und C bilden die Basenpaare in der DNA.

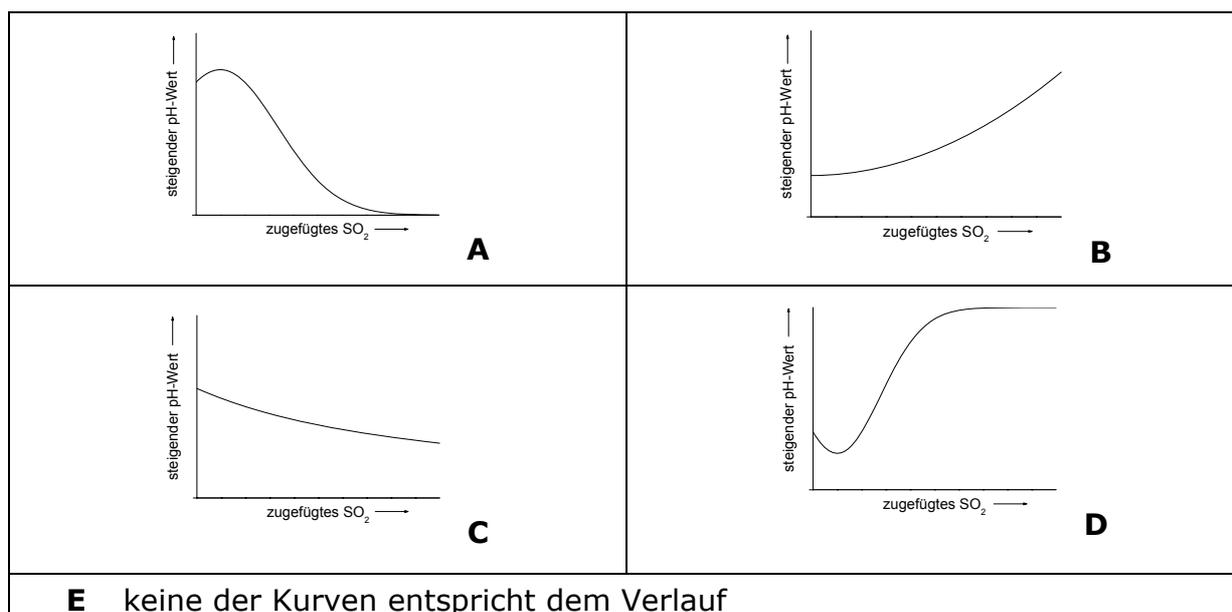
A) 50	B) 72	C) 122	D) 128	E) 144
--------------	--------------	---------------	---------------	---------------

Aufgaben 3. Runde, Klausur 2

e) Welche der folgenden Verbindungen ist bei 30°C und Normaldruck gasförmig?

A) C ₈ H ₁₈	B) BF ₃	C) CH ₃ COOH	D) Li ₂ O	E) CH ₃ CHO
--	---------------------------	--------------------------------	-----------------------------	-------------------------------

f) Leitet man SO₂ bei Raumtemperatur in eine H₂S-Lösung ein, ändert sich der pH-Wert. Welcher der folgenden Graphen zeigt den Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und dem zugefügten Volumen SO₂ am ehesten an?



g) A → B sei eine Reaktion 1. Ordnung. Geben Sie an, welche Darstellung dann eine Gerade ergeben muss.

A) $c(A) = f(1/t)$	B) $1/c(A) = f(t)$	C) $\ln c(A) = f(t)$	D) $\ln c(A) = f(1/t)$	E) keine dieser Funktionen
---------------------------	---------------------------	-----------------------------	-------------------------------	-----------------------------------

h) Welches der folgenden Spezies ist nicht linear?

A) CO ₂	B) N ₂ O	C) N ₃ ⁻	D) XeF ₂	E) O ₃
---------------------------	----------------------------	---------------------------------------	----------------------------	--------------------------

Aufgabe 3-12 Eisen und Stahl

1783 ließen die Gebrüder Montgolfier Heißluftballons aufsteigen. Für sie war Rauch die Ursache des Auftriebs und so verbrannten sie zum Start viele qualmende Strohballen. Im gleichen Jahr experimentierte auch der Physikprofessor Jacques Charles mit Ballons, die mit Wasserstoff gefüllt waren. Das Befüllen zog sich über vier Tage hin, denn der benötigte Wasserstoff wurde durch Übergießen einer halben Tonne Eisenschrott mit 225 kg Schwefelsäure erzeugt.

(Wetterbedingungen 20°C, 1027 hPa, Luft: 21% Sauerstoff, 79 % Stickstoff)

- a) Berechnen Sie, welches Volumen Wasserstoff auf diese Weise maximal erzeugt werden konnte. Wie groß ist der durch diese Menge erzeugte Auftrieb?

Eisenschrott besteht nicht nur aus reinem Eisen sondern enthält auch Eisenoxide. Eine Probe mit der Masse 0,2145 g enthält ein Gemisch aus Eisen und Eisen(III)-oxid. Diese Probe wird mit konzentrierter Salzsäure in Lösung gebracht und mit schwefliger Säure, einer gesättigten Lösung von SO_2 in Wasser, versetzt. Der Überschuss von Schwefeldioxid wird durch Kochen unter Zugabe von Säure entfernt.

Bei der folgenden Titration mit einer Lösung von Kaliumpermanganat ($c = 0,0198 \text{ mol/L}$) wurden 36,45 mL verbraucht.

- b) Schreiben Sie die Gleichungen aller Reaktionen auf und berechnen Sie die prozentualen Massenanteile von Eisen und Eisen(III)-oxid in der Probe.

Aufgabe 3-13 Tenside

Tenside bestehen aus Molekülen mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil. Sie können in Wasser Micellen bilden. Die Formel für ein solches Tensid A ist $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_5-\text{OH}$.

Die unten stehende Abbildung zeigt eine Modelldarstellung eines Tensidmoleküls. Dabei symbolisiert der Kreis den polaren Kopf (K) und das Rechteck den unpolaren Schwanz (S) des Moleküls.



- a) Tragen Sie die Formel in der richtigen Weise in die Skizze auf dem Antwortbogen ein.
- b) Wählen Sie unter den nachstehenden Tensidtypen den für A richtigen aus:
- nicht-ionisch, - anionisch, - kationisch, - sonstiger.

Micellen bilden sich, wenn die Konzentration des Tensids eine bestimmte kritische Konzentration (c_K) erreicht hat. Bei kleineren Konzentrationen als c_K liegen nur Monomere vor, sobald c_K erreicht wird, bilden alle weiter hinzugefügten Tensidmoleküle Micellen. Die Konzentration an Monomeren beträgt dann c_K , unabhängig davon, wieviel Tensid auch weiterhin zugefügt wird.

Es lag eine Stammlösung von A mit $c = 0,500 \text{ mol/L}$ vor, einer Konzentration weit über c_K .

$8,00 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ dieser Stammlösung wurden zu 100 cm^3 Wasser in ein sehr empfindliches Kalorimeter gegeben. Die Temperatur erhöhte sich um $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ K}$. Die Wärmekapazität des Kalorimeters inklusive 100 cm^3 Wasser betrug $452 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, die Temperatur im Gefäß betrug 298 K .

c) Berechnen Sie die Wärmemenge, die im Kalorimeter frei wurde.

Eine weitere Portion von $8,00 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ der Stammlösung von A wurde in das Kalorimeter gegeben. Die Temperatur stieg jetzt um $0,74 \cdot 10^{-4} \text{ K}$. Bei einer dritten Zugabe einer solchen Portion konnte keine Temperaturänderung mehr festgestellt werden.

d) Erklären Sie diesen Sachverhalt.

e) Berechnen Sie c_K für das Tensid A.

Für die Umwandlung $A_{\text{Monomer}} \rightleftharpoons A_{\text{Micelle}}$ lässt sich $\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln (c_K/c_0)^{-1}$ bestimmen ($c_0 = 1 \text{ mol/L}$).

f) Berechnen Sie ΔG° und ΔS° für die Umwandlung von A_{Monomer} in A_{Micelle} .

Aufgabe 3-14 Kinetik

3-Methylcyclobuten (3-MCB) lagert sich intramolekular um.

a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung samt Strukturformeln von Edukt und Produkt. Welche zwei Faktoren bestimmen die Triebkraft dieser Reaktion?

In der folgenden Tabelle ist die bei $123,5 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessene Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Anfangspartialdruck an 3-Methylcyclobuten angegeben.

Partialdruck von 3-MCB in kPa	0,931	2,38	2,86	3,64	5,99
Reaktionsgeschw. in $10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0,389	1,00	1,21	1,55	2,52

b) Zeigen Sie mit Hilfe der Messdaten und einer Zeichnung, dass es sich um eine Reaktion 1. Ordnung handelt.

Bestimmen Sie die im Geschwindigkeitsgesetz ($v = -dc/dt = k \cdot f(c)$) auftretende Konstante k .

Aus Messungen bei anderen Temperaturen ist bekannt, dass sich die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion mit der Arrhenius-Gleichung beschreiben lässt. Bekannt ist die Aktivierungsenergie = 132,09 kJ/mol.

- c) *Errechnen Sie den präexponentiellen Faktor A für die obige Reaktion. (Wählen Sie hier $k = 1,50 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.)*

Reaktionen des Typs $A \longrightarrow B$ zeigen im Gegensatz zur intuitiven Annahme eines Geschwindigkeitsgesetzes 1. Ordnung oft eine ausgeprägte Druckabhängigkeit der Reaktionsordnung.

Die Erklärung dieses Phänomens begann mit einem Mechanismus, der von Frederik Lindemann 1921 vorgeschlagen wurde und aus drei Elementarreaktionen besteht.

Im ersten Stoßprozess treffen zwei A-Moleküle aufeinander, wobei eines kinetische Energie des anderen übernimmt (d.h. aktiviert wird). Dieses aktivierte Molekül verfügt in diesem Modell über die nötige Aktivierungsenergie und kann sich zu B umlagern. Die dritte Reaktion ist die Umkehrreaktion der Aktivierung.

- d) *Formulieren Sie Reaktionsgleichungen für diese drei Elementarreaktionen. Kennzeichnen Sie die aktivierte Spezies durch einen Stern (*). Der andere Stoßpartner muss nicht besonders gekennzeichnet werden. Verwenden Sie für die Geschwindigkeitskonstanten die Bezeichnungen k_1 , k_2 und k_3 .*

Um das Geschwindigkeitsgesetz komplizierter Reaktionssysteme zu entwickeln, wird häufig auf die „steady state“-Annahme zurückgegriffen.

- e) *Formulieren Sie die steady-state-Annahme für die obige Reaktion.*
- f) *Leiten Sie ausgehend von dem Ergebnis von e) einen Ausdruck für die Bildungsgeschwindigkeit von B ab, der nur $[A] = c(A)$ und die Konstanten k_1 , k_2 und k_3 enthält.*
- g) *Welche Reaktionsordnung lässt sich im Grenzfall für sehr hohe Ausgangsdrücke von A annehmen? Leiten Sie das für diesen Fall gültige Geschwindigkeitsgesetz ab.*
- h) *Welche Reaktionsordnung erwarten Sie, wenn die Reaktion bei sehr niedrigem Druck stattfindet? Leiten Sie das für diesen Fall gültige Geschwindigkeitsgesetz ab.*

Aufgabe 3-15 Ameisen

Die „einfachste“ Carboxylsäure, Methansäure, wird auch Ameisensäure genannt. Sie kommt in Ameisen¹ vor und wurde erstmals durch Destillation von Ameisen gewonnen.

Wenn eine Ameise beißt, injiziert sie eine Lösung, die 50 Volumenprozent Methansäure enthält. Die Injektion besteht aus ca. $6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ einer solchen Lösung.

Wenn eine typische Ameise beißt, injiziert sie nicht ihren gesamten Vorrat an Methansäure, sondern sie behält einen kleinen Vorrat von 20 %.



- Welches Volumen an reiner Methansäure enthält eine typische Ameise (vor dem Biss)?*
- Wie viele Ameisen müsste man aufarbeiten, um 1 L Ameisensäure zu erhalten?*

Ameisenstiche werden oft mit Bicarbonat (Natriumhydrogencarbonat) behandelt.

- Geben Sie die Gleichung für die dabei ablaufende Reaktion an. Welche Masse an Natriumhydrogencarbonat wird zur vollständigen Neutralisation der injizierten Methansäure benötigt? ($\rho(\text{Methansäure}) = 1,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)*

Sobald die Ameisensäure durch einen Biss in den Körper gelangt, wird sie verdünnt. $0,01 \text{ cm}^3$ reine Methansäure werden in Wasser gegeben, sodass $2,00 \text{ cm}^3$ Lösung entstehen. Diese Lösung hat einen pH-Wert von 2,34.

- Berechnen Sie die Säurekonstante K_s und den Protolysegrad α .*
- Welches Volumen Essigsäure müsste man mit Wasser auf $2,00 \text{ cm}^3$ auffüllen, damit eine Lösung mit dem gleichen pH-Wert entsteht? Vergleichen Sie mit dem entsprechenden Volumen Methansäure. ($\text{p}K_s(\text{Essigsäure}) = 4,76$, $\rho(\text{Essigsäure}) = 1,05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)*

Aufgabe 3-16

180 cm^3 Salzsäure der (unbekannten) Konzentration x wurden in ein Becherglas gegeben und 120 cm^3 Silbernitratlösung ($c = 0,05 \text{ mol/L}$) zugefügt ($T = 298 \text{ K}$).

¹ Photo: Richard Bartz, München

Anschließend wurden als Elektroden ein Silberblech und eine Wasserstoffelektrode in das Becherglas gehalten.

Zwischen den Elektroden wurde eine Spannung von 0,807 V gemessen, wobei die Wasserstoffelektrode den Minuspol dieser galvanischen Zelle bildete.

a) Berechnen Sie x .

Der Versuch wurde in gleicher Weise wiederholt, lediglich die (unbekannte) Konzentration x der Salzsäure verändert. Es wurden dann 0,378 V gemessen.

b) Berechnen Sie ebenfalls x .

Löslichkeitsprodukt: $K_L(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$ bei 298 K

Standardpotenzial: $E^\circ(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = + 0,800 \text{ V}$

Aufgabe 3-17

Strukturen II

Die Strukturen von Ionenverbindungen werden durch die Angabe von Elementarzellen beschrieben.

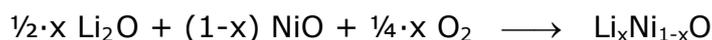
NiSO_4 hat eine orthorhombische Elementarzelle, d.h. die drei Achsen bilden miteinander jeweils einen rechten Winkel, mit den folgenden Abmessungen: $a = 633,8 \text{ pm}$, $b = 784,2 \text{ pm}$, $c = 515,5 \text{ pm}$. Für die Dichte wurden etwa $3,9 \text{ g/cm}^3$ gefunden.

a) Berechnen Sie, wie viele Formeleinheiten die Elementarzelle enthält und wie groß danach die Dichte sein sollte.

Die Kristallstruktur von Nickel(II)-oxid ist identisch mit der von Kochsalz. Dabei sind O^{2-} -Ionen kubisch flächenzentriert angeordnet und alle Oktaederlücken mit Ni^{2+} -Ionen besetzt.

Die Dichte des reinen Nickeloxids beträgt $6,67 \text{ g/cm}^3$.

Wird Nickel(II)-oxid mit Lithiumoxid und Sauerstoff behandelt, entstehen Kristalle der Zusammensetzung $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, die gute Halbleiter darstellen:



Die Struktur von $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ist die gleiche wie beim NiO , es sind jedoch einige Nickel- durch Lithiumionen ersetzt und um Ladungsneutralität zu erreichen, einige Ni^{2+} -Ionen oxidiert worden.

Ein Halbleiter der Dichte $6,21 \text{ g/cm}^3$ wurde mit dieser Methode hergestellt.

- b) Zeichnen Sie eine Elementarzelle von Nickeloxid.
- c) Berechnen Sie x .
(Annahme: Das Volumen der Elementarzelle ändert sich nicht.)
- d) Berechnen Sie den prozentualen Anteil an Ni^{3+} -Ionen, bezogen auf alle Nickelionen des Halbleiterkristalls.
Schreiben Sie die einfachste Formel für diesen Halbleiter, indem Sie Ni(II), Ni(III) und ganzzahlige Indizes benutzen.
(Sollten Sie c) nicht gelöst haben, so verwenden Sie $x = 0,15$).

Aufgabe 3-18 Oxidationsreaktionen

Maleinsäure ($cis\text{-}C_2H_2(COOH)_2$) reagiert in kalter, alkalischer, wässriger Lösung mit Kaliumpermanganat zu *meso*-Weinsäure (Summenformel: $C_4H_6O_6$).

- a) Zeichnen Sie die räumliche Struktur der *meso*-Weinsäure (z. B. in Fischer-Projektion). Markieren Sie stereogene Zentren und bezeichnen Sie diese nach der R/S-Nomenklatur.

Als Erklärung für die sterische Kontrolle der Reaktion wird als Zwischenprodukt ein Ester mit Mangan(V)-Säure (H_3MnO_4) angenommen.

- b) Zeichnen Sie dieses Zwischenprodukt.
- c) Welche weiteren Produkte neben der *meso*-Weinsäure erwarten Sie beim Ansäuern der Lösung? Geben Sie ein Beispiel und begründen Sie warum zusätzliche Produkte entstehen.

Cycloocten wird in kalter, alkalischer, wässriger Lösung ebenfalls mit Kaliumpermanganat versetzt.

- d) Formulieren Sie das Reaktionsschema von Cycloocten zu dem entstehenden Produkt. Achten Sie dabei auch auf die korrekte Stereochemie!

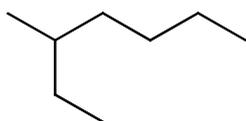
Die Reaktion führt unter diesen Bedingungen zu einer Ausbeute von nur 7 %. Bei Zugabe einer katalytischen Menge eines quartären Ammoniumsalzes (z. B. $C_6H_5CH_2N(CH_3)_3Cl$) erhöht sich die Ausbeute auf 50 %.

- e) Geben Sie einen Grund für die Erhöhung der Ausbeute durch ein quartäres Ammoniumsalz an.

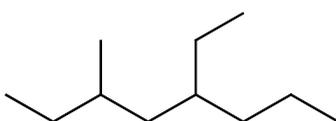
Aufgabe 3-19 Namen und Strukturen organ. Verbindungen

Die Namen organischer Verbindungen werden mit Hilfe von der IUPAC festgelegten Regeln bestimmt.

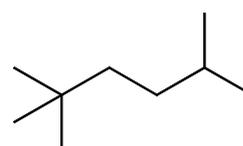
a) Geben Sie die korrekten IUPAC-Namen folgender organischer Strukturen an:



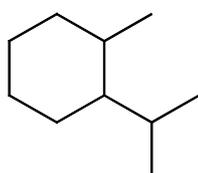
(A)



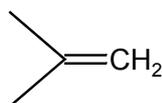
(B)



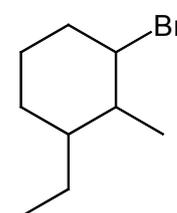
(C)



(D)

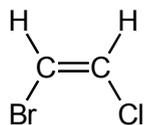


(E)

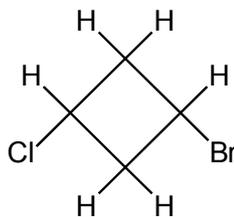


(F)

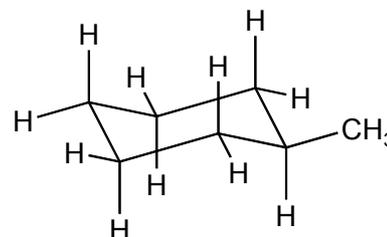
b) Bestimmen Sie, ob die nachfolgenden Verbindungen Stereoisomerie besitzen. Geben Sie bei einer positiven Entscheidung die Art der Isomerie an.



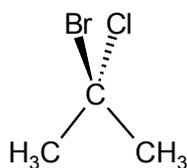
(A)



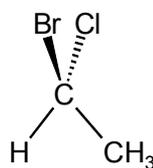
(B)



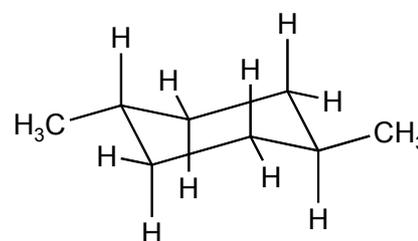
(C)



(D)



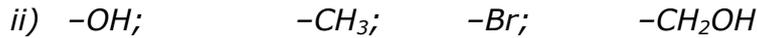
(E)



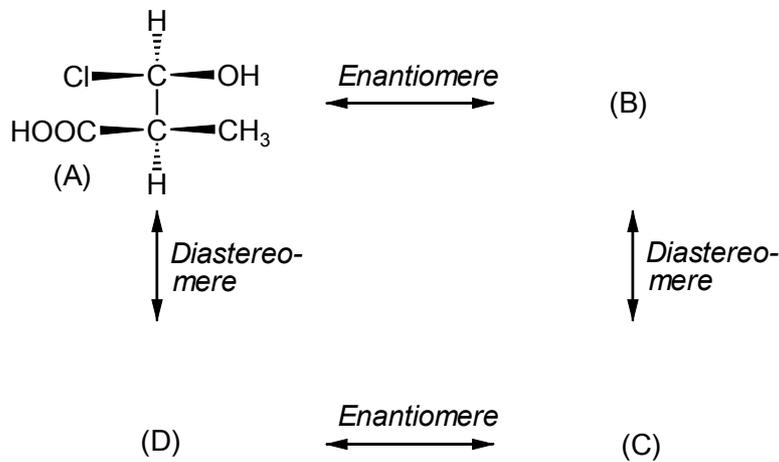
(F)

Für die vollständige Beschreibung der räumlichen Anordnung („absolute Struktur“) der Atome und Gruppen einer Verbindung wird im Fall von Kohlenstoffatomen, die vier verschiedene Substituenten tragen, die *R/S*-Nomenklatur genutzt.

c) Sortieren Sie die nachfolgenden Gruppen entsprechend ihrer Priorität nach der *R/S*-Nomenklatur. (Ordnen Sie diese in Richtung fallender Priorität.)



d) Vervollständigen Sie das nachfolgende Schema:



e) Geben Sie an, ob die stereogenen Zentren der jeweiligen Verbindungen A bis D eine *R*- oder *S*-Konfiguration aufweisen.

f) Wie bezeichnet man die Isomerie zwischen den Verbindungen A und C bzw. zwischen den Verbindungen B und D?

Aufgabe 3-20 Pyridin

Pyridin hat die Summenformel C_5H_5N . Die ringförmige Verbindung ist planar. Die Bindungsabstände der Kohlenstoffatome liegen zwischen denen einer Einfach- und einer Doppelbindung.

a) Zeichnen Sie eine dreidimensionale Darstellung von Pyridin, aus der auch die Lage der π -Elektronen und des freien Elektronenpaares hervorgehen. In welchem Hybridorbital befindet sich das freie Elektronenpaar?

Erklären Sie die wichtigsten Eigenschaften von Pyridin auf Grund ihrer Zeichnung.

Aufgaben 3. Runde, Klausur 2

Pyridin reagiert mit Brom, rauchender Schwefelsäure oder einem Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure jeweils in 3-Stellung am Ring zu den entsprechenden Verbindungen.

- b) *Formulieren Sie die drei Reaktionsschemata zu diesen Verbindungen. Wie nennt man den Reaktionsmechanismus in allen drei Fällen?*
- c) *Begründen Sie durch eine zeichnerische Darstellung des auftretenden Übergangszustandes in 3-Stellung am Ring („Carbokation-Strukturen“) die Bevorzugung der 3-Stellung im Ring.*
- d) *Geben Sie den Grund an, warum die obigen Reaktionen erst bei sehr drastischen Bedingungen und mit geringer Ausbeute stattfinden.*

2-Brompyridin wird mit Natriumamid (NaNH_2) umgesetzt und führt mit guter Ausbeute zu einem Aminopyridin.

- e) *Formulieren Sie das Reaktionsschema.*
- f) *Geben Sie die wichtigen Schritte des Reaktionsmechanismus in dieser Reaktion wieder. Um welchen Mechanismus handelt es sich? Vergleichen Sie die Reaktivität von Pyridin bei dieser Reaktion mit der entsprechenden Reaktivität von Brombenzen. Was ist gleich, was unterschiedlich?*

Vierte Runde (Theorie)

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

Aufgabe 4-1 Siliciumoxide

Die Atome in Siliciumdioxid bzw. Quarzglas werden durch kovalente Si-O-Bindungen zusammengehalten. Die strukturbildende Baueinheit im kristallinen Quarz sind über Ecken verknüpfte SiO_4 -Tetraeder. Gehen Sie in dieser Aufgabe zur Vereinfachung davon aus, dass diese ideale Verknüpfung immer vorliegt.

a) *Geben Sie die Koordinationszahlen von Silicium und Sauerstoff im Siliciumdioxid an.*

Die Dichte von Quarzglas beträgt $2,203 \text{ g/cm}^3$.

b) *Wie groß ist das durchschnittliche Volumen einer tetraedrischen Baueinheit? Geben Sie an, wie viele Bindungen durchschnittlich in diesem Volumen vorhanden sind.*

Ein häufig auftretender Fehler in der Struktur von Quarzglas ist das Fehlen von Sauerstoffatomen. Die zu einer solchen Fehlstelle benachbarten Siliciumatome stabilisieren sich durch Ausbildung einer Si-Si-Bindung.

Ein amorphes Siliciumdioxid hat die Formel $\text{SiO}_{1,9}$.

c) *Bestimmen Sie, welcher Prozentsatz der gesamten Anzahl der Bindungen in $\text{SiO}_{1,9}$ aus Si-Si-Bindungen besteht. Nehmen Sie hierfür die idealisierte Koordination an.*

d) *Leiten Sie eine Gleichung für das $n_{\text{Si-Si}}/n_{\text{Si-O}}$ -Verhältnis in einer SiO_x -Probe als Funktion von x her ($n_{\text{Si-Si}}$ = Anzahl Si-Si-Bindungen, $n_{\text{Si-O}}$ = Anzahl Si-O-Bindungen).*

Bestimmen Sie den Wert für x , wenn durchschnittlich jedes Si-Atom eine Si-Si-Bindung ausbildet.

Erhitzt man SiO_2 im Hochvakuum auf hohe Temperaturen ($>1000 \text{ }^\circ\text{C}$), zersetzt es sich zu gasförmigem Siliciummonooxid (SiO) und Sauerstoff:



Bei einer Temperatur von $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt die Gleichgewichtskonstante K_p für diese Reaktion $K_p = 3,9 \cdot 10^{-24}$.

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

- e) Berechnen Sie den Partialdruck von SiO, der sich im Gleichgewicht einstellt, wenn man festes SiO₂ im Hochvakuum auf 1300 °C erhitzt.
- f) Wie kann man gasförmiges SiO erzeugen, ohne dass gleichzeitig Sauerstoff gebildet wird? Geben Sie zu Ihrem Vorschlag eine Reaktionsgleichung an!

Aufgabe 4-2 Zwei Redoxanalysen

A

Bei der Bestimmung von Kupfer wird einer Lösung, die Cu²⁺ - Ionen enthält, Kaliumiodid zugesetzt. Die Lösung färbt sich dadurch gelbbraun und es bildet sich ein weißgrauer Niederschlag.

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

Kupfersulfat (CuSO₄) ist weiß, Kupfersulfat-Pentahydrat (CuSO₄ · 5 H₂O) ist blau. Steht Kupfersulfat an der Luft, nimmt es langsam Wasser auf, man beobachtet eine zunehmende Blaufärbung.

4,79 g einer solchen Probe (Kupfersulfat, das längere Zeit an der Luft gestanden hat) werden in einem Messkolben gelöst, 20 cm³ konz. Schwefelsäure hinzugefügt und auf 100 cm³ aufgefüllt.

Zu 10 cm³ dieser Lösung werden ungefähr 2 g Kaliumiodid zugefügt. Die Lösung wird auf etwa 100 cm³ verdünnt und mit Natriumthiosulfatlösung (c = 0,100 mol/L) mit Stärke als Indikator bis zur Entfärbung titriert.

Der durchschnittliche Verbrauch mehrerer solcher Titrationsen beträgt V = 25,40 mL Natriumthiosulfatlösung.

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

B

Lässt man 1,7334 g Zink mit einem Überschuss an konzentrierter Schwefelsäure reagieren, entstehen 601 cm³ eines Gasgemisches (1,022 bar, 20°C). Es besteht aus Wasserstoff und zwei weiteren Gasen, die Schwefel in niedrigeren Oxidationsstufen als in Schwefelsäure enthalten.

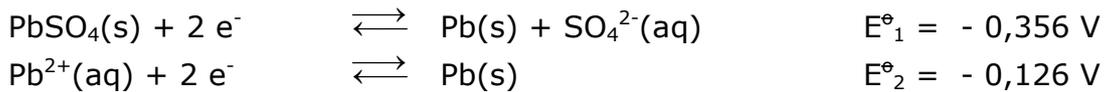
Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

Das Gasgemisch wird in einer schwefelsauren Lösung von Kaliumpermanganat ausgeschüttelt. Dabei werden 30,00 cm³ KMnO₄ - Lösung (c = 0.2 mol/L) verbraucht.

- e) Geben Sie an, welche Gase sich im Gemisch befinden.
 f) Geben Sie die Gleichungen der bei der Entstehung der Gase ablaufenden Reaktionen an. Edukte sind hierbei stets Zink und Schwefelsäure. Vernachlässigen Sie mögliche Reaktionen, an denen Zink nicht oder nur indirekt beteiligt ist.
 g) Berechnen Sie die Zusammensetzung des Gemisches in Volumenprozent. Geben Sie auch die dazu erforderlichen Reaktionsgleichungen an.

Aufgabe 4-3 Redoxreaktionen

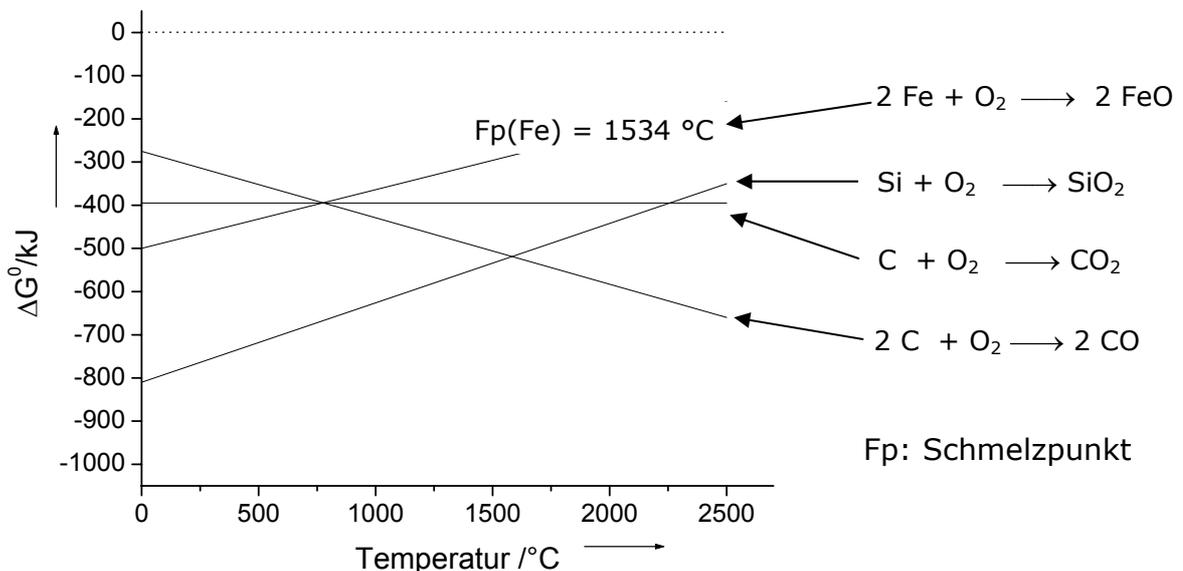
- a) Berechnen Sie aus den unten stehenden Standardpotenzialen die Löslichkeit L (in g/L) von Bleisulfat in Wasser bei 298 K.



Pb(s)|PbSO₄(s)|NaHSO₄ (aq) (0,600 mol/L) || Pb²⁺(aq) (2,5·10⁻⁵ mol/L)|Pb(s).
 repräsentiert eine elektrochemische Zelle. Ihr Potenzial betrage 0,061 V.

- b) Berechnen Sie die Säurekonstante (K_{S2}) von HSO₄⁻.

Der folgende Graph zeigt ungefähr die Änderungen von ΔG° in Abhängigkeit von der Temperatur für die angegebenen Reaktionen.



Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

c) Geben Sie eine Formel für ΔG der Verbrennungsreaktionen als Funktion von $p(O_2)$ an.

Ein Gemisch von FeO und SiO₂ wird mit Kohlenstoff erhitzt.

d) Welches Oxid wird bei steigender Temperatur als erstes reduziert?
Begründen Sie Ihre Antwort kurz.

e) Geben Sie die minimale Temperatur an, bei der die Reduktion von FeO bzw. SiO₂ beginnt.

f) Geben Sie abgestimmte Reaktionsgleichungen für die Reaktionen von d) und e) an.

Aufgabe 4-4 Energetik

a) Berechnen Sie aus den gegebenen Daten die Protonenaffinität X von NH₃:



Standardbildungsenthalpien	$\Delta H^\circ_f(\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})) =$	- 313,5 kJ/mol
	$\Delta H^\circ_f(\text{NH}_3(\text{g})) =$	- 46 kJ/mol
	$\Delta H^\circ_{\text{diss}}(\text{Cl}_2(\text{g})) =$	242 kJ/mol
	$\Delta H^\circ_{\text{diss}}(\text{H}_2(\text{g})) =$	430,5 kJ/mol
Ionisierungsenergie (H)	$I(\text{H}) =$	1312,5 kJ/mol
Elektronenaffinität (Cl)	$EA(\text{Cl}) =$	- 348 kJ/mol
Gitterenergie	$U(\text{NH}_4\text{Cl}) =$	- 651,1 kJ/mol

PbCO₃ und ZnO wurden als Weißpigmente benutzt. H₂S wandelt diese Verbindungen in die entsprechenden Sulfide um.

b) Geben Sie die zugehörigen Reaktionsgleichungen an.

c) Bestimmen Sie, ob die Anwesenheit von $7,0 \cdot 10^{-9}$ g/L H₂S in der Luft die Benutzung dieser Pigmente behindert.

d) Geben Sie an und begründen Sie, welches dieser beiden Pigmente weniger gut geeignet ist.

Im Falle von PbS kann H₂O₂ benutzt werden, um die weiße Farbe wieder herzustellen. Dabei wird PbSO₄ gebildet.

e) Geben Sie die Reaktionsgleichung für diese Reaktion an. Könnte derselbe Effekt auch durch Lüften erreicht werden (aus thermodynamischer Sicht)?

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

Für c) bis e): $T = 298 \text{ K}$ und Luftdruck $p = 1,000 \text{ bar}$

Zusammensetzung der Luft in Volumenprozenten:

$N_2: 77,90 \quad O_2: 20,70 \quad CO_2: 0,026 \quad H_2O: 0,40 \quad \text{andere Gase: } 1,03$

	PbCO ₃ (s)	H ₂ S(g)	PbS(s)	ZnO(s)	ZnS(s)	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)	PbSO ₄ (s)
ΔG°_f in kJ/mol	- 626,0	- 33,0	- 92,6	- 318,0	- 184,8	- 394,2	- 228,5	- 811,5

$p_{\text{standard}}: p^\circ = 1,000 \text{ bar}$

Aufgabe 4-5 Rotationspektroskopie

In der Gasphase können Moleküle ungehindert rotieren. Diese Bewegung muss analog zur Vibration von Molekülen quantenmechanisch beschrieben werden. Man verwendet dazu im einfachsten Fall das Modell des starren Rotators, welches besagt, dass sich die räumliche Anordnung des Moleküls durch die Rotation nicht ändert. Weil quantenmechanische Systeme die Schrödinger-Gleichung erfüllen müssen, erhält man auch hier quantisierte Rotationszustände mit einer Rotationsquantenzahl J .

Für die Energie dieser Rotationszustände gilt:

$$E(J) = h \cdot c \cdot B \cdot J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

mit $c =$ Lichtgeschwindigkeit, $h =$ Plancksches Wirkungsquantum

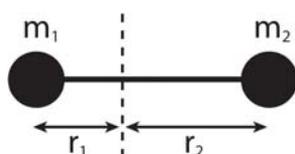
B ist die sogenannte Rotationskonstante. Sie wird üblicherweise anstatt der Energie E , zu der sie direkt proportional ist, angegeben und hat die in der Infrarot- und Mikrowellenspektroskopie übliche Einheit cm^{-1} :

$$B = h / (8\pi^2 \cdot c \cdot I)$$

I entspricht dem klassischen Trägheitsmoment, wobei das Molekül um seinen Schwerpunkt rotiert und alle Abstände r_i der einzelnen Massen m_i auf diesen bezogen sind:

$$I = \sum m_i r_i^2$$

Für zweiatomige Moleküle kann diese Formel vereinfacht werden:



$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu \cdot R^2$$

mit $R =$ Bindungslänge ($= r_1 + r_2$), $\mu =$ reduzierte Masse ($= \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$).

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

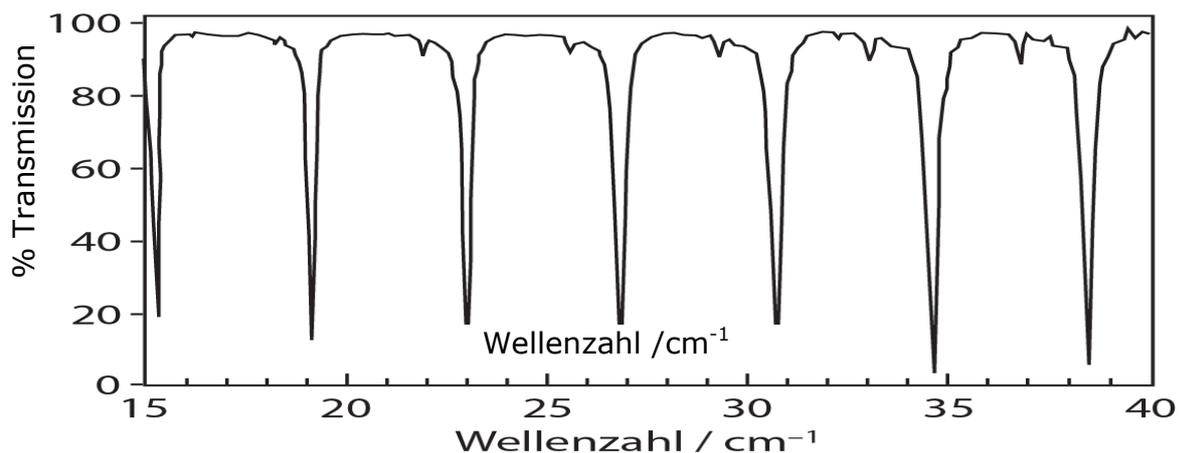
Übergänge zwischen verschiedenen Rotationsniveaus können mit Mikrowellenstrahlung angeregt werden. Dabei ändert sich J um $+1$ bei Absorption, bzw. -1 bei Emission eines Photons.

a) Geben Sie an, wie groß der Energieunterschied zwischen zwei benachbarten Rotationsniveaus J und $J+1$ ist.

Misst man Rotationsspektren, beobachtet man schon bei Raumtemperatur sehr viele Absorptionsbanden, was daran liegt, dass der Energieabstand der Rotationszustände sehr klein ist. Dadurch reicht die thermische Energie aus, dass neben dem Grundzustand $J = 0$ bereits weitere Zustände $J = 1, 2, 3, \dots$ besetzt sind.

b) Welchen Abstand haben zwei dieser benachbarten Linien in einem Rotationsspektrum (gegeben als % Transmission als Funktion der Wellenzahl)?

Im Folgenden ist ein Rotationsspektrum von CO abgebildet.



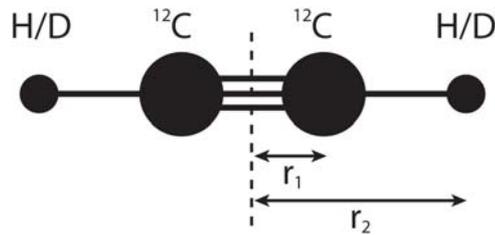
c) Bestimmen Sie anhand der Hauptbanden aus dem Diagramm, wie groß B von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ist und berechnen Sie daraus die Bindungslänge.

d) Welchen Übergängen $J \rightarrow J+1$ entsprechen die hier abgebildeten Banden?

e) Im Spektrum sind Nebenbanden (z.B. bei $36,9 \text{ cm}^{-1}$) mit sehr viel geringerer Intensität sichtbar. Was ist der Grund für diese zusätzlichen Banden? Begründen Sie Ihre Vermutung auch rechnerisch!

Für das lineare Molekül Acetylen C_2H_2 lassen sich die beiden Bindungslängen nicht mehr aus einem einzigen Rotationsspektrum bestimmen. Um sie trotzdem herauszufinden, wurde zusätzlich Acetylen, in dem die beiden Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt wurden (C_2D_2), verwendet.

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)



Es wurden folgende Rotationskonstanten B gemessen:

$$B(^{12}\text{C}_2\text{H}_2) = 1,1766 \text{ cm}^{-1} \quad B(^{12}\text{C}_2\text{D}_2) = 0,84767 \text{ cm}^{-1}$$

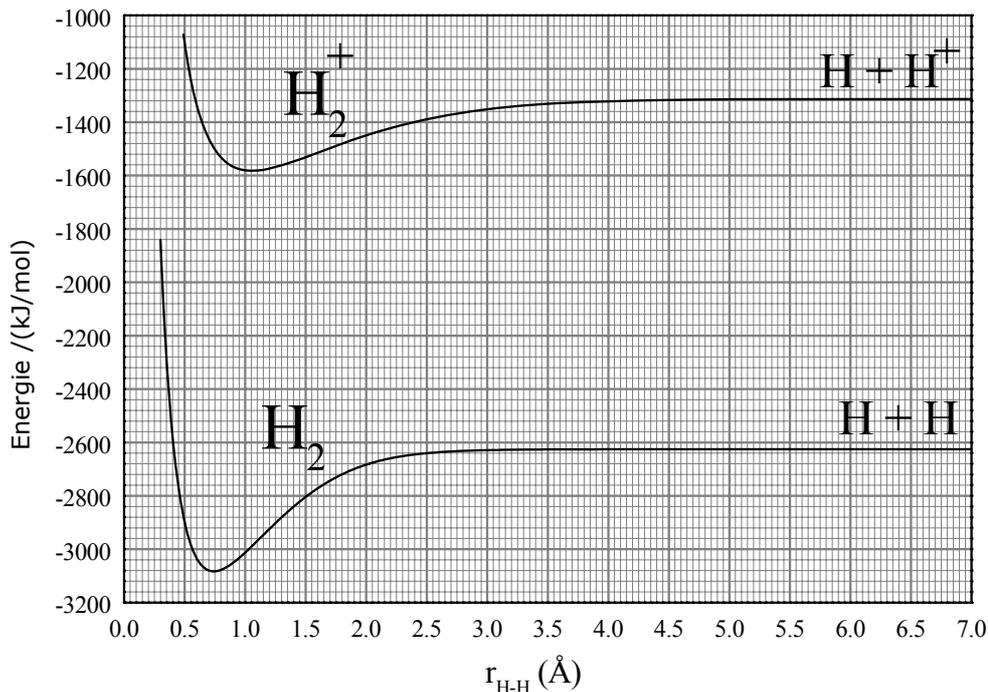
f) Berechnen Sie die Längen der Bindungen in Acetylen. Gehen Sie davon aus, dass die Bindungslängen in beiden Verbindungen identisch sind.

Isotopenmassen

Isotop	H	D= ^2H	^{12}C	^{13}C	^{14}C	^{16}O	^{18}O
Molare Masse/(g/mol)	1,0078	2,0141	12,000	13,003	14,003	15,995	17,999

Aufgabe 4-6

Im folgenden Graph sind die Potenzialkurven des H_2 -Moleküls und seines Kations H_2^+ gezeigt. Verwenden Sie den Graphen, um die folgenden Fragen zu beantworten.



Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

Bestimmen Sie mit Hilfe des Diagramms die folgenden Werte möglichst genau:

- a) Die Gleichgewichts-Bindungslängen von H_2 und H_2^+ .
- b) Die Bindungsenergien von H_2 und H_2^+ .
- c) Die Ionisierungsenergie des H_2 Moleküls?
- d) Die Ionisierungsenergie des H-Atoms?

Man benutzt elektromagnetische Strahlung mit der Frequenz $3,9 \cdot 10^{15}$ Hz um H_2 zu ionisieren.

- e) Wie groß ist die Geschwindigkeit des austretenden Elektrons? (Vernachlässigen Sie molekulare Schwingungsenergien.) $m(\text{Elektron}) = 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg.

He_2 ist eine unbekanntes Spezies, während He_2^+ schon gefunden wurde.

- f) Ermitteln Sie anhand eines qualitativen MO-Diagramms jeweils die Bindungsordnung und diskutieren Sie den Sachverhalt.

Aufgabe 4 – 7 Blei

Blei wird aus natürlich vorkommenden Bleisulfid (PbS) gewonnen. Es gibt dafür zwei Verfahren: Das sogenannte Röstreaktionsverfahren und das sogenannte Röstreduktionsverfahren. In beiden Fällen wird Bleisulfid zunächst "geröstet", wobei die Oxidationsstufe des Bleis unverändert bleibt. In Abhängigkeit der Sauerstoffzufuhr lassen sich zwei unterschiedliche bleihaltige Produkte und eine gasförmige Verbindung erhalten.

- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Reaktionen mit viel und mit weniger Sauerstoff beim Röstprozess.

Nach dem Röstprozess werden die Reaktionsprodukte weiter umgesetzt. Die gasförmige Verbindung fällt bei vielen $r(H-H) \text{ \AA}$ Prozessen an und wird mit einer anderen schwefelhaltigen Komponente zur Gewinnung von elementarem Schwefel zur Reaktion gebracht. Hierbei findet eine Komproportionierungsreaktion statt.

- b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung zur Gewinnung von Schwefel. Ordnen Sie allen Elementen Oxidationszahlen zu. Wie heißt dieses Verfahren?

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

In stark alkalischer Lösung (etwa ab pH = 12) liegt Blei in Form eines $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$ Komplexes vor.

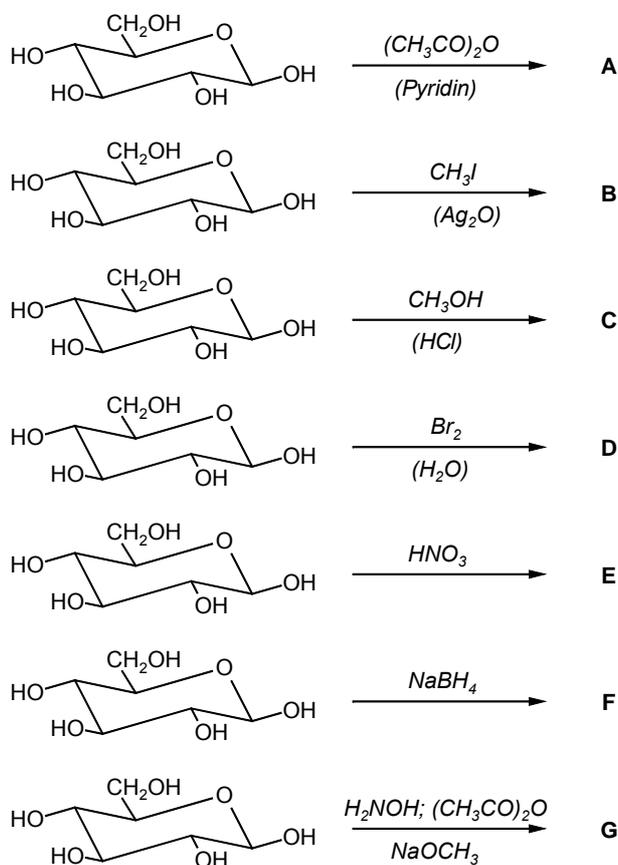
- f) Welche Struktur sollte dieses Komplex-Anion nach dem Elektronen-Abstoßungsmodell (VSEPR-Modell) aufweisen. Zeichnen Sie eine räumliche Darstellung.
- g) Formulieren Sie die Reaktionen einer wässrigen Pb(II)-Lösung mit folgenden Lösungen
- i) verd. Schwefelsäure ii) konz. Schwefelsäure
- iii) wässrige Iodid-Lösung iv) Ammoniak-Lösung.

Aufgabe 4-8 Zucker

Zucker gehen eine Vielzahl chemischer Reaktionen ein.

Im nachfolgenden Reaktionsschema werden verschiedene Reaktionen von β -D-Glucopyranose skizziert.

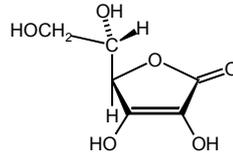
Gebildet werden dabei: Monocarbonsäuren des Zuckers, ein reduzierter Zucker, eine D-Pentose, ein Glykosid, ein Ester und ein Ether.



Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

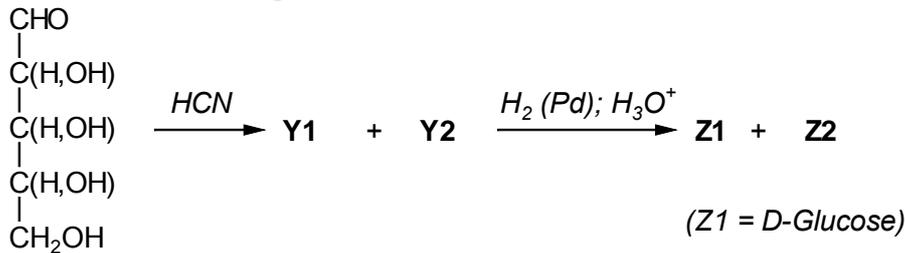
- a) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen A bis G an.
Zeichnen Sie dazu die Verbindungen A bis C in der Sessel-Schreibweise und die Verbindungen D bis G in der Fischerprojektion.

Vitamin C (Ascorbinsäure) hat die folgende Struktur:



- b) Bestimmen Sie alle stereogenen Zentren von Vitamin C und bezeichnen Sie die einzelnen Zentren nach der R/S-Nomenklatur.
- c) Liegt in der abgebildeten Struktur ein D- oder L-Zucker vor? Begründen Sie Ihre Entscheidung anhand einer entsprechenden Zeichnung der Strukturformel!

Die Struktur des Zuckers X soll bestimmt werden. Dazu werden die nachfolgenden Reaktionen durchgeführt:



Verbindung X

- d) Geben Sie die Fischerprojektionen für die Verbindungen X, Y1, Y2, Z1 und Z2 an.
- e) Verbindung Z2 bildet in Wasser zwei Pyranose-Formen Z21 und Z22 aus. Zeichnen Sie die beiden Strukturen Z21 und Z22 nach Haworth.

Aufgabe 4-9 Strukturbestimmung mit IR- und NMR-Analyse

2-Methylpropen wird mit HBr unter zwei verschiedenen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Die beiden unterschiedlichen Reaktionen führen zu zwei unterschiedlichen Verbindungen.

- a) Formulieren Sie die zwei Reaktionsschemata und geben Sie die Strukturformeln der beiden entstehenden Produkte an. Nach welchen Reaktionsmechanismen bilden sich die beiden Produkte?

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

Mit Hilfe von ^{13}C -NMR-Spektren soll entschieden werden, welche Verbindung sich gebildet hat. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Produktes von Reaktion 1 zeigt dabei die nachfolgenden Signale: δ (ppm, CDCl_3 , 300 K). 21.6 (Quartett), 30.7 (Dublett), 43.7 (Triplett). Das Verhältnis der Intensitäten beträgt: Quartett : Dublett : Triplett = 2 : 1 : 1.

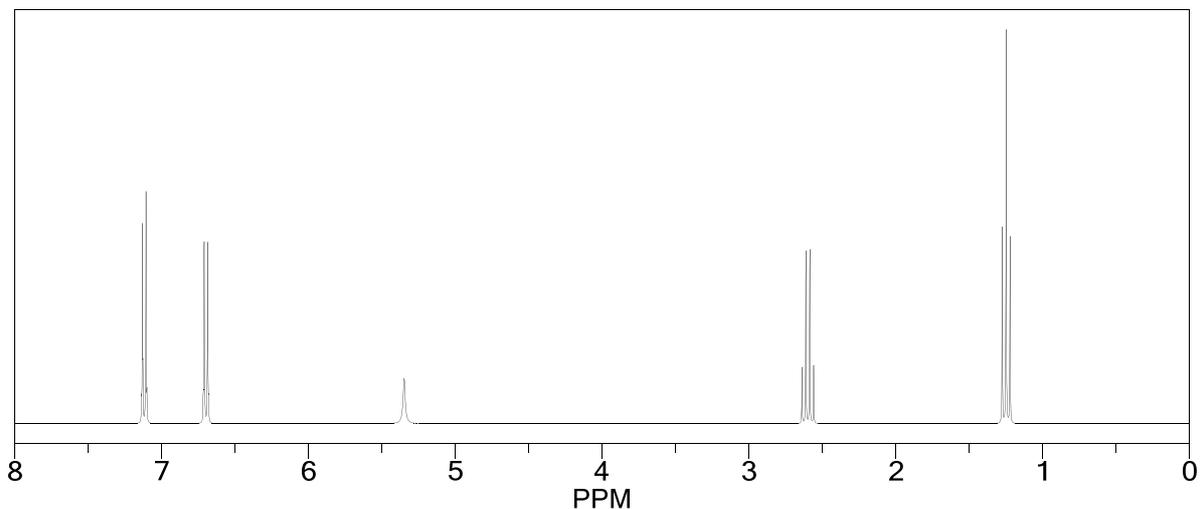
(Das ^{13}C -NMR-Spektrum wurde NICHT ^1H -breitbandentkoppelt aufgenommen.)

b) Für welche der Verbindungen gilt das obige ^{13}C -NMR-Spektrum? Begründen Sie Ihre Entscheidung mit Hilfe des Spektrums.

c) Welche ^{13}C -NMR Absorptionssignale erwarten Sie für das in Aufgabe a) synthetisierte zweite Produkt? Geben Sie die Anzahl der Signale und das Kopplungsmuster wieder. Welches Intensitätsverhältnis der Signale erwarten Sie?

Für eine weitere Verbindung mit der Summenformel $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ wurden ein ^1H -NMR-Spektrum und ein Infrarot-Spektrum aufgenommen.

Das ^1H -NMR-Spektrum sieht wie folgt aus:



Folgende charakteristische Daten wurden erhalten:

^1H -NMR

Multiplizität	chem. Verschiebung	Intensität
Triplett	1,25 δ	3
Quartett	2,60 δ	2
Singulett	5,35 δ	1
Multipllett	6,7-7,12 δ	4

Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

IR-Spektroskopie

Peakcharakteristik	Wellenzahl
breite Bande	3500 cm ⁻¹
Bande	1500 cm ⁻¹
Bande	1600 cm ⁻¹
Bande	830 cm ⁻¹

d) Schlagen Sie eine Struktur vor, die mit den obigen Spektren übereinstimmt. Ordnen Sie möglichst viele Signale und Banden aus den beiden Spektren den verschiedenen Atomen der Verbindung zu. (Eine Tabelle charakteristischer IR-Banden steht zur Verfügung !)

Die Verbindung N,N-Dimethylformamid zeigt bei Zimmertemperatur insgesamt drei Signale im ¹H-NMR-Spektrum: 2,9 δ (Singulett), 3,0 δ (Singulett), 8,0 δ (Singulett).

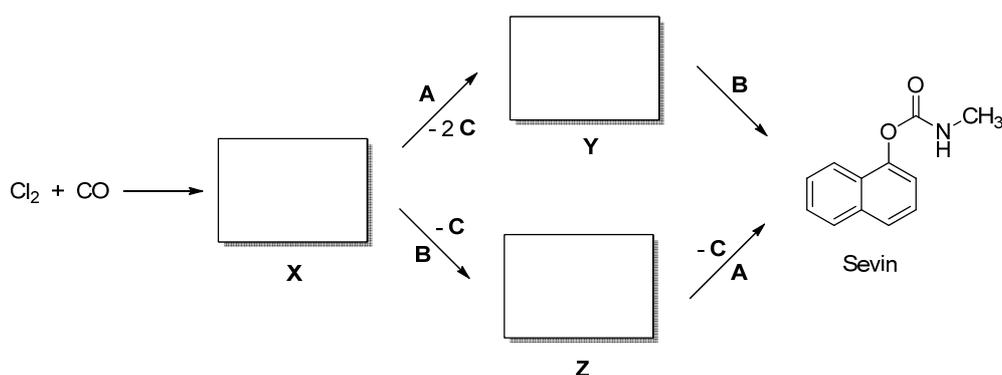
Erhitzt man die Verbindung auf etwa 180 °C, zeigt das ¹H-NMR-Spektrum zwei Signale: 2,95 δ (Singulett), 8,0 δ (Singulett).

e) Erklären Sie an Hand der Spektren dieses Verhalten der Verbindung.

Aufgabe 4 – 10 Zwei industrielle Chemie-Unfälle

Bhopal (Indien), 1984

Die Katastrophe von Bhopal zählt zu den schlimmsten Chemieunglücken der Geschichte. Konservative Schätzungen gehen davon aus, dass der Austritt der flüchtigen Substanz **Y** ca. 10 000 Tote und 200 000 Verletzte zur Folge hatte. In der dortigen Anlage wurde das Insektizid Sevin hergestellt. Eine alternative Syntheseroute, die eine deutsche Firma verwendete, ergibt Sevin aus den gleichen Ausgangsstoffen über ein weitaus weniger gefährliches Intermediat **Z**. In beiden Synthesemethoden entsteht das flüchtige, niedermolekulare Gas **C**.

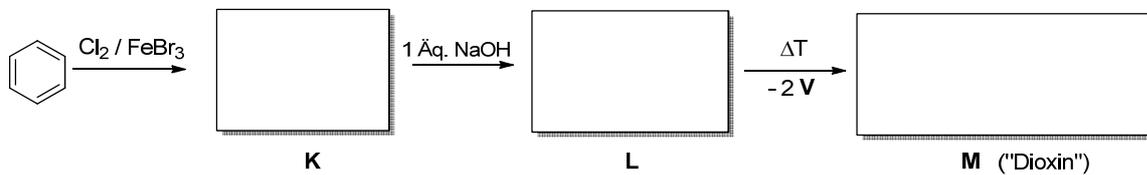


Aufgaben 4. Runde, (Theorie)

- a) Wie lauten die Strukturformeln von **X**, **Y** und **Z**? Welche Reagenzien **A** und **B** kommen zum Einsatz? Was ist **C**?
- b) Welchen Trivialnamen hat **X**? In welche Stoffklasse gehört **Y**? Wie heißt **B**?

Seveso (Italien), 1976

Bei der Herstellung der Verbindung **L** durch Umsetzung von inversionssymmetrischem **K** ($M = 215,89 \text{ g/mol}$) mit einem Äquivalent NaOH geschah in Seveso im Jahr 1976 ein folgenschweres Unglück. Dabei überhitzte ein Kessel, so dass **L** unter Kondensation zu **M** („Dioxin“) weiterreagieren konnte.



- c) Welche Strukturformeln haben **K**, **L** und **M**? Was ist **V**?
- d) Um welche Reaktion handelt es sich bei der Umsetzung von **K** zu **L**? Geben Sie einen Mechanismus an! Wie wird das entstehende Intermediat stabilisiert?
- e) Was ist die Triebkraft der Reaktion von **L** zu **M**? Warum wurde diese Reaktion bei erhöhter Temperatur im Kessel besonders begünstigt?

Vierte Runde (Praxis)

Aufgabe 4-11 Synthese von Glucosepentaacetat

In diesem Experiment wird das Pentaacetylderivat von Glucose durch Veresterung von Glucose mit Essigsäureanhydrid hergestellt.

Geräte:

Stativ, Stativklammern und Muffen (jeweils 2 x), 100-mL-Rundhalskolben, 100/250-mL-Rundhalskolben, 2 Korkringe, Rückflusskühler, Schläuche, Magnetrührer mit Magnetrührstäbchen, Ölbad, 400 mL Becherglas, Spatel, Glasstab, Glasstab mit Wischer, Vakuumpumpe, Saugflasche, Büchner-Trichter, Papierfilter (4 Rundfilter), Plastischüssel, tariertes 100-mL-Becherglas mit Nummer für Produkt.

Chemikalien:

D-Glucose (4 g bereits im Rundkolben)

Natriumacetat (Trihydrat) (2 g in Kunststoffdose)

Essigsäureanhydrid (ätzend, C) (20 g im Reagenzglas)

Ethanol (gesundheitsschädlich, Xn)

Silikon-Öl für Ölbad

demineralisiertes Wasser

Eis

Sicherheitsvorschriften:

Schutzkleidung und Schutzbrille tragen!

Durchführung:

In einem 100-mL-Rundkolben wird eine Suspension aus 4 g D-Glucose (0,02 mol), 2 g Natriumacetat (0,01 mol) und 20 g Essigsäureanhydrid (0,2 mol) unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und für 10 Minuten bei leichtem Sieden gehalten. Die heiße Reaktionsmischung wird anschließend in 250 mL Eiswasser gegeben. Das sich abscheidende Öl wird bis zur Verfestigung gerührt und das Reaktionsgemisch dann weitere zehn Minuten unter gelegentlichem Umrühren stehen gelassen. Der Niederschlag wird mit Hilfe eines Büchner-Trichters abfiltriert und mit etwa 100 mL demineralisiertem Wasser gewaschen. Der Feststoff wird im Rundkolben zweimal aus Ethanol umkristallisiert und bei 80°C im Trockenschrank getrocknet.

Entsorgung:

Flüssige Materialien werden in die bereitgestellten Abfallgefäße entsorgt. Die Filterpapiere können in den Hausmüll gegeben werden.

Aufgaben 4. Runde (Praxis)

- Bestimmen Sie die theoretische und Ihre Ausbeute in % bezogen auf D-Glucose.*
- Zeichnen Sie eine Strukturformel des Produktes.*
- Der Schmelzpunkt des Produktes kann unter Umständen stark variieren. Woraan könnte dies liegen?*

Geben Sie Ihr Produkt, nachdem Sie die Ausbeute bestimmt haben, in dem bereitgestellten Becherglas beim Assistenten ab. Tragen Sie die Nummer Ihres Becherglases auf dem Antwortbogen ein.

Aufgabe 4-12 Komplexometrische Bestimmung von Eisen(II) und Eisen(III)

In diesem Experiment wird Eisen in zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen bestimmt. Zunächst ermittelt man die Massenkonzentration β von Eisen(III) durch eine direkte Titration mit Na_2EDTA -Maßlösung gegen 5-Sulfosalicylsäure. Im Anschluss wird eine weitere Probe mit Salpetersäure versetzt und die Gesamtmassenkonzentration β von Eisen bestimmt.

Geräte:

100-mL-Messkolben mit Stopfen, 20-mL-Vollpipette, 10-mL-Vollpipette, 2-mL-Messpipette, Peleusball, 2 Weithals-Erlenmeyerkolben, Spatel, 25-mL-Bürette, Stativmaterial, Bürettenklammer, Bürettentrichter, Bunsenbrenner, Vierfuß mit Ceranplatte

Chemikalien:

Dinatrium-ethylendiamintetraacetat-Dihydrat, $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Maßlösung $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0,1 \text{ mol/L}$, (am Ende der Laborbank)

5-Sulfosalicylsäure-Lösung, $w = 5 \%$ in Ethanol, (am Ende der Laborbank)

Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$, (reizend, Xi)

Salpetersäure konz., $w(\text{HNO}_3) = 65 \%$ (ätzend, C) (im Abzug mit Pipette)

demineralisiertes Wasser, H_2O

Probenlösung im 100-mL-Messkolben (Bitte unbedingt die Nummer des Kolbens auf dem Antwortblatt angeben!)

Sicherheitsvorschriften: Schutzbrille und Schutzkittel tragen!

Aufgaben 4. Runde (Praxis)

Durchführung:

Die Probelösung (100 mL Messkolben) wird mit demineralisiertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt und gut durchmischt

Zur Bestimmung von Eisen(III) werden mit einer Vollpipette genau 20 mL der Probelösung in einen Erlenmeyerkolben überführt, mit 0,5 mL verdünnter Salzsäure versetzt und mit demineralisiertem Wasser auf ein Arbeitsvolumen von etwa 100 mL aufgefüllt. Nach Zugabe von knapp 1 mL der 5-Sulfosalicylsäure-Lösung wird mit Na₂EDTA-Maßlösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) von violett nach leicht gelb titriert. Kurz vor Ende der Titration sollte die Zugabe der Na₂EDTA-Maßlösung sehr langsam erfolgen.

Zur Bestimmung von Eisen(III) und Eisen(II) werden genau 10 mL der Probelösung in einen Erlenmeyer überführt, mit etwa 20 mL demineralisiertem Wasser verdünnt und mit etwa 1 mL konz. Salpetersäure versetzt (Abzug!). Die Reaktionsmischung wird für mindestens eine Minute unter Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird mit demineralisiertem Wasser das Arbeitsvolumen auf etwa 100 mL aufgefüllt, mit knapp 1 mL 5-Sulfosalicylsäure-Lösung versetzt und mit Na₂EDTA-Maßlösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) von violett nach leicht gelb titriert. Kurz vor Ende der Titration sollte die Zugabe der Na₂EDTA-Maßlösung sehr langsam erfolgen.

Entsorgung:

Die austitrierten Lösungen sowie Reste der Na₂EDTA-Lösung können in den Ausguss gegeben werden.

- a) *Berechnen Sie die Massenkonzentration β in mg/L an Eisen(III) in Ihrer Probelösung!*
- b) *Berechnen Sie die Massenkonzentration β in mg/L an Eisen(II) und Eisen(III) in Ihrer Probelösung!*
- c) *Wie hoch ist die Massenkonzentration β in mg/L an Eisen(II) in Ihrer Probelösung.*
- d) *Aus welchem Grund wird die Probelösung mit konzentrierter Salpetersäure gekocht? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung!*

Aufgaben 4. Runde (Praxis)

Teil 2

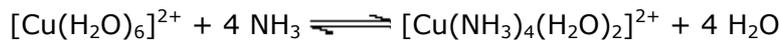
Die Lösungen der Aufgaben der vier Auswahlrunden

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

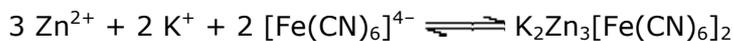
- a) Bei dem weißen Rückstand handelt es sich um Zinnstein (SnO₂), welcher durch das oxidative Lösen entsteht.
Verantwortlich für die blaue Fluoreszenz sind Zinnchloride.
Zink dient dazu, den schwerlöslichen Zinnstein durch Reduktion von Sn(IV) zu Sn(II) in Lösung zu bringen.

- b) Kupfertetraammin-Komplex



- c) Der Niederschlag besteht aus schwarzem Kupfersulfid und weißem Zinksulfid.

- d) Der Niederschlag besteht aus dem schwerlöslichen Zinksalz $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$



- e) In jeder Probe befinden sich 395,4 mg der Legierung.

Kupfer: Gefundener Mittelwert: 295,05 mg Cu, dies entspricht 74,6 % Cu

Zink: Gefundener Mittelwert: 264,75 mg
 $\frac{264,75 \text{ mg} \cdot 65,39 \text{ mg}}{178,39 \text{ mg}} = 97,05 \text{ mg}$ dies entspricht 24,5 % Zn.

Zinn: $(100 - 74,6 - 24,5) \% = 0,9 \% \text{ Sn}$

- f) $\text{Zn}^{2+} + 2 (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 2 \text{NH}_4^+ + (\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$

(Auch andere Darstellungen in Ionenform zulässig!)

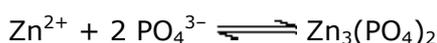
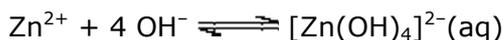


- g) Umschlagsbereich Methylrot: 4,4 – 6,2

$\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ ist im sauren und ammoniakalischen Bereich löslich.

Mögliche Nebenreaktionen (Auswahl, für die volle Punktzahl sollten jeweils mindestens 2 Nebenreaktionen genannt werden).

Zu hoher pH:



Zu tiefer pH:



Lösungen 1.Runde

h) Alkalische Lösung:

Bei pH = 14 beträgt das Potenzial $\text{Zn}/[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ $E = -1,285 \text{ V}$. Damit eine Reduktion von Zn(II) durch Kupfer stattfinden kann, muss das Potenzial von Cu/Cu^{2+} mindestens auf das Potenzial von Zn/Zn^{2+} absinken. Für die Konzentration an Cu(II) ergibt sich somit:

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{1 \text{ mol/L}} \quad (\text{oder } E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c^0} \text{ wobei mit } c^0 \text{ die}$$

Standardkonzentration = 1 mol/L gemeint ist.)

$$-1,285 \text{ V} = 0,34 \text{ V} + \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 373,15 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \cdot \ln \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{1 \text{ mol/L}}$$

$$\Rightarrow c(\text{Cu}^{2+}) = 1,268 \cdot 10^{-44} \text{ mol/L}$$

Für die Zahl der Kupfer(II)-Ionen in 1 L Lösung ergibt sich damit:

$$Z = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,268 \cdot 10^{-44} \text{ mol L}^{-1} / 1 \text{ mol} = 7,636 \cdot 10^{-21} \text{ L}^{-1}$$

Zink(II)-chlorid-Lösung:

Die 10 %-ige Zink(II)-chlorid-Lösung ($d = 1 \text{ kg/m}^3$) besitzt eine Zn^{2+} -Konzentration von 0,73 mol/L. Damit ergibt sich für das Potenzial Zn/Zn^{2+} :

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{1 \text{ mol/L}}$$

$$E = -0,763 \text{ V} + \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 373,15 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \cdot \ln \frac{0,73 \text{ mol/L}}{1 \text{ mol/L}} = -0,768 \text{ V}$$

Für die Konzentration der Kupfer(II)-Ionen (s. o.) ergibt sich damit:

$$-0,768 \text{ V} = 0,34 \text{ V} + \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 373,15 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \cdot \ln \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{1 \text{ mol/L}}$$

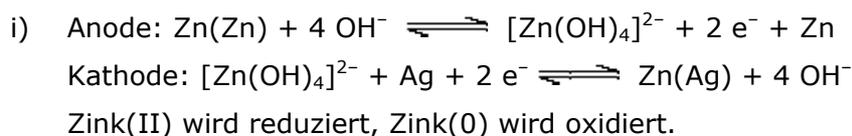
$$\Rightarrow c(\text{Cu}^{2+}) = 1,172 \cdot 10^{-30} \text{ mol/L}$$

Nernstsche Formeln siehe oben

Für die Zahl der Kupfer(II)-Ionen in 1 L Lösung ergibt sich damit

$$Z = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,172 \cdot 10^{-30} \text{ mol/L}}{1 \text{ mol}} = 7,058 \cdot 10^{-7} \text{ L}^{-1}$$

Die Konzentration an Kupfer(II)-Ionen ist in beiden Fällen so gering, dass Kupfer nicht als Reduktionsmittel in Frage kommen kann.



j) Die Legierungsbildung ist der Abscheidung auf reinem Zinkmetall bevorzugt.

k) Cadmium und Zink bilden ein Eutektikum / keine intermetallische Verbindung. Daher findet dieser Prozess nicht bevorzugt statt.

Lösungen 1.Runde

- l) Die Einteilung nach Phasen und Strukturtypen erfolgt nach dem Verhältnis der Summe der Valenzelektronen zu der Summe der Atome. Die Zahl der zu berücksichtigen Valenzelektronen entspricht der Nummer der Gruppe im Periodensystem (alte Nomenklatur mit Haupt- und Nebengruppen). Eine Ausnahme bilden die Elemente der achten Nebengruppe, deren Zahl an Valenzelektronen wird gleich Null gesetzt. Die Hume-Rothery-Phasen zeichnen sich jeweils durch bestimmte Elektronen-Atom-Verhältnisse aus. Die drei wichtigsten Vertreter sind die β -, γ - und ε -Phasen.

Phase	Strukturtyp	Beispiele	Verhältnis Valenzelektronenzahl : Atom- zahl
β -Phase	kubisch- raumzent- rierte Struktur	CuZn	$(1+2) : (1+1) = 3 : 2$
γ -Phase	komplizierte kubische Struktur	Cu ₅ Zn ₈	$(5+16) : (5+8) = 21 : 13$
ε -Phase	hexagonal- dichteste Kugelpa- ckung	CuZn ₃	$(1+6) : (1+3) = 7 : 4$

- m) Die Messing-Probe hat die allgemeine Zusammensetzung Cu_xZn_y. Die Phase enthält 24,45 % Kupfer und 75,55 % (100 % - 24,45 %) Zink.

Es gilt:

$$0,2445 = \frac{x \cdot M(\text{Cu})}{x \cdot M(\text{Cu}) + y \cdot M(\text{Zn})} \quad (1) \quad \text{und} \quad 0,7555 = \frac{y \cdot M(\text{Zn})}{x \cdot M(\text{Cu}) + y \cdot M(\text{Zn})} \quad (2)$$

$$(1)/(2): \quad \frac{0,2445}{0,7555} = \frac{x \cdot M(\text{Cu})}{y \cdot M(\text{Zn})}$$

mit $M(\text{Cu}) = 63,546 \text{ g mol}^{-1}$ $M(\text{Zn}) = 65,39 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich:

$$0,3236 = 0,9718 \cdot \frac{x}{y} \quad y = 3.003 x \quad \Rightarrow \quad y \approx 3 x$$

Stöchiometrische Zusammensetzung der Messing-Probe: CuZn₃.

Verhältnis von Valenzelektronen zu Atomen: $(1 + 6) : (1 + 3) = 7 : 4$.

Es handelt sich um eine ε -Phase mit dem Strukturtyp der hexagonal dichtesten Kugelpackung.

Lösungen 1.Runde

- n) Die stöchiometrische Zusammensetzung von Bronze der ϵ -Phase lautet Cu_3Sn mit einem Valenzelektronen-Atom-Verhältnis von $(3 + 4) : (3 + 1) = 7 : 4$ entsprechend der Messing-Probe.

Der Massenanteil Kupfer in Prozent beträgt:

$$\frac{3 \cdot M(\text{Cu})}{3 \cdot M(\text{Cu}) + M(\text{Sn})} \cdot 100 \% = \frac{3 \cdot 63,546 \text{ g mol}^{-1}}{3 \cdot 63,546 \text{ g mol}^{-1} + 118,71 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 100 \% = 61,63 \%$$

Für die alternative γ -Phase Cu_5Zn_8 ergibt sich für eine Bronze gleicher Phase:

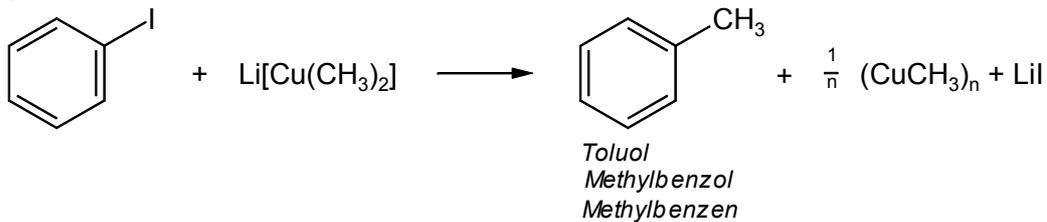
$\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$

Massenanteil Kupfer:

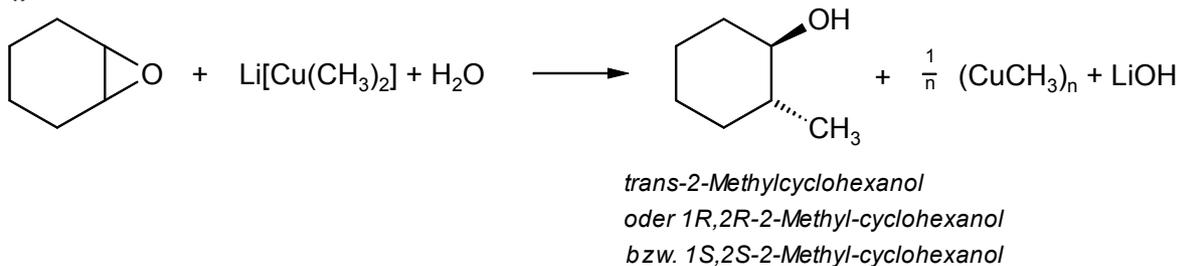
$$\frac{31 \cdot M(\text{Cu})}{31 \cdot M(\text{Cu}) + 8 \cdot M(\text{Sn})} \cdot 100 \% = \frac{31 \cdot 63,546 \text{ g mol}^{-1}}{31 \cdot 63,546 \text{ g mol}^{-1} + 8 \cdot 118,71 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 100 \% = 67,47 \%$$

- o) $\text{CH}_3\text{Li} + \text{CuI} \longrightarrow \frac{1}{n} (\text{CuCH}_3)_n + \text{LiI}$
 $\frac{1}{n} (\text{CuCH}_3)_n + \text{CH}_3\text{Li} \longrightarrow \text{Li}[\text{Cu}(\text{CH}_3)_2]$

p)

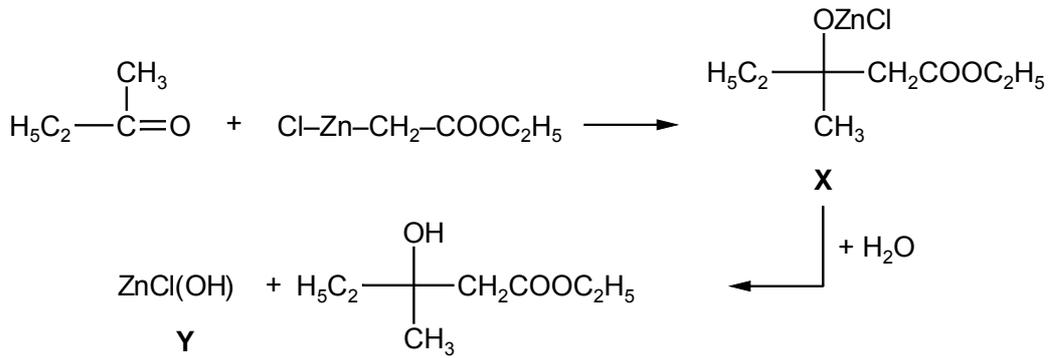


q)

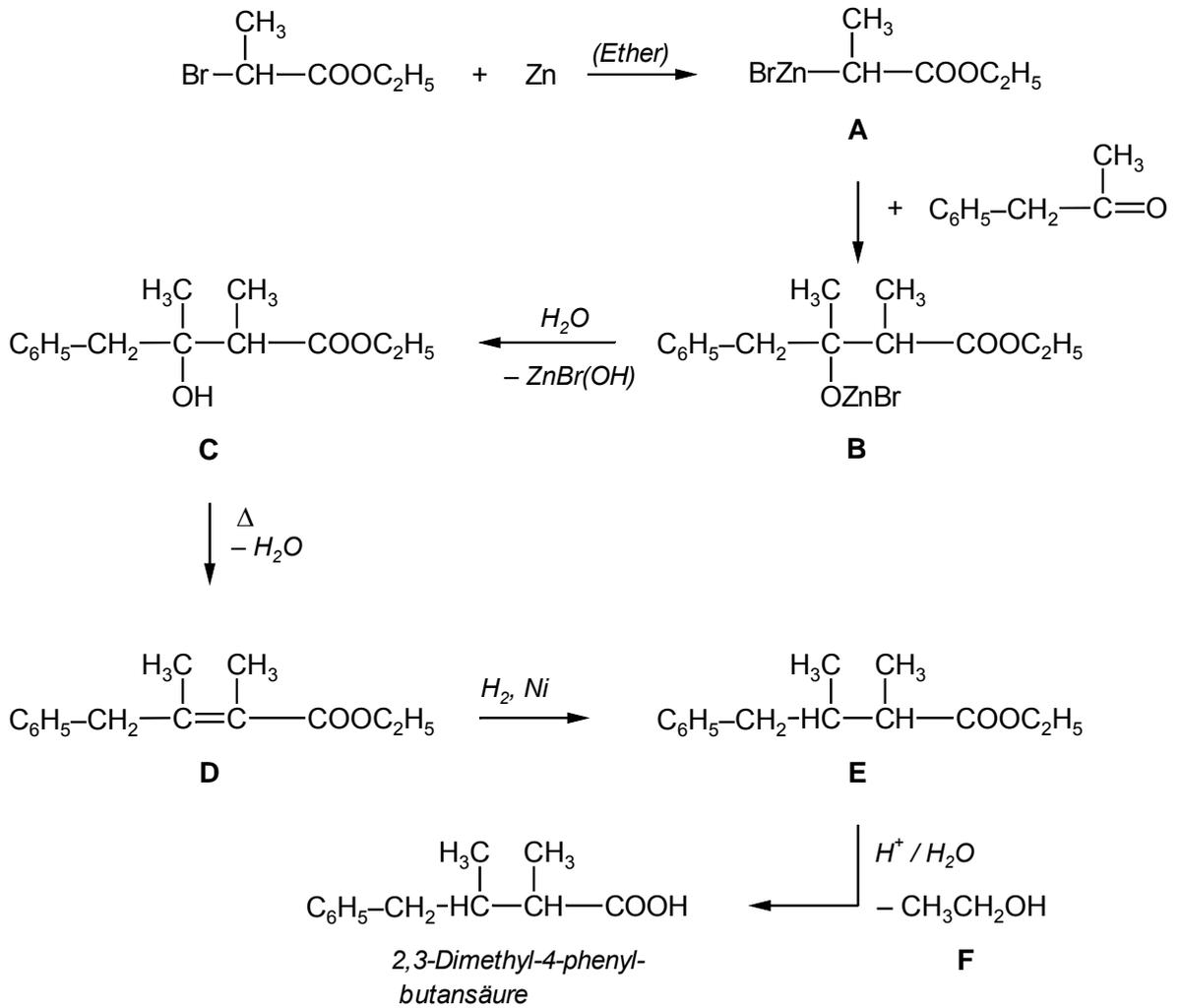


r)

Lösungen 1.Runde



s)



Die Lösungen der zweiten Runde

Lösung Aufgabe 2-1:

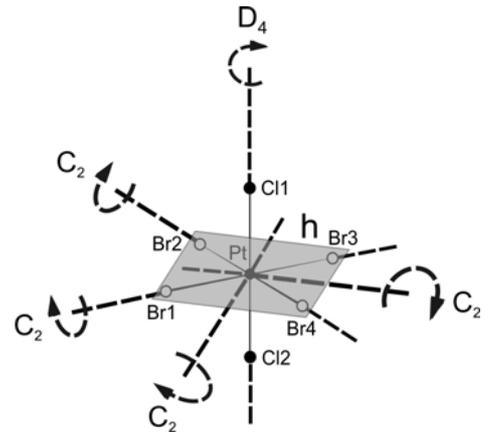
- a) $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ $[\text{PtClBr}_5]^{2-}$ *cis*- $[\text{PtCl}_2\text{Br}_4]^{2-}$ *trans*- $[\text{PtCl}_2\text{Br}_4]^{2-}$
fac- $[\text{PtCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$ *mer*- $[\text{PtCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$ *cis*- $[\text{PtCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$ *trans*- $[\text{PtCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$
 $[\text{PtCl}_5\text{Br}]^{2-}$ $[\text{PtCl}_6]^{2-}$

b) D_{4h}

- c) Vierzählige Drehachse (D_4) entlang der Cl1-Pt-Cl2-Bindung (Die Drehachse der höchsten Zähligkeit hat Priorität.).

Außerdem gibt der Buchstabe D zusammen mit dem Index 4 an, dass vier zweizählige Drehachsen senkrecht zur vierzähligen D_4 -Drehachse vorhanden sind.

Zwei zweizählige Drehachsen verlaufen jeweils entlang der Br1-Pt-Br3-Achse und der Br2-Pt-Br4-Achse und zwei weitere in einem Winkel von 45° zu den Br-Pt-Br-Achsen.



Senkrecht zur vierzähligen Drehachse befindet sich

eine Spiegelebene (Index h), welche die Atome Pt, Br1, Br2, Br3 und Br4 enthält. In dieser Ebene liegen die vier zweizähligen Drehachsen.

- d) $\mathbf{X} = \textit{fac}$ - $[\text{PtCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$.

Bei der Umsetzung von $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ mit Cl^- entsteht in einem ersten schnellen Schritt $[\text{PtClBr}_5]^{2-}$. Nach Substitution des ersten Bromo-Liganden ist in der entstandenen gemischt substituierten Cl-Pt-Br-Achse entsprechend der *trans*-Reihe der Chloro-Ligand gelockert und der Bromo-Ligand gefestigt. In gemischt substituierten Achsen ist daher ein weiterer Austausch vom Brom gegen Chlor erschwert. Da Substitutionen der *trans*-gefestigten Bromo-Liganden wesentlich langsamer verlaufen, spielen sie als Nebenreaktionen fast keine Rolle. In den folgenden Substitutionsschritten wird bevorzugt jeweils ein Bromo-Ligand der beiden übrigen symmetrisch substituierten Br-Pt-Br-Achsen durch Chlor ersetzt.

- e) Am wahrscheinlichsten ist die Bildung von *trans*- $[\text{PtCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$ und *trans*- $[\text{PtCl}_2\text{Br}_4]^{2-}$.

Bei der Umsetzung von $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ mit Br^- entsteht in einem ersten langsamen Schritt $[\text{PtCl}_5\text{Br}]^{2-}$. Der Chloro-Ligand der gemischt substituierten Cl-Pt-Br-Achse ist nun *trans*-gelockert und wird in einem folgenden sehr schnellen Schritt unter Bildung von *trans*- $[\text{PtCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$ substituiert. *trans*- $[\text{PtCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$ reagiert wiederum langsam zu *mer*- $[\text{PtCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$, das sich erneut aufgrund der *trans*-Lockerung eines Chloro-Liganden

Lösungen 2. Runde

schnell mit weiterem Br⁻ zu *trans*-[PtCl₂Br₄]²⁻ umgesetzt. In analoger Weise führt die weitere Substitution zum Endprodukt [PtBr₆]²⁻.

- f) Die Molmassen der beiden Komplexsalze betragen:

$$(TBA)_2[PtCl_5Br] : M = 936,61 \text{ g/mol} \quad (TBA)_2[PtCl_3Br_3] : M = 1025,42 \text{ g/mol}$$

Das Gemisch hat die Zusammensetzung x Mol (TBA)₂[PtCl₅Br] und y Mol

(TBA)₂[PtCl₃Br₃]. Für den Gehalt an Brom gilt:

$$\frac{(x+3y) \cdot 79,9 \text{ g/mol}}{x \cdot 936,61 \text{ g/mol} + y \cdot 1025,42 \text{ g/mol}} = 0,112 \quad x+3y = 0,112 \cdot \frac{(936,61x + 1025,42y)}{79,9}$$

$$x + 3y = 1,313x + 1,437y$$

$$x = 4,994y \quad x \approx 5y$$

$$c((TBA)_2[PtCl_5Br]) : c((TBA)_2[PtCl_3Br_3]) = 5 : 1.$$

- g) Nach Substitution des ersten Chloratoms ist das zweite in der nun vorhandenen unsymmetrisch substituierten F-Pt-Cl-Achse aufgrund des *trans*-Effektes gefestigt und einer weiteren Substitution schwerer zugänglich. Es wird im weiteren Verlauf bevorzugt jeweils ein Chloratom der noch verbleibenden Cl-Pt-Cl-Achsen durch Fluor substituiert.
- h) Fluor ist elektronegativer als Chlor und entzieht daher dem zentralen Platinatom mehr Elektronendichte. Je größer das Verhältnis von Fluor zu Chlor in einer Komplexverbindung ist, desto mehr Elektronendichte wird dem Zentralatom entzogen. Eine geringere Elektronendichte am Zentralatom bedeutet eine geringere magnetische Abschirmung, die chemischen Verschiebungen der höher fluorierten Komplexverbindungen erscheinen daher bei tieferem Feld (größeren ppm-Werten).
- i) Durch Kopplung benachbarter Kerne kommt es zu einer Signalaufspaltung. Die Zahl der Signale eines Multipletts, die Multiplizität M, ist gegeben durch: $M = 2nI + 1$. n ist die Anzahl der äquivalenten Nachbaratome, I ist deren Kernspin. Für die betrachteten NMR-aktiven Isotope ¹⁹⁵Pt und ¹⁹F beträgt der Kernspin jeweils I = 1/2. In der natürlichen Isotopenverteilung der beiden Elemente sind dies die einzig NMR-aktiven Isotope. ¹⁹F ist weiterhin ein Reinelement, so dass immer alle Fluoratome im NMR sichtbar sind.

Damit gilt im Platin-Fluor-System: $M = n + 1$

Die relativen Intensitäten entsprechen bei I = 1/2 den Binominalkoeffizienten.

Komplexverbindung	Anzahl der koppeln den Nachbarkerne mit I = 1/2	Multiplizität M	relative Intensitäten
(TBA) ₂ [PtCl ₆]	0	1 (Singulett)	1
(TBA) ₂ [PtFCl ₅]	1	2 (Dublett)	1 : 1
<i>cis</i> -(TBA) ₂ [PtF ₂ Cl ₄]	2	3 (Triplett)	1 : 2 : 1
<i>fac</i> -(TBA) ₂ [PtF ₃ Cl ₃]	3	4 (Quartett)	1 : 3 : 3 : 1

- j) Die relativen Intensitäten der kompletten Multiplett-Signale lauten:

Lösungen 2. Runde

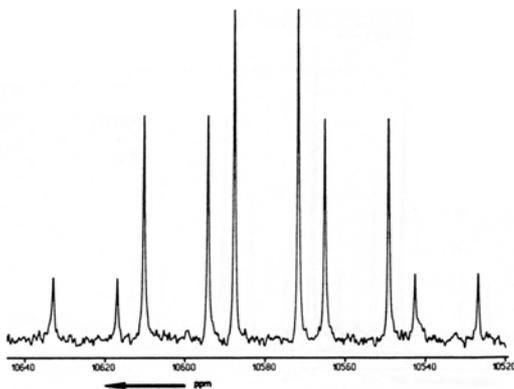
Komplexverbindung	chem. Verschiebung / ppm	relative Intensitäten der Einzelsignale	relative Intensitäten der Multiplett-Signale
$(\text{TBA})_2[\text{PtCl}_6]$	4749,93	0,242	0,242
$(\text{TBA})_2[\text{PtFCl}_5]$	5831,01	0,242	0,484
	5845,89	0,242	
<i>cis</i> - $(\text{TBA})_2[\text{PtF}_2\text{Cl}_4]$	6887,18	0,303	1,212
	6902,11	0,606	
	6917,04	0,303	
<i>fac</i> - $(\text{TBA})_2[\text{PtF}_3\text{Cl}_3]$	7899,64	0,333	2,666
	7914,68	1	
	7929,72	1	
	7944,75	0,333	

$$c((\text{TBA})_2[\text{PtCl}_6]) : c((\text{TBA})_2[\text{PtFCl}_5]) : c(\textit{cis}\text{-}(\text{TBA})_2[\text{PtF}_2\text{Cl}_4]) : c(\textit{fac}\text{-}(\text{TBA})_2[\text{PtF}_3\text{Cl}_3])$$

$$1 : 0,484 / 0,242 : 1,212 / 0,242 : 2,666 / 0,242$$

$$1 : 2 : 5 : 11$$

k)



(Eine Skizze ohne die Skala reicht aus.)

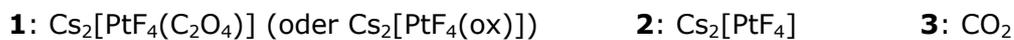
Man erwartet durch Kopplung des ^{195}Pt -Kerns mit vier magnetisch äquivalenten ^{19}F -Kernen der symmetrisch substituierten F-Pt-F-Achsen ein Quintett von Signalen mit relativen Intensitäten von 1:4:6:4:1. Die Signale des Quintetts spalten durch die Kopplung des ^{195}Pt -Kerns mit dem einen ^{19}F -Kern der unsymmetrisch substituierten F*-Pt-Cl-Achse jeweils zu einem Dublett mit den relativen Intensitäten 1:1 auf. Es resultiert ein Dublett von Quintetts. Da die Kopplungskonstante $^1J(\text{PtF}^*)$ kleiner ist als $^1J(\text{PtF})$, erhält man ein Multiplett mit den relativen Intensitäten 1:1:4:4:6:6:4:4:1:1.

- l) Rechnet man die angegebenen Kopplungskonstanten von Hz in ppm um, sind die Signalschwerpunkte der beiden Quintetts um $-7,94$ ppm und $7,94$ ppm (jeweils die Hälfte von $^1J(\text{PtF}^*)$) vom gemeinsamen Signalschwerpunkt bei 10580 ppm verschoben. Die Einzelsignale jedes Quintetts haben einen Abstand von $22,36$ ppm ($^1J(\text{PtF})$). Die chemischen Verschiebungen lauten:

Lösungen 2. Runde

$$\begin{aligned}
 10580 \text{ ppm} - 7,94 \text{ ppm} - 2 \cdot 22,36 \text{ ppm} &= 10527,34 \text{ ppm} \\
 10580 \text{ ppm} + 7,94 \text{ ppm} - 2 \cdot 22,36 \text{ ppm} &= 10543,22 \text{ ppm} \\
 10580 \text{ ppm} - 7,94 \text{ ppm} - 22,36 \text{ ppm} &= 10549,7 \text{ ppm} \\
 10580 \text{ ppm} + 7,94 \text{ ppm} - 22,36 \text{ ppm} &= 10565,58 \text{ ppm} \\
 10580 \text{ ppm} - 7,94 \text{ ppm} &= 10572,06 \text{ ppm} \\
 10580 \text{ ppm} + 7,94 \text{ ppm} &= 10587,94 \text{ ppm} \\
 10580 \text{ ppm} - 7,94 \text{ ppm} + 22,36 \text{ ppm} &= 10594,42 \text{ ppm} \\
 10580 \text{ ppm} + 7,94 \text{ ppm} + 22,36 \text{ ppm} &= 10610,3 \text{ ppm} \\
 10580 \text{ ppm} - 7,94 \text{ ppm} + 2 \cdot 22,36 \text{ ppm} &= 10616,78 \text{ ppm} \\
 10580 \text{ ppm} + 7,94 \text{ ppm} + 2 \cdot 22,36 \text{ ppm} &= 10632,66 \text{ ppm}
 \end{aligned}$$

m) Es handelt sich um folgende Verbindungen:



n) Begründung:

1. Das ^{195}Pt -NMR-Spektrum mit einem Multiplett-Signal in Form eines Triplets von Triplets weist auf zwei Gruppen von jeweils zwei untereinander magnetisch äquivalenten Fluoratomen am zentralen Platinatom hin. Es muss sich um eine Komplexverbindung der Konfiguration *cis*- $\text{Cs}_2[\text{PtF}_4\text{L}_2]$ mit zwei *cis*-ständigen, gleichartigen Liganden L (oder einem bidentalen, symmetrischen Chelatliganden) handeln.
2. Massenanteil an Kohlenstoff in $\text{Cs}_2[\text{PtF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]$ ($\text{Cs}_2[\text{PtF}_4(\text{ox})]$): 3,84 %.
3. Die Reaktion von $\text{Cs}_2[\text{PtF}_4]$ mit Chlor ist eine Oxidation und führt unter Konfigurationserhalt der Pt-F₄-Ebene zu einer hexakoordinierten Platin(IV)-Verbindung (*trans*- $\text{Cs}_2[\text{PtF}_4\text{Cl}_2]$). Das ^{195}Pt -NMR-Spektrum belegt den Konfigurationserhalt, das beobachtete Quintett deutet auf vier magnetisch äquivalente Fluoro-Liganden hin.
4. Das bei der Reaktion entstehende Kohlenstoffdioxid (CO_2) ist gasförmig und erzeugt in der geschlossenen Ampulle einen Überdruck.
5. In den Infrarotspektren beobachtet man im Bereich von 1200 bis 1800 cm^{-1} das Verschwinden der Carbonylbanden des Oxalato-Liganden von **1**. Die beiden neuen Banden bei 667 und 2349 cm^{-1} stammen vom entstandenen Kohlenstoffdioxid (**3**).

Lösungen Aufgabe 2-2

- a) 1. Nutzvolumen: $V = \frac{2}{3} \cdot 9000 \text{ L} = 6000 \text{ L}$
- Verbindung **1**: $V_1 = 100/(100+75) \cdot 6000 \text{ L} = 3428,6 \text{ L}$
- Verbindung **2**: $V_2 = 75/(100+75) \cdot 6000 \text{ L} = 2571,4 \text{ L}$
- $\rho = 1 \text{ kg/L} \Rightarrow m_1 = 3428,6 \text{ kg} \quad m_2 = 2571,4 \text{ kg}$
2. $n_1 = m_1/M_1 = 3428,6 \text{ kg}/(0,1 \text{ kg/mol}) = 34285,7 \text{ mol}$

Lösungen 2. Runde

$$n_2 = m_2/M_2 = 2571,4 \text{ kg}/(0,075 \text{ kg/mol}) = 34285,7 \text{ mol}$$

$$3. \quad c_0 = 34285,7 \text{ mol}/6000 \text{ L} = 5,71 \text{ mol/L}$$

b) Konzentration der Edukte nach einem Umsatz von 96%:

$$c_1(t) = c_2(t) = 0,04 \cdot c_0 = 0,04 \cdot 5,71 \text{ mol/L} = 0,2284 \text{ mol/L}$$

$$c_1(t) = \frac{c_0}{1+k \cdot t \cdot c_0} \quad \Rightarrow \quad t = \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{1}{c_1(t)} - \frac{1}{c_0} \right)$$

$$c_1(t) = 0,2284 \text{ mol/L} \quad c_0 = 5,71 \text{ mol/L} \quad k = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

$$\Rightarrow \mathbf{t = 14493,6 \text{ s} \approx 4 \text{ h.}}$$

c) 1. $\frac{dc_3}{dt} = -\frac{dc_1}{dt} = k \cdot c_1^2.$

$$c_1 = 0,2284 \text{ mol/L} \quad k = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s}) \quad \Rightarrow$$

$$\frac{dc_3}{dt} = 2,9 \cdot 10^{-4} \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \cdot 0,2284^2 \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} = 1,5128 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

$$\frac{dc_3}{dt} = \mathbf{0,05446 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{h})}$$

2. $V = 6000 \text{ L}$ molare Masse von **3**: $M_3 = 0,175 \text{ kg/mol} \Rightarrow$

$$\frac{dm_3}{dt} = \frac{dc_3}{dt} \cdot V \cdot M_3 \quad \frac{dm_3}{dt} = 0,05446 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{h}} \cdot 6000 \text{ L} \cdot 0,175 \frac{\text{kg}}{\text{mol}} = \mathbf{57,18 \text{ kg/h}}$$

d) Im Batchbetrieb werden $6000 \cdot 0,96 \text{ kg}$ der Verbindung **3** erzeugt. Der Zeitbedarf beträgt insgesamt 4 Stunden für die Rüstzeit und 4 Stunden für die Reaktion. Die Produktrate beträgt somit $6000 \cdot 0,96 \text{ kg} / 8 \text{ h} = 720 \text{ kg/h}$.

Im kontinuierlichen Betrieb erreicht der Reaktor dagegen eine Produktivität von $57,18 \text{ kg/h}$ (siehe Antwort c).

Das Verhältnis der Produktraten liegt somit bei 12,6 zugunsten des Batchbetriebes.

(Alternativaufgabe: Produktrate = 606 kg/h , Verhältnis = 19,8)

e) Die Reaktionszeit muss 4 Stunden betragen, um den Umsatz zu erreichen. Die Produktivität muss bei 720 kg/h (720 L/h) liegen. Bei einem Umsatz von 96 % entspricht dies einem Eduktstrom von $720/0,96 = 750 \text{ kg/h}$, entsprechend 750 L/h .

Um einem eingespeisten Volumen von 750 L/h eine Verweilzeit von 4 h zu garantieren, beträgt das Reaktorvolumen V : $V = 750 \text{ L/h} \cdot 4 \text{ h} = 3000 \text{ L}$.

Aus dem Volumen des Rohrreaktors $V = \pi \cdot r^2 \cdot l$

folgt für die Rohrlänge l bei einem Rohrradius von $r = 0,05 \text{ m}$:

$$l = V / (\pi \cdot r^2) = 3 \text{ m}^3 / (\pi \cdot 0,0025 \text{ m}^2) = 382 \text{ m.}$$

(Alternativaufgabe: Produktivität = 1000 kg/h , Reaktionszeit = 5,5 Stunden \Rightarrow

Eduktstrom = $1041,7 \text{ L/h}$, Reaktorvolumen = $5729,2 \text{ L}$, Rohrlänge = $729,5 \text{ m}$)

Lösungen 2. Runde

- f) 1. Für den Batchreaktor wurde angenommen, dass bei der Standardfüllung von $\frac{2}{3}$ des Volumens die Füllhöhe h gleich dem Reaktordurchmesser d sei ($h = d = 2r$).

Für das ausgefüllte Reaktorvolumen gilt damit: $V = \pi \cdot r^2 \cdot h = \pi \cdot r^2 \cdot d = 2\pi \cdot r^3$.

Daraus folgt für den Radius r : $r = \sqrt[3]{\frac{V}{2\pi}}$ mit $V = 6 \text{ m}^3$

$$r = \sqrt[3]{\frac{6 \text{ m}^3}{2\pi}} = 0,985 \text{ m}$$

Die Wärmedurchtrittsfläche des Batchreaktors O_B (nur die Mantelfläche) beträgt:

$$O_B = 2\pi \cdot r \cdot h \quad \text{mit } h = 2r \text{ und } r = 0,985 \text{ m}$$

$$O_B = 4\pi \cdot r^2 = 12,2 \text{ m}^2.$$

2. Für den Rohrreaktor ergibt sich:

$$O_R = d \cdot \pi \cdot l \quad \text{mit } d = 0,1 \text{ m und } l = 382 \text{ m}$$

$$O_R = 0,1 \text{ m} \cdot \pi \cdot 382 \text{ m} = 120 \text{ m}^2.$$

(Alternativaufgabe: Wärmedurchtrittsfläche von $O_R = 314 \text{ m}^2$.)

3. Das Verhältnis der Wärmedurchtrittsflächen beträgt damit $120/12,2 = 9,8$ zugunsten des Rohrreaktors.

Bei Reaktionen mit starker Wärmeentwicklung ist der Rohrreaktor vorzuziehen, da er eine ca. zehnmal größere Austauschfläche bietet.

(Alternativaufgabe: Verhältnis beider Flächen $O_R / O_B = 25,7$.)

- g) 1. Pro Stunde werden 57,18 kg der Verbindung **3** produziert. Die frei werdende Wärmemenge entspricht:

$$Q_R = \Delta H_R \cdot 57,18 \text{ kg} / M_3 \quad \text{mit } \Delta H_R = -150 \text{ kJ/mol und } M_3 = 0,175 \text{ kg/mol}$$

$$Q_R = -150 \text{ kJ/mol} \cdot 57,18 \text{ kg} / 0,175 \text{ kg/mol}$$

$$Q_R = -49011,43 \text{ kJ}$$

(Alternativaufgabe: $Q_R = -26228,57 \text{ kJ}$)

2. Es werden entsprechend einer konstanten Produktionsrate von 57,18 kg/h dem Reaktor pro Stunde die Massen m_{11} und m_{21} an Verbindung **1** und **2** zugeführt:

$$m_{11} = 57,18 \text{ kg} \cdot 100 \text{ g/mol} / (175 \text{ g/mol}) = 32,67 \text{ kg}$$

$$m_{21} = 57,18 \text{ kg} \cdot 75 \text{ g/mol} / (175 \text{ g/mol}) = 24,51 \text{ kg}$$

Da das entnommene Gemisch zu 4 % aus den Edukten **1** und **2** mit einer Gesamtmasse von 2,3825 kg ($57,18 \text{ kg}/0,96 - 57,18 \text{ kg}$) besteht, müssen zusätzlich die Massen m_{12} und m_{22} zugeführt werden:

$$m_{12} = 2,3825 \text{ kg} \cdot 100 \text{ g/mol} / (175 \text{ g/mol}) = 1,36 \text{ kg}$$

$$m_{22} = 2,3825 \text{ kg} \cdot 75 \text{ g/mol} / (175 \text{ g/mol}) = 1,02 \text{ kg}$$

Lösungen 2. Runde

Es werden dem Reaktor pro Stunde insgesamt die Massen m_1 und m_2 an Verbindung **1** und **2** zugeführt:

$$m_1 = m_{11} + m_{12} = 34,03 \text{ kg}$$

$$m_2 = m_{21} + m_{22} = 25,53 \text{ kg}$$

Es wird die Wärmemenge Q_1 pro Stunde aufgewendet, um Verbindung **1** im festen Zustand von 293,15 K auf die Schmelztemperatur (305,65 K) zu erwärmen (1), die Schmelzenthalpie ($\Delta H_s(\mathbf{1}) = 12,8 \text{ kJ/mol}$) aufzuwenden (2) und schließlich im flüssigen Zustand von 305,65 K auf die Reaktortemperatur von 363,15 K zu erwärmen (3):

$$Q_1 = 1,6 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K}) \cdot 34,03 \text{ kg} \cdot (305,65 \text{ K} - 293,15 \text{ K})$$

$$+ 12,8 \text{ kJ/mol} \cdot 34,03 \text{ kg} / 0,1 \text{ kg/mol}$$

$$+ 2,4 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K}) \cdot 34,03 \text{ kg} \cdot (363,15 \text{ K} - 305,65 \text{ K})$$

$$Q_1 = 680,6 \text{ kJ} + 4355,84 \text{ kJ} + 4696,14 \text{ kJ}$$

$$Q_1 = 9732,58 \text{ kJ}$$

Für die Erwärmung der bei 293,15 K zugegebenen flüssigen Verbindung **2** auf die Reaktortemperatur von 363,15 K wird pro Stunde die Wärmemenge Q_2 aufgewendet:

$$Q_2 = 2,5 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K}) \cdot 25,53 \text{ kg} \cdot (363,15 \text{ K} - 293,15 \text{ K}) \quad Q_2 = 4467,75 \text{ kJ}$$

Insgesamt wird pro Stunde durch Zugabe der Verbindungen **1** und **2** die Wärmemenge Q_V aufgebracht:

$$Q_V = Q_1 + Q_2$$

$$Q_V = 9732,58 \text{ kJ} + 4467,75 \text{ kJ}$$

$$Q_V = 14200,33 \text{ kJ}$$

(Alternativaufgabe: $Q_1 = 364,27 \text{ kJ} + 2331,33 \text{ kJ} + 2513,47 \text{ kJ}$)

$$Q_1 = 5209,07 \text{ kJ}$$

$$Q_2 = 2390,53 \text{ kJ}$$

$$Q_V = 7599,6 \text{ kJ}$$

3. Die gesamte Wärmemenge Q_{ges} , die im Reaktor frei wird, beläuft sich damit pro Stunde auf:

$$Q_{\text{ges}} = Q_R + Q_V$$

$$Q_{\text{ges}} = -49011,43 \text{ kJ} + 14200,33 \text{ kJ}$$

$$Q_{\text{ges}} = -34811,1 \text{ kJ}$$

Es muss also pro Stunde eine Wärmemenge von 34811,1 kJ durch den Wasserstrom im Kühlmantel abgeführt werden. Bei einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = 35 \text{ K}$ zwischen Eintritt und Austritt des Wassers entspricht dies einer benötigten Masse Wasser m_{Wasser} :

$$m_{\text{Wasser}} = |Q_{\text{ges}}| / c_p(\text{Wasser}) / \Delta T$$

$$m_{\text{Wasser}} = 34811,1 \text{ kJ} / 4,18 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) / 35 \text{ K}$$

$$m_{\text{Wasser}} = 237,94 \text{ kg}$$

erforderlicher Kühlwasserstrom:

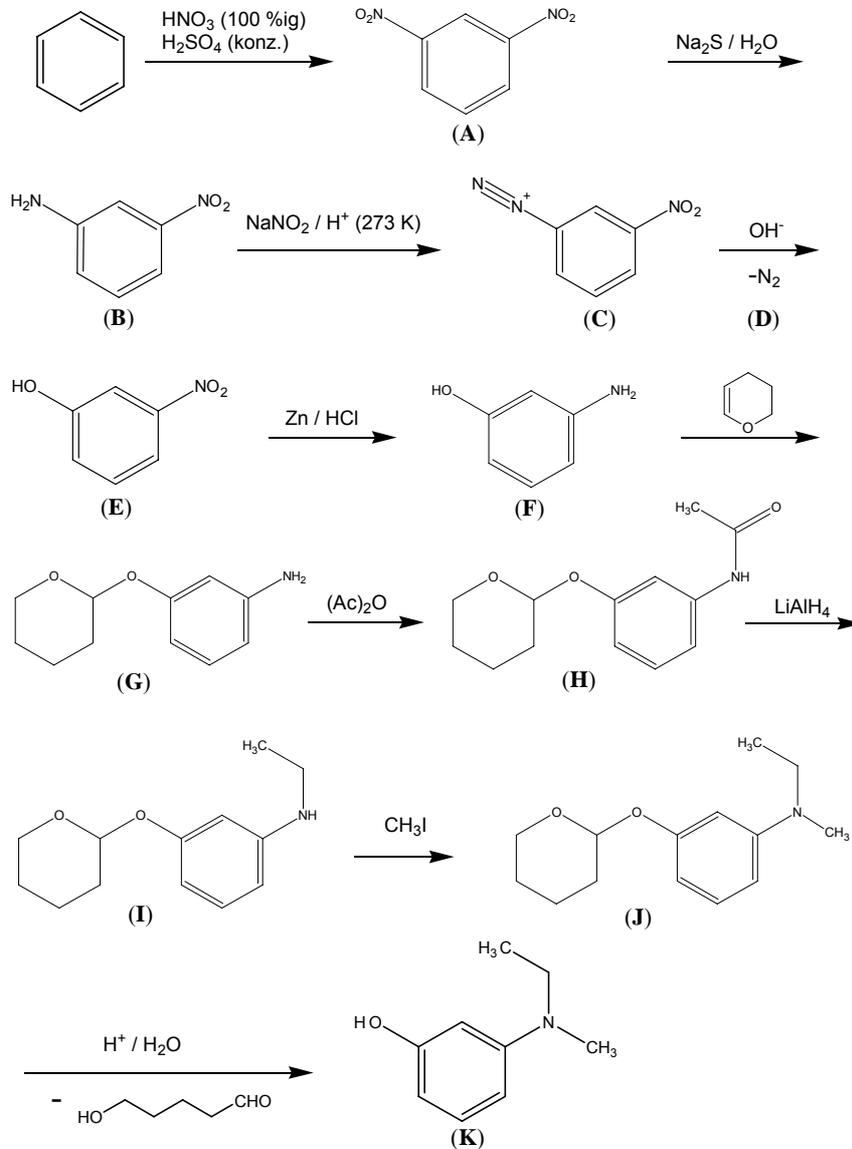
$$237,94 \text{ L/h} \approx 238 \text{ L/h}$$

(Alternativaufgabe: $Q_{\text{ges}} = -18628,97 \text{ kJ}$ $m_{\text{Wasser}} = 127,3 \text{ kg}$ entsprechender Kühlwasserstrom 127,3 L/h)

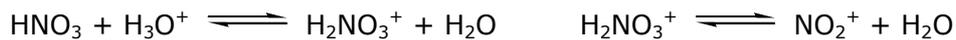
Lösungen 2. Runde

Lösung Aufgabe 2-3

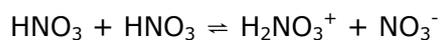
a)



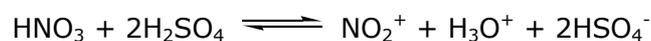
b) Bei Nitrierungen ist das Nitrylkation (NO_2^+) das elektrophile Agens. Es bildet sich im stark sauren Bereich:



Jedoch liegt das Autoprotolysegleichgewicht von Salpetersäure weit auf der linken Seite, so dass Salpetersäure allein nur schwach nitrierend wirkt:

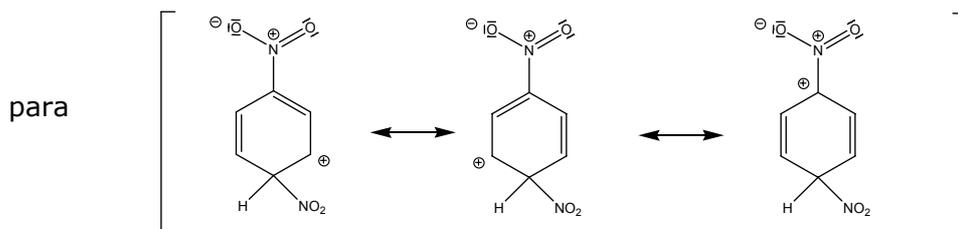
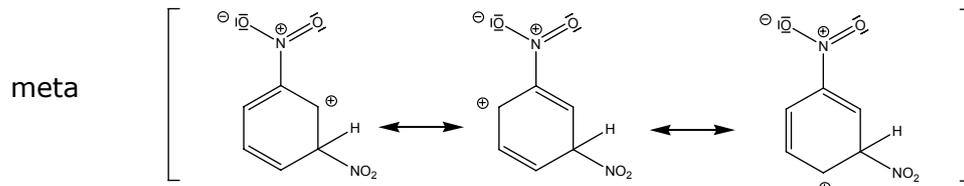
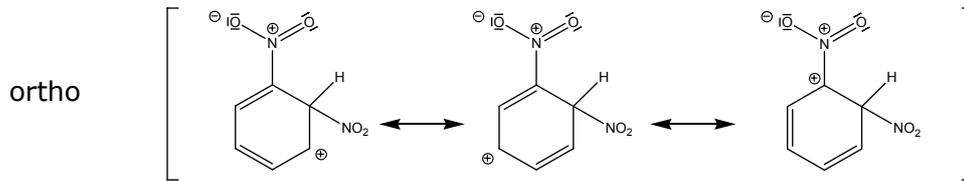


Durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure wird die Konzentration an Nitrylkationen stark erhöht:



Lösungen 2. Runde

c)



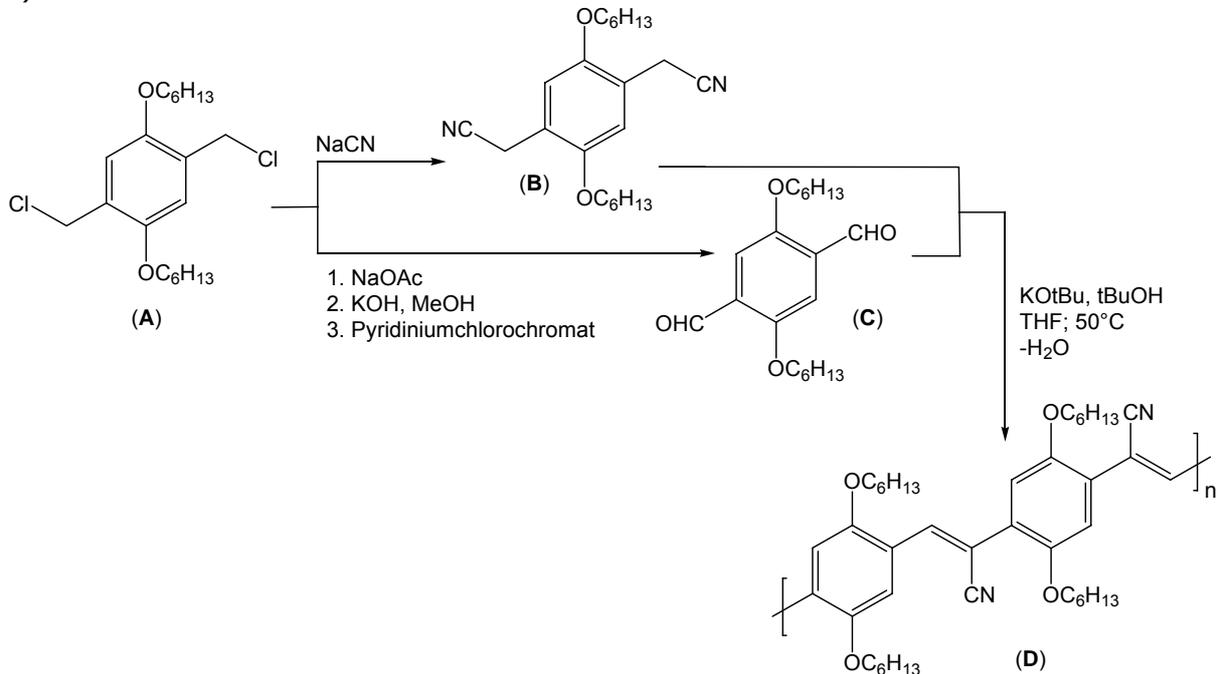
d) Die NO_2 -Gruppe ist ein Substituent mit $-M$ -Effekt.

Der negative mesomere Effekt ($-M$) der NO_2 -Gruppe deaktiviert alle Positionen für eine Zweitsubstitution. In der *ortho*- und *para*-Position existieren allerdings energetisch besonders ungünstige Grenzstrukturen mit positiven Ladungen an benachbarten Atomen. Bei Zweitsubstitution in *meta*-Position sind die Ladungen günstiger verteilt, daher ist sie dort am wahrscheinlichsten.

e) Durch Umsetzung mit 3,4-Dihydro-2H-pyran ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$) schützt man die Hydroxyl-Gruppe von **F**. Diese Hydroxyl-Gruppe würde beim nächsten Syntheseschritt mit Acetanhydrid zu einem Essigsäureester reagieren.

Lösung Aufgabe 2-4

a)



b) Knoevenagelkondensation

c) 1. Es handelt sich um eine Polykondensation.

2. In jedem Kupplungsschritt wird ein kleines Molekül, in diesem Fall Wasser, abgespalten. Dabei verdoppelt sich die mittlere molare Masse des Polymers. Nach einem Kupplungsschritt, was bereits einem Umsatz von 50% (bezogen auf die maximale Anzahl zu knüpfender Bindungen) entspricht, sind statistisch gesehen Dimere entstanden. Im nächsten Kupplungsschritt entstehen Tetramere (Umsatz = 75%) usw. Die mittlere molare Masse steigt also zu Beginn nur sehr langsam und erst bei hohen Umsätzen sehr steil, da sich die Kettenlänge immer verdoppelt. (Man spricht in diesem Fall von Stufenwachstum.)

- d) 1. Da es sich um eine Polykondensation handelt, müssen sehr große Umsätze erreicht werden, um hohe Molekulargewichte zu erhalten. Dazu ist es zum einen wichtig, beide Monomere, und damit auch ihre funktionellen Gruppen, genau im Verhältnis 1:1 einzusetzen.
2. Zum anderen können auch Verunreinigungen mit den funktionellen Gruppen reagieren und somit zu einem vorzeitigen Abbruch der Reaktion führen. Bei Polykondensationen entstehen dann nur niedermolekulare Polymere. (Beispielsweise sind bei einem Umsatz von 98% im Schnitt erst 64 Moleküle pro Polymer gekuppelt worden.)

Die Lösungen der dritten Runde, Klausur 1

Lösung Aufgabe 3-01

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

Lösung Aufgabe 3-02

a) $p(\text{OH}) = 3,5 \Rightarrow c(\text{OH}) = 10^{-3,5} \text{ mol/L} \Rightarrow c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{1}{2} \cdot 10^{-3,5} \text{ mol/L}$
 $S = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad S' = S \cdot M(\text{Mg}(\text{OH})_2) \quad S' = 9,3 \text{ mg/L}$

b) $K_L = c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c(\text{OH}^-)^2 / (\text{mol/L})^3 = \frac{1}{2} \cdot (10^{-3,5})^3 \quad K_L = 1,6 \cdot 10^{-11}$

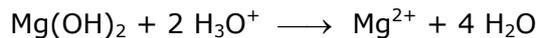
c) $c(\text{Mg}^{2+}) = x = S^* \quad c(\text{OH}^-) = 0,01 \text{ mol/L} + 2x \approx 0,01 \text{ mol/L}$

$$S^* = \frac{K_L \cdot (\text{mol/L})^3}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{1,6 \cdot 10^{-11} (\text{mol/L})}{0,01^2} \quad S^* = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

d) $n(\text{HCl}) = 0,1 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ mol/L} = 0,01 \text{ mol}$

$n(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 10 \text{ g} / 58,32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,17 \text{ mol}$

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ liegt im Überschuss vor, so dass die gesamte Salzsäure neutralisiert ist:



Dabei entsteht $c(\text{Mg}^{2+}) = 0,05 \text{ mol/L}$. Dann löst sich $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in der Lösung

$c(\text{Mg}^{2+})_{\text{gesamt}} = 0,05 \text{ mol/L} + x \approx 0,05 \text{ mol/L}$

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_L \cdot (\text{mol/L})^3}{c(\text{Mg}^{2+})}} = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-11} \cdot (\text{mol/L})^3}{0,05 \text{ mol/L}}} \quad c(\text{OH}^-) = 1,79 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$\Rightarrow p\text{OH} = 4,75$

$p\text{H} = 14 - 4,75$

$p\text{H} = 9,25$

Lösung Aufgabe 3-03

a) $\Delta H^\circ = (-1575,0 + 1,5 \cdot (-241,8) - (-2021,0)) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta H^\circ = 83,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$n = m/M \quad n(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1000 \text{ g} / 172,18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 5,808 \text{ mol}$

$\Delta H^\circ(1 \text{ kg}) = 83,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 5,808 \text{ mol}$

$\Delta H^\circ(1 \text{ kg}) = 484 \text{ kJ}$

b) $\Delta H^\circ = 83,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta S^\circ = (130,5 + 1,5 \cdot 188,6 - 194,0) \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 219,4 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad \Delta G^\circ = (83300 - 298,15 \cdot 219,4) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 17886 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$

$\ln K = -17886 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / (8,314 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K})$

$\ln K = -7,216$

$K = 7,35 \cdot 10^{-4}$

$K = p(\text{H}_2\text{O})^{3/2} / p(\text{Standard})^{3/2}$

$p(\text{H}_2\text{O}) = (7,35 \cdot 10^{-4})^{2/3} \text{ bar}$

$p(\text{H}_2\text{O}) = 8,14 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$

c) $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,500 \text{ bar} \quad K = 0,500^{3/2} \quad K = 0,354$

$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K \quad \text{und} \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \Rightarrow -R \cdot T \cdot \ln K = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$

$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ - R \cdot \ln K}$

$T = \frac{83300}{219,4 - 8,314 \cdot \ln 0,354} \text{ K}$

$T = 365 \text{ K}, \vartheta = 92^\circ\text{C}$

d) $\Delta E = E^\circ(\text{rechts}) - E^\circ(\text{links}) = 0,40 \text{ V} - (-0,44 \text{ V})$

$\Delta E = 0,84 \text{ V}$



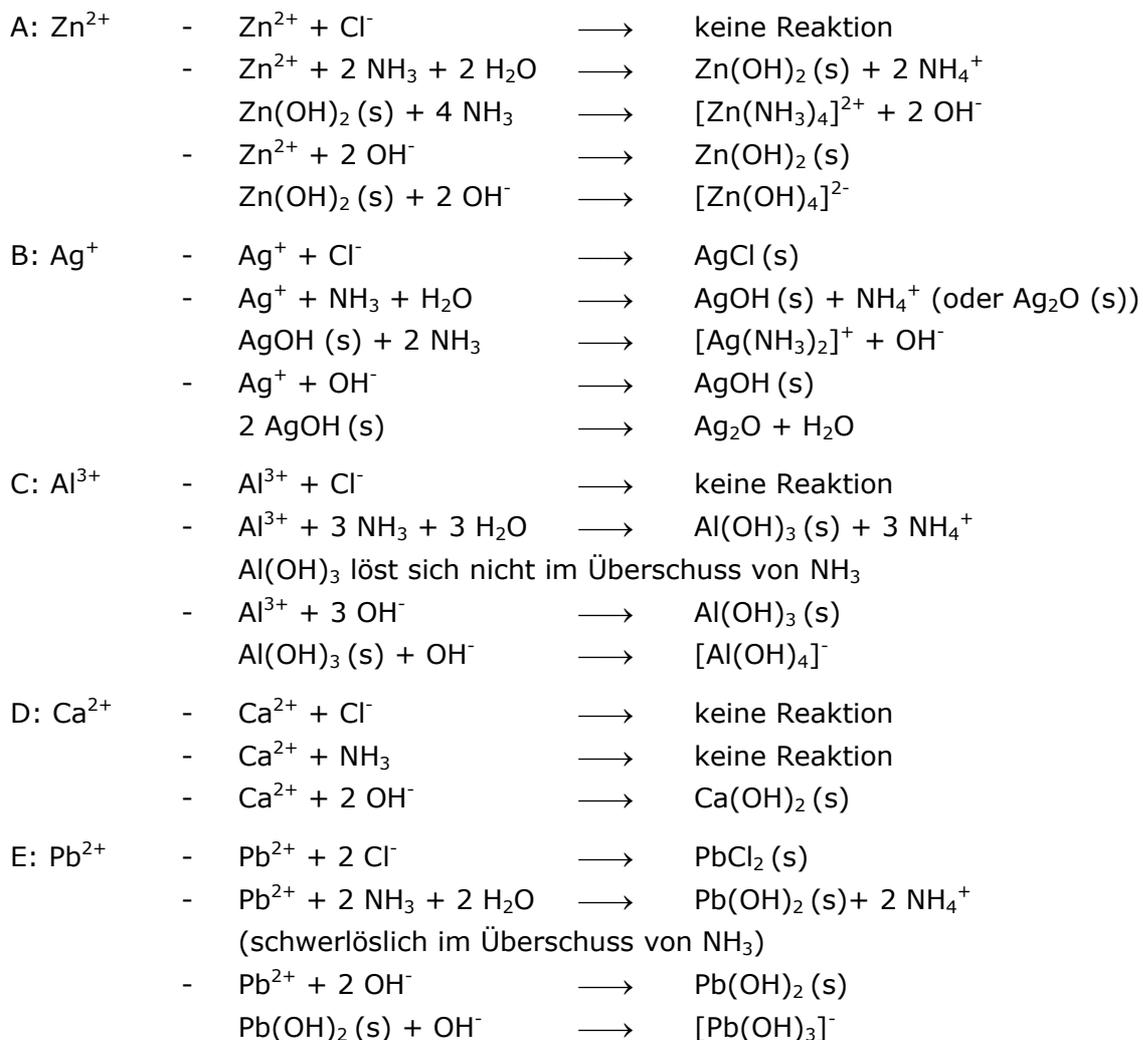
Lösungen 3. Runde, Klausur 1

f) $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E$ $\Delta G^\circ = -4 \cdot 96485 \cdot 0,84 \text{ Jmol}^{-1}$ $\Delta G^\circ = -3,24 \cdot 10^5 \text{ Jmol}^{-1}$
 $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$ $\ln K = 130,7$ $K = 5,78 \cdot 10^{56}$

g) $Q = I \cdot t$ $Q = 0,12 \text{ A} \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 \text{ s}$ $Q = 10368 \text{ C}$
 $n(e^-) = Q/F$ $n(e^-) = 10368 \text{ C} / (96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})$ $n(e^-) = 0,1075 \text{ mol}$
 $m(\text{Fe}) = n(\text{Fe}) \cdot M(\text{Fe}) = 1/2 \cdot 0,1075 \text{ mol} \cdot 55,85 \text{ gmol}^{-1}$ $m(\text{Fe}) = 3,00 \text{ g}$

h) $K = c(\text{Fe}^{2+})^2 \cdot c(\text{OH}^-)^4 / p(\text{O}_2)$
 $\Delta E(\text{Zelle}) = \Delta E^\circ(\text{Zelle}) - \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Fe}^{2+})^2 \cdot c(\text{OH}^-)^4}{p(\text{O}_2)}$
 $\text{pH} = 9,00 \Rightarrow c(\text{OH}^-) = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$,
 $\Delta E(\text{Zelle}) = 0,84 \text{ V} - \frac{8,314 \cdot 298,15}{4 \cdot 96485} \text{ V} \cdot \ln \frac{0,015^2 \cdot (1,00 \cdot 10^{-5})^4}{0,700}$
 $\Delta E(\text{Zelle}) = 1,19 \text{ V}$

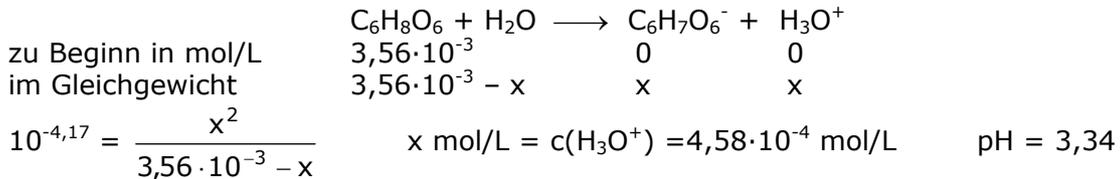
Lösung Aufgabe 3-04



Lösung Aufgabe 3-05

a) $M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 176,12 \text{ g/mol}$

ausgeschiedener Rest = $0,94 \text{ g/1,5 L}$, $\frac{0,94 \text{ g}}{176,12 \text{ g/mol} \cdot 1,5 \text{ L}} = 3,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$



$\text{pK}_{\text{S}2}$ ist im Verhältnis zu $\text{pK}_{\text{S}1}$ so klein, dass der Beitrag der 2. Protolysestufe zur H_3O^+ -Konzentration bei der Genauigkeit von 3 signifikanten Ziffern nicht ins Gewicht fällt.

b) $\text{pH} = 6,60$ $c(\text{H}_3\text{O}^+)/c_0 = 10^{-6,60}$
 $[c(\text{H}_3\text{PO}_4) + c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + c(\text{HPO}_4^{2-}) + c(\text{PO}_4^{3-})]/c_0 = 0,160$
 $a + b + c + d = 0,160$ (1)

$10^{-2,15} = \frac{b \cdot 10^{-6,60}}{a}$ $a = b \cdot 10^{-4,45}$ (2)

$10^{-7,21} = \frac{c \cdot 10^{-6,60}}{b}$ $b = c \cdot 10^{+0,61}$ (3)

$10^{-12,36} = \frac{d \cdot 10^{-6,60}}{c}$ $c = d \cdot 10^{+5,76}$ (4)

(2) in (1): $b \cdot (1 + 10^{-4,45}) + c + d = 0,160$ (5)

(3) in (5) $c \cdot (1 + 10^{0,61} \cdot (1 + 10^{-4,45})) + d = 0,160$ (6)

(4) in (6) $c \cdot (1 + 10^{0,61} \cdot (1 + 10^{-4,45})) + c \cdot 10^{-5,76} = 0,160$

$c = 0,160 / [(1 + 10^{0,61} \cdot (1 + 10^{-4,45})) + 10^{-5,76}]$

$c = 3,15 \cdot 10^{-2}$ $c(\text{HPO}_4^{2-}) = 3,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

$b = 1,28 \cdot 10^{-1}$ $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 1,28 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$

$a = 4,54 \cdot 10^{-6}$ $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 4,54 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

$d = 5,47 \cdot 10^{-8}$ $c(\text{PO}_4^{3-}) = 5,47 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$

Die Rechnung vereinfacht sich sehr, wenn man in einer ersten Rechnung annimmt, dass bei $\text{pH} = 6,60$ nur H_2PO_4^- und HPO_4^{2-} vorliegen. Die Ergebnisse sind gleich.

c) Der Puffer wird aus H_2PO_4^- und HPO_4^{2-} gebildet, $\text{pH} = \text{pK}_\text{S} + \lg \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$.

$3,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ Ascorbinsäure reagieren mit HPO_4^{2-} zu $(3,15 \cdot 10^{-2} - 3,56 \cdot 10^{-3}) \text{ mol/L}$ HPO_4^{2-} und $(1,28 \cdot 10^{-1} + 3,56 \cdot 10^{-3}) \text{ mol/L}$ H_2PO_4^- .

$\text{pH} = 7,21 + \lg \frac{0,0279}{0,132}$ $\text{pH} = 6,54$

(mit dem alternativen Wert ergibt sich $\text{pH} = 6,56$)

Lösung Aufgabe 3-06

- a) $3 \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{IO}_3^- \longrightarrow 3 \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{I}^-$
 b) $\text{IO}_3^- + 5 \text{I}^- + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 3 \text{I}_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$
 c) $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
 18,6 mL $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ Lösung enthalten $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1,86 \cdot 10^{-4}$ mol
 das entspricht $n(\text{I}_2) = \frac{1}{2} \cdot 1,86 \cdot 10^{-4}$ mol in 10 mL Iodatlösung, die aus
 $n(\text{IO}_3^-) = \frac{1}{3} \cdot n(\text{I}_2) = \frac{1}{6} \cdot 1,86 \cdot 10^{-4}$ mol IO_3^- entstanden sind \Rightarrow
 $c(\text{IO}_3^-) = \frac{1}{6} \cdot 1,86 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / 0,010 \text{ L}$ $c(\text{IO}_3^-) = 3,10 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
 d) $n(\text{IO}_3^-) = 15,4 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} = 5,39 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$
 $3 \cdot n(\text{IO}_3^-) = 1,617 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 in 250 mL Ascorbinsäurelösung: $n_{250}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 1,617 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 176,03 \text{ g/mol}$
 $m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 176,03 \text{ g/mol} \cdot 1,617 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 0,285 \text{ g}$
 e) $2 \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{IO}_3^- + 2 \text{H}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow 2 \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{ICl}$
 f) $V_5 = \frac{3}{2} \cdot V_1$ oder $V_1 = \frac{2}{3} \cdot V_5$

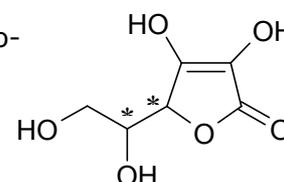
Lösung Aufgabe 3-07

- a) Es gibt zwei stereogene Zentren (*), die 4 verschiedene Stereoisomere bedingen:

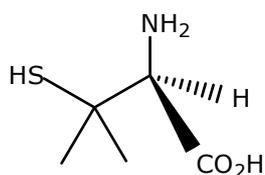
- I) *R,R*-Form II) *S,S*-Form
 III) *R,S*-Form IV) *S,R*-Form

I) und II) bzw. III) und IV) sind jeweils Enantiomere

I) und III), I) und IV), II) und III) bzw. II) und IV) sind jeweils Diastereomere.

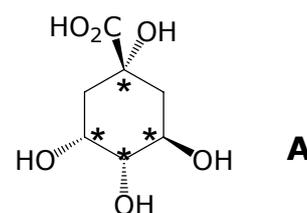


- b)



(*S*)-Penicillamin

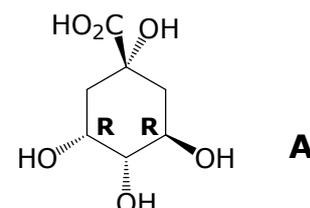
- c)



A enthält vier stereogene Zentren (*)

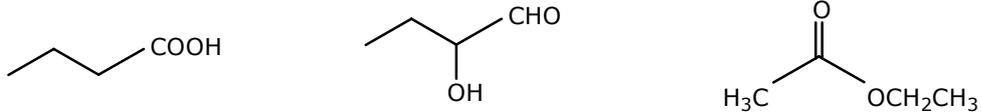
- d) Zwei Stereozentren lassen sich eindeutig der *R*-Konfiguration zuordnen.

Für die beiden anderen Stereozentren versagt die CIP-Nomenklatur, denn man kann keine Entscheidung bzgl. zweier Reste treffen – sie sind nach den CIP-Regeln gleichwertig. Die Chinasäure ist somit ein chirales Molekül, bei dem verschiedene Enantiomere/Diastereomere nicht alle mit der CIP-Nomenklatur unterschieden werden können – man wendet in diesem Fall ein anderes Nomenklatorsystem an.

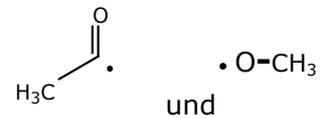


Lösungen 3. Runde, Klausur 1

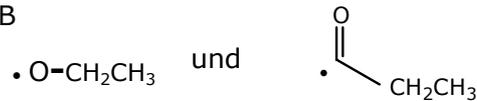
e) z.B.



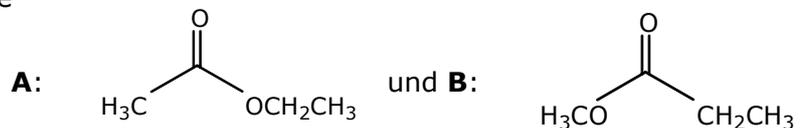
f) Das Singulett mit 3 H-Atomen ist typisch für eine isolierte CH₃-Gruppe, keine Protonen am Nachbar-Atom z.B.



Das Triplett zeigt 3 äquivalente Protonen an, die mit zwei äquivalenten Protonen am benachbarten C-Atom koppeln. Das Quartett zeigt 2 äquivalente H-Atome an, die mit 3 äquivalenten H-Atomen koppeln, z.B.



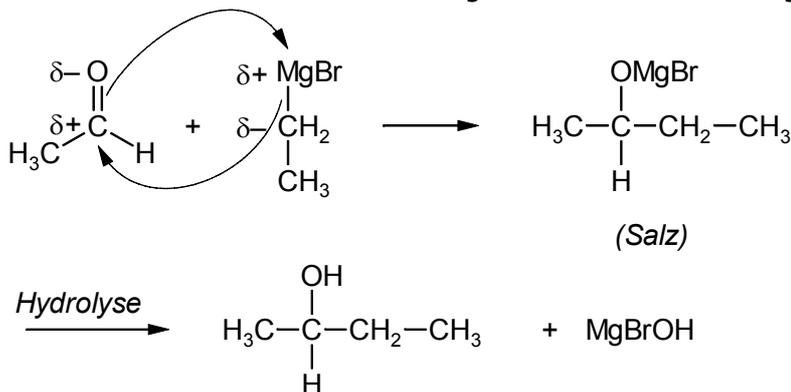
Danach gibt es zwei mögliche Vorschläge für die gesuchte Verbindung



Die chemische Verschiebung der Methylengruppe von ca. 4,1 ppm deutet weiterhin darauf hin, dass sie direkt an den Sauerstoff gebunden ist. Die chemische Verschiebung des Singulett der Methylgruppe (ca. 2,0 ppm) ist ein Hinweis auf die benachbarte Carbonylfunktion ⇒ Vorschlag **A**.

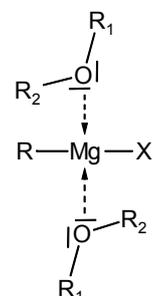
Lösungen Aufgabe 3-08

a) Reaktionsmechanismus zur Bildung von Alkoholen mit Grignard-Reagenzien:



Das an das Metall gebundene Kohlenstoffatom greift den Kohlenstoff der Carbonylgruppe ($\delta+$) nukleophil an. Den Carbonylsauerstoff übernimmt das Metall. Das Salz wird hydrolysiert. Damit addieren sich Grignard-Reagenzien an Aldehyde und Ketone unter Bildung von Alkoholen.

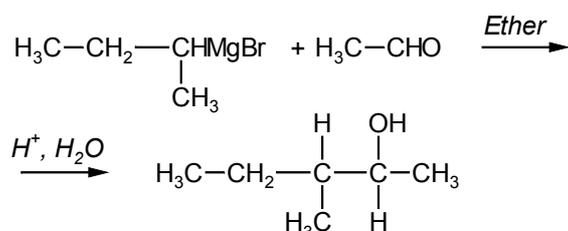
b) Ether als Lösungsmittel: Zwei Moleküle Ether koordinieren Grignard-Verbindungen mit der allgemeinen Formel R-Mg-X:



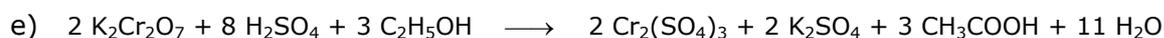
Lösungen 3. Runde, Klausur 1

Wechselwirkung zwischen den Elektronenpaaren der Ether-Sauerstoffatome und dem Metallzentrum der Grignard-Verbindung führen zu einem Elektronenoktett am Metallzentrum. Der Magnesium-Komplex wird löslich. Eine Aggregation wird verhindert und die Reaktivität so erhöht.

- c) Reaktionsschema zu 3-Methyl-2-pentanol:

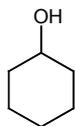


- d) Verbindung X: $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$ (Aceton)



Lösung Aufgabe 3-09

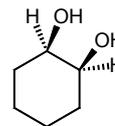
- a) Strukturen der Verbindungen A, B und X:



Verbindung A

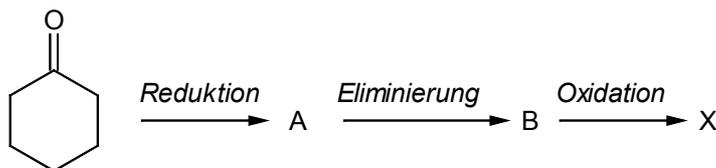


Verbindung B

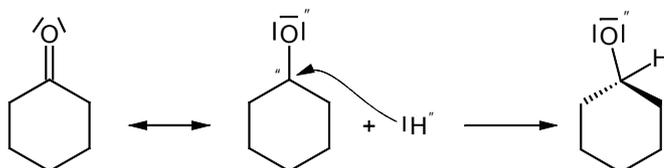


Verbindung X:
R,S-Cyclohexandiol (oder auch meso- oder 1,2-cis-Cyclohexandiol)

- b) Reaktionsschritte:



- c) Nukleophile Addition:



H^- wirkt als Nukleophil. Tatsächlich liegen sehr viel komplexere „Hydridstrukturen“ als Nukleophil vor. Daher ist H^- hier als „Hydrid-Ion-Äquivalent“ zu verstehen.). Der elektrophile Partner ist der Carbonylkohlenstoff.

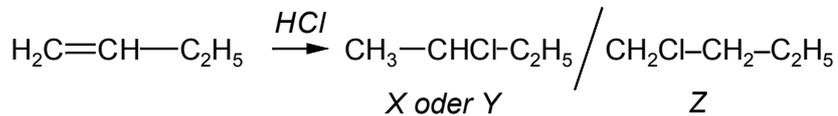
Lösung Aufgabe 3-10

- a) Zuordnung einzelner Reaktionsschritte:

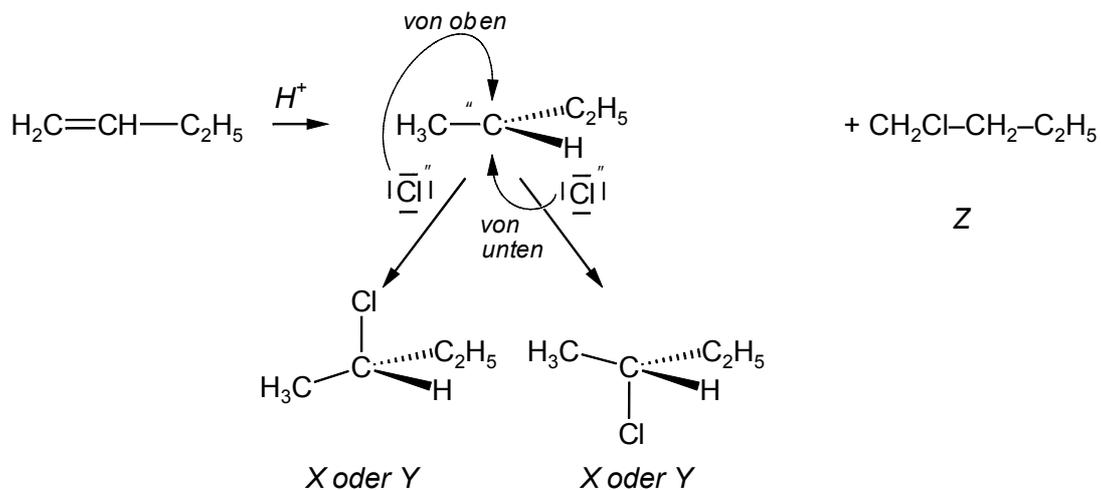
Lösungen 3. Runde, Klausur 1

A: Ausgangsverbindung	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
B: Zwischenprodukt der Nebenreaktion: Primäres Carbokation (höhere Energie)	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$
C: Zwischenprodukt der Hauptreaktion: Sekundäres Carbokation (niedrigere Energie)	$\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$
D: Endprodukt der Nebenreaktion	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
E: Endprodukt der Hauptreaktion	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$

b) Reaktionsschema:



c) Reaktion zum Racemat:



Entstehung eines Racemats: Es gibt keine Bevorzugung des Cl^- -Angriffs auf das sekundäre Carbokation von oben oder von unten. Es entsteht das Racemat.

d) Umsetzung von 1-Methylcyclobuten:

Es entsteht als Hauptprodukt nur eine einzige Verbindung, da C(1) kein stereogenes Zentrum ist. Die Verbindung heißt: 1-Chlor-1-methylcyclobutan.

(Als Nebenprodukte entstehen dagegen : (1R,2S)-1-Chlor-2-methylcyclobutan, (1R,2R)-1-Chlor-2-methylcyclobutan, (1S,2R)-1-Chlor-2-methylcyclobutan, (1S,2S)-1-Chlor-2-methylcyclobutan)

Lösungen 3. Runde, Klausur 2

- d) 1. Aufguss: Alle Micellen wandeln sich in Monomere um.
 2. Aufguss: 0,74/1,25 der Micellen wandeln sich in Monomere um, der Rest bleibt als Micellen erhalten.
 3. Aufguss: Keine Nettoumwandlung von Micellen in Monomere.
- e) Nach Zugabe von $8 \cdot 10^{-6} \text{ L} \cdot (1 + 0,74/1,25) \cdot 0,5 \text{ mol/L}$ ist in 100 cm^3 Lösung die Sättigungskonzentration erreicht.
- f) $\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln (c_K/c_0)^{-1} = -8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln (6,368 \cdot 10^{-5})^{-1}$

$$c_K = 6,368 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \Delta G^\circ = -23,937 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1)$$

Man kann annehmen, dass näherungsweise die gesamte Stoffmenge von A in Form von Micellen vorlag. Die gesamte Stoffmenge von A_{Monomer} , die nach der Verdünnung vorliegt, ist also während dieser aus Micellen entstanden.

$$n = 8 \cdot 10^{-6} \text{ L} \cdot (1 + 0,74/1,25) \cdot 0,5 \text{ mol/L} = 6,368 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\Delta H^\circ = -\frac{Q}{n} = -\frac{452 \text{ JK}^{-1} \cdot (1,25 + 0,74) \cdot 10^{-4} \text{ K}}{6,368 \cdot 10^{-6} \text{ mol}} = -14,125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Diese Wärme wird frei, wenn sich Micellen in Monomere umwandeln.

Für den umgekehrten Prozes beträgt $\Delta H^\circ = + 14,125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (2)

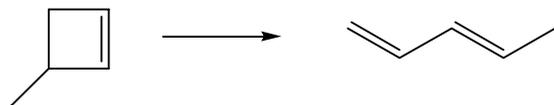
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \Leftrightarrow \Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T$$

(1) und (2) eingesetzt:

$$\Delta S^\circ = 127,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Lösung Aufgabe 3-14

- a) Treibende Kraft:
 - Auflösung der hohen Ringspannung,
 - Bildung eines konjugierten Systems



1,3-Pentadien

- b) Die Zeichnung von $v = -dc/dt$ als Funktion von p ergibt eine Gerade durch den Nullpunkt:

$$v = m \cdot p \quad \text{mit } m = 4,22 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

$$\text{bzw.} \quad m = 4,22 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

p ist proportional zu c .

$$\Rightarrow \text{Reaktion 1. Ordnung:} \quad v = k \cdot c$$

$$m \cdot p = k \cdot c$$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{und} \quad c = n/V$$

$$\Rightarrow k = m \cdot (p/c) \quad (1)$$

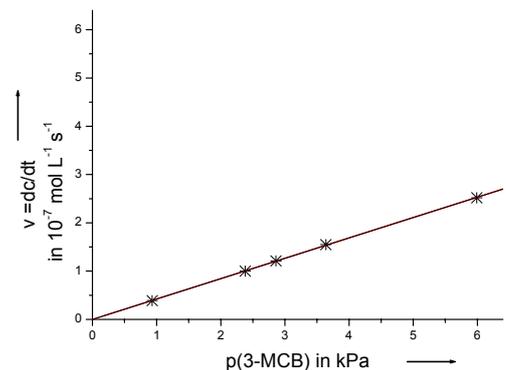
$$p/c = R \cdot T = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 396,65 \text{ K}$$

$$p/c = 3297,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 3297,7 \text{ Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3$$

eingesetzt in (1):

$$k = 4,22 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot 3297,7 \text{ Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3$$

$$k = 1,39 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

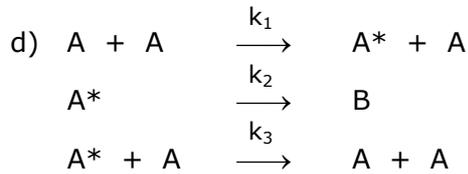


- c) Arrhenius-Gleichung $k = A \cdot e^{-E_a/(R \cdot T)}$ $A = k / (e^{-E_a/(R \cdot T)})$

Lösungen 3. Runde, Klausur 2

$$A = \frac{1,50 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}}{e^{-132090 \text{ J/mol}/(8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 396,65 \text{ K})}}$$

$$A = 3,73 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$



e) $\frac{d[A^*]}{dt} = 0 = k_1 \cdot [A]^2 - k_2[A^*] - k_3 \cdot [A^*] \cdot [A]$

f) aus e) erhält man $[A^*] = \frac{k_1 \cdot [A]^2}{k_3 \cdot [A] + k_2} \Rightarrow \frac{d[B]}{dt} = k_2 \cdot [A^*] = \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot [A]^2}{k_3 \cdot [A] + k_2}$

g) hoher Druck an A bedeutet $k_3 \cdot [A] \gg k_2$

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot [A]^2}{k_3 \cdot [A] + k_2} \approx \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot [A]^2}{k_3 \cdot [A]} = \frac{k_2 \cdot k_1}{k_3} \cdot [A]$$

Reaktionsordnung = 1

h) niedriger Druck an A bedeutet $k_3 \cdot [A] \ll k_2$

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot [A]^2}{k_3 \cdot [A] + k_2} \approx \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot [A]^2}{k_2} = k_1 \cdot [A]^2$$

Reaktionsordnung = 2

Lösung Aufgabe 3-15

a) $V = 0,5 \cdot 6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 / 0,8$

$$V = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$$

b) $n = 1 \text{ L/V} \quad n = 1000 / 3,75 \cdot 10^{-3}$

$$n = 2,7 \cdot 10^5 \text{ Ameisen}$$



$$n(\text{Methansäure}) = V(\text{Methansäure}) \cdot \rho(\text{Methansäure}) / M(\text{Methansäure})$$

$$n(\text{Methansäure}) = 0,5 \cdot 6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot 1,2 \text{ gcm}^{-3} / 46,03 \text{ g mol}^{-1} = 7,82 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$m(\text{Na}(\text{HCO}_3)) = 7,82 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 84,02 \text{ g mol}^{-1} \quad m(\text{NaHCO}_3) = 6,57 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

d) $c_0(\text{HCOOH}) = \frac{1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot 1,2 \text{ g/cm}^3}{46,03 \text{ g/mol}} / 2 \text{ cm}^3 = 0,130 \text{ mol/L}$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{HCOO}^-) = 10^{-2,34} \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow c(\text{HCOOH}) = 0,130 \text{ mol/L} - 10^{-2,34} \text{ mol/L}$$

$$K_S = \frac{(10^{-2,34})^2}{0,130 - 10^{-2,34}}$$

$$K_S = 1,67 \cdot 10^{-4}$$

$$\alpha = c(\text{HCOO}^-) / c_0(\text{HCOOH}) \quad \alpha = 10^{-2,34} / 0,13$$

$$\alpha = 0,035 = 3,5\%$$

e) $K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)^2}{c(\text{HOAc})} \quad 10^{-4,76} = \frac{(10^{-2,34})^2}{c(\text{HOAc}) / (1 \text{ mol/L})} \quad c(\text{HOAc}) = 1,202 \text{ mol/L}$

$$c_0(\text{HOAc}) = 1,202 \text{ mol/L} + 10^{-2,34} \text{ mol/L} = 1,207 \text{ mol/L}$$

$$n_0(\text{HOAc}) = 1,207 \text{ mol/L} \cdot 0,002 \text{ L} = 2,414 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_0(\text{HOAc}) = 2,414 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 60,05 \text{ g/mol} = 0,1450 \text{ g}$$

$$\rho = m/V \quad V = 0,1450 \text{ g} / 1,05 \text{ gcm}^{-3}$$

$$V \approx 0,14 \text{ cm}^3 \text{ Essigsäure}$$

Man braucht 14 mal mehr Essigsäure.

Lösung Aufgabe 3-16

Vorab:

$$180 \text{ cm}^3 \text{ HCl } (c = x) \quad \Rightarrow \quad n_0(\text{Cl}^-) = n_0(\text{H}^+) = 0,18 \text{ L} \cdot x$$

$$\Rightarrow \text{im Gemisch ist } c(\text{H}^+) = x \cdot 0,18 / 0,30 = 0,6 \cdot x$$

$$120 \text{ cm}^3 \text{ AgNO}_3 \text{ } (c = 0,05 \text{ mol/L}) \quad \Rightarrow \quad n_0(\text{Ag}^+) = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Delta E = E(\text{Ag}^+) - E(\text{H}^+)$$

$$E(\text{H}^+) = \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{c(\text{H}^+)}{c_0} \quad E(\text{H}^+) = \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{0,6 \cdot x}{c_0} \quad \text{mit } c_0 = 1 \text{ mol/L}$$

$$E(\text{Ag}^+) = E^\circ(\text{Ag}^+) + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{c(\text{Ag}^+)}{c_0} \quad E(\text{Ag}^+) = 0,800 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{c(\text{Ag}^+)}{c_0}$$

$$\Rightarrow \Delta E = 0,800 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{c(\text{Ag}^+)}{c(\text{H}^+)} \quad \text{bzw.} \quad \Delta E = 0,800 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{c(\text{Ag}^+)}{0,6 \cdot x}$$

a) $\Delta E = 0,807 \text{ V}$

$$\Rightarrow \ln \frac{c(\text{Ag}^+)}{c(\text{H}^+)} = \frac{(0,807 - 0,800) \text{ V} \cdot F}{R \cdot T} = 0,2726 \quad \frac{c(\text{Ag}^+)}{c(\text{H}^+)} = 1,313$$

$\Rightarrow n_0(\text{Ag}^+) > n_0(\text{H}^+) = n_0(\text{Cl}^-)$, praktisch alles Cl^- fällt als AgCl aus,

es liegt ein Überschuss von $n(\text{Ag}^+) = n_0(\text{Ag}^+) - n_0(\text{Cl}^-)$ vor:

$$\Rightarrow c(\text{Ag}^+) = \frac{0,006 \text{ mol} - 0,18 \text{ L} \cdot x}{0,3 \text{ L}} = 0,02 \text{ mol/L} - 0,6 \cdot x$$

$$\frac{c(\text{Ag}^+)}{c(\text{H}^+)} = \frac{0,02 \text{ mol/L} - 0,6 \cdot x}{0,6 \cdot x} = 1,313 \quad \Rightarrow \quad x = 0,0144 \text{ mol/L}$$

b) $\Delta E = 0,378 \text{ V} \quad \Rightarrow \quad \frac{c(\text{Ag}^+)}{c(\text{H}^+)} = e^{\frac{-0,422 \text{ V} \cdot F}{R \cdot T}} = 7,29 \cdot 10^{-8}$

$\Rightarrow n_0(\text{Cl}^-) = n_0(\text{H}^+) > n_0(\text{Ag}^+)$, praktisch alles Ag^+ wird als AgCl gefällt,

es liegt ein Überschuss von $n(\text{Cl}^-) = n_0(\text{Cl}^-) - n_0(\text{Ag}^+)$ vor:

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{0,18 \text{ L} \cdot x - 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,3 \text{ L}} = 0,6 \cdot x - 0,02 \text{ mol/L}$$

$$\Rightarrow \frac{c(\text{Ag}^+)/c_0}{c(\text{Cl}^-)/c_0} = \frac{K_L}{0,6 \cdot x/c_0 - 0,02} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{0,6 \cdot x/c_0 - 0,02}$$

$$\Rightarrow \frac{c(\text{Ag}^+)}{c(\text{H}^+)} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{0,6 \cdot x/c_0 - 0,02} : (0,6 \cdot x/c_0) = 7,29 \cdot 10^{-8}$$

$$\Rightarrow (x/c_0)^2 - \frac{1}{30} \cdot x/c_0 - 6,78 \cdot 10^{-3} = 0 \quad x = 0,101 \text{ mol/L}$$

Lösung Aufgabe 3-17

a) $V_{\text{Zelle}} = a \cdot b \cdot c \quad V_{\text{Zelle}} = 2,562 \cdot 10^8 \text{ pm}^3 = 2,562 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$

$$m_{\text{Zelle}} = \rho \cdot V_{\text{Zelle}} \quad m_{\text{Zelle}} \approx 3,9 \text{ g/cm}^3 \cdot 2,562 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3 = 9,992 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

$$m(\text{NiSO}_4) = \frac{154,76 \text{ g/mol}}{N_A} = 2,570 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

$$m_{\text{Zelle}}/m(\text{NiSO}_4) \approx 3,89 \approx 4 \quad \Rightarrow \quad 4 \text{ Formeleinheiten/Zelle}$$

Lösungen 3. Runde, Klausur 2

$$\rho_{\text{exakt}} = 4 \cdot m(\text{NiSO}_4) / V_{\text{Zelle}}$$

$$\rho_{\text{exakt}} = 4,01 \text{ g/cm}^3$$

b)



● Sauerstoffionen

* Nickelionen

(Da beide Ionensorten eine kubisch dichte Kugelpackung aufbauen ist auch die umgekehrte Kennzeichnung richtig.)

c) Über die Dichte von Nickeloxid wird die Kantenlänge a der Elementarzelle errechnet: Zur Elementarzelle gehören $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$ Sauerstoffionen und $12 \cdot 1/4 + 1 = 4$ Nickelionen.

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

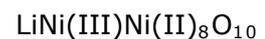
$$M(\text{Ni}) = 58,69 \text{ g/mol}, M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol} \Rightarrow a = 4,206 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

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

$$6,21 \text{ g/cm}^3 = \frac{4 \cdot [(1-x) \cdot 58,69 + x \cdot 6,941 + 16] \text{ g/mol}}{N_a \cdot a^3} \Rightarrow x = 0,10$$

d) Für jedes Lithiumion muss ein Nickelion entfernt und ein anderes zu Ni^{3+} oxidiert worden sein.

$\text{Li}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}$ entspricht $\text{LiNi}_9\text{O}_{10}$. Von 9 Nickelionen ist eins oxidiert: 11,1%

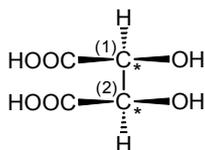


(Mit $x=0,15$ ergibt sich: $\text{Li}_{0,15}\text{Li}_{0,85}\text{O}$ entspricht $\text{Li}_3\text{Ni}_{17}\text{O}_{20}$.)

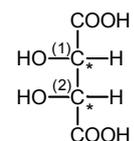
Von 17 Nickelionen sind 3 oxidiert: 17,6% $\text{Li}_3\text{Ni(II)}_{14}\text{Ni(III)}_3\text{O}_{20}$.)

Lösung Aufgabe 3-18

a) Struktur: *meso*-Weinsäure

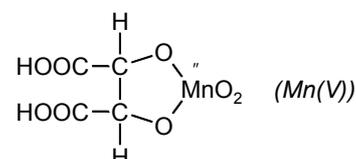


in Fischer-Projektion:



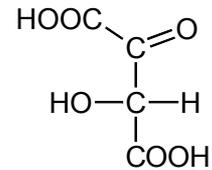
Bezeichnung der C-Atome C1 und C2: $1S, 2R$

b) Zwischenverbindung: Cyclischer Ester



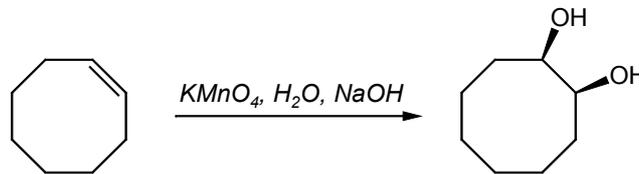
Lösungen 3. Runde, Klausur 2

- c) Es entstehen weitere Oxidationsprodukte wie z.B.



Außerdem werden die C-C-Bindungen gespalten. Grund: Das Oxidationspotenzial von Permanganat ist stark vom pH-Wert abhängig, da man bei der Reduktion von Permanganat Protonen braucht. Das Potenzial steigt, je saurer die Lösung ist, weshalb organische Verbindungen dann immer besser oxidiert und irgendwann auch ganz unselektiv zerstört werden.

- d) Reaktion mit Cycloocten:



Es liegt eine syn-Addition vor.

- e) Grund für die Erhöhung der Ausbeute:

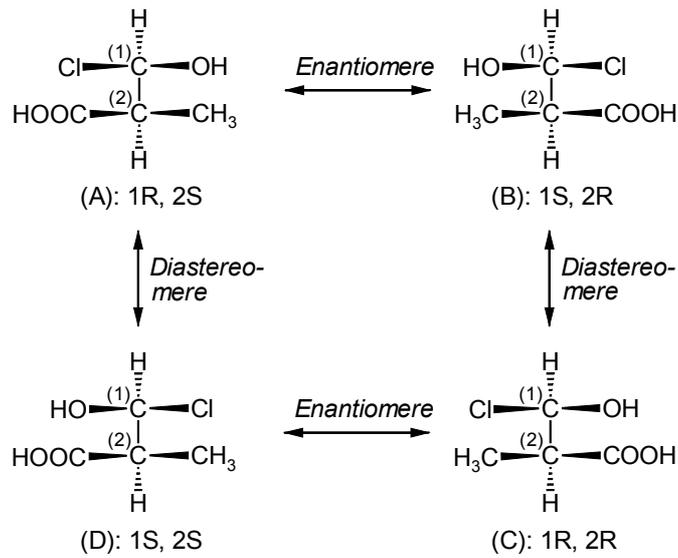
Cyclohexen löst sich nicht in Wasser, während das Permanganat-Ion nicht in die organische Phase eindringen kann. Das Ammoniumsalz wirkt durch sein großes organisches „unpolares“ Kation als Vermittler zwischen der organischen und wässrigen Phase des Reaktionsgemischs, d.h. es kann dem MnO_4^- -Anion ermöglichen in die organische Phase einzudringen, was als Phasentransferkatalyse bezeichnet wird.

Lösung Aufgabe 3-19

- a) A: 3-Methylheptan B: 5-Ethyl-3-methyloctan
 C: 2,2,5-Trimethylhexan D: 1-Isopropyl-2-methylcyclohexan
 E: 2-Methylpropen F: 1-Brom-3-ethyl-2-methylcyclohexan
- b) A: *E/Z*-Isomerie (veraltet auch cis-trans)
 B: *E/Z*-Isomerie (veraltet auch cis-trans)
 C: keine Isomerie D: keine Isomerie
 E: Enantiomere F: *E/Z*-Isomerie (veraltet auch cis-trans)
- c) i) $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $-\text{CH}_2\text{CH}_3$; $-\text{CH}_3$; $-\text{H}$
 ii) $-\text{Br}$; $-\text{OH}$; $-\text{CH}_2\text{OH}$; $-\text{CH}_3$
 iii) $-\text{OH}$; $-\text{COOCH}_3$; $-\text{COOH}$; $-\text{C}\equiv\text{N}$

- d) und e) Schema Enantiomere und Diastereomere:

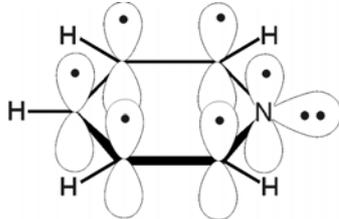
Lösungen 3. Runde, Klausur 2



- f) Isomerie (A/C) und (B/D):
 Verbindungen (A) und (C) sowie (B) und (D) sind jeweils Diastereomere.

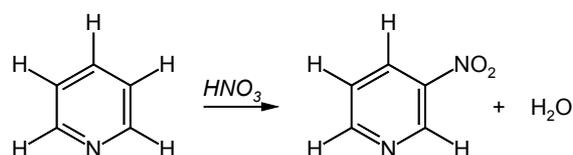
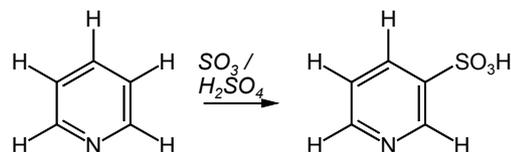
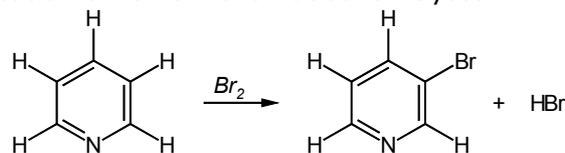
Lösung Aufgabe 3-20

- a) Dreidimensionale Darstellung von Pyridin:



6 π -Elektronen im Ring: Jeweils ein Elektron von den 5-C-Atomen und ein Elektron vom N-Atom => Aromatisch. Weiter gibt das Stickstoff-Atom ein freies Elektronenpaar in ein sp^2 -Molekülorbital.

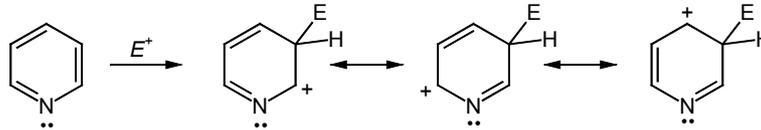
- b) Elektrophile Substitution an einem aromatischen System:



Lösungen 3. Runde, Klausur 2

c) Übergangszustand:

Der erste Schritt der elektrophilen Substitution am Aromaten ist die Anlagerung des Elektrophils (E^+). Anlagerung am C3-Atom:



Nur bei einer Anlagerung an das C3-Atom kann sich die positive Ladung über drei C-Atome „verteilen“. Dies führt zu einem Absinken der Energie des Übergangszustandes und damit zu einer Bevorzugung des Reaktionsablaufes.

Die Anlagerung von E^+ an C2 oder C4 führt nur zu einer Ladungsverteilung über zwei C-Atome und den elektronegativeren Stickstoff, was energetisch ungünstiger ist.

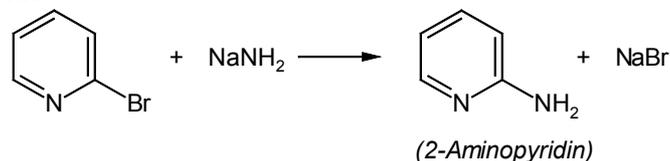
d) Grund für die geringe Reaktivität:

Pyridin ist gegenüber Benzen (Benzol) ein „Elektronenunterschuss-Aromat“ und deutlich weniger reaktiv bei elektrophilen aromatischen Substitutionen.

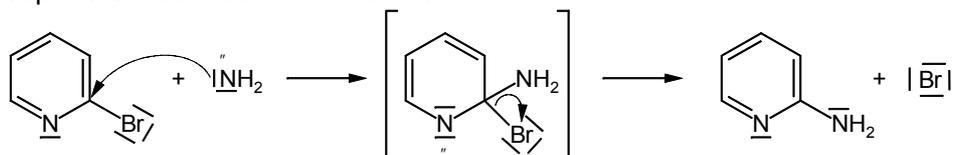
Hauptgrund ist der Entzug von negativer Ladung aus dem Ring durch das N-Atom (Induktiver Effekt). Der elektrophile Angriff von E^+ wird erschwert.

Ein zweiter Grund liegt in einer Komplexbildung/Lewis-Säure-Base-Reaktion zwischen dem Elektrophil und dem N-Atom des Ringes, die das Elektrophil deaktiviert.

e) Reaktionsschema:



f) Nukleophile Substitution am Aromaten:



Der Mechanismus verläuft analog zur nukleophilen Substitution an Benzen. Benzen bevorzugt jedoch elektrophile Substitutionen. Erst bei einem Entzug von Elektronen durch z. B. NO_2 -Substituenten, wird die Ladungsdichte im Ring so verringert, dass eine nukleophile Substitution möglich wird. Im Pyridin wird dies durch das sehr elektronegative N-Atom bewirkt (s. auch Frage d)

Die Lösungen der vierten Runde (Theorie)

Lösung Aufgabe 4-1

a) Si: 4 O: 2

b) 1 cm^3 enthält $(\rho/M(\text{SiO}_2) \cdot N_A = 2,208 \cdot 10^{22} \text{ SiO}_2\text{-Einheiten}$

$$V = 1 \text{ cm}^3 / 2,208 \cdot 10^{22} \text{ SiO}_2\text{-Einheiten} = 4,529 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{SiO}_2\text{-Einheit}$$

(oder $4,529 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3 = 45,29 \text{ \AA}^3 = 4,529 \cdot 10^7 \text{ pm}^3$)/SiO₂-Einheit).

Jedes Si-Atom bildet 4 Bindungen aus \Rightarrow Jede SiO₂-Einheit enthält 4 Bindungen.

* Da jedes Sauerstoffatom zwei Tetraedern angehört, darf seine Masse in der SiO₄-Baueinheit nur zur Hälfte angerechnet werden.

c) SiO_{1,9} entspricht Si₁₀O₁₉. In Si₁₀O₁₉ ist eine Si-O-Si-Bindung durch eine Si-Si-Bindung ersetzt. Insgesamt gibt es $4 \cdot 10 - 1 = 39$ Bindungen, davon eine Si-Si-Bindung

$$\Rightarrow p = 1/39 \cdot 100\% = 2,56 \text{ \% der Bindungen sind Si-Si-Bindungen.}$$

d) Es sei n = Anzahl der Si-Atome in einer Portion SiO_x.

Anzahl der Valenzelektronen: $n(e^-) = 4 \cdot n + 2 \cdot n \cdot x$

Anzahl der ausgebildeten Bindungen: $n(e^-)/2 = 2 \cdot n + n \cdot x$

davon sind $2 \cdot n \cdot x$ Si-O-Bindungen,

der Rest $2 \cdot n + n \cdot x - 2 \cdot n \cdot x = n \cdot (2 - x)$ besteht aus Si-Si-Bindungen,

$$\Rightarrow \frac{n_{\text{Si-Si}}}{n_{\text{Si-O}}} = \frac{n \cdot (2 - x)}{2 \cdot n \cdot x} = \frac{2 - x}{2 \cdot x} = \frac{1}{x} - 0,5$$

Bildet jedes Si-Atom eine Si-Si-Bindung aus, verbleiben noch 3 Si-O-Bindungen.

Jedes O-Atom gehört idealisierter Weise zwei Einheiten an, $\Rightarrow x = 1,5$

e) Nach der Reaktionsgleichung ist $p(\text{SiO}) = 2 \cdot p(\text{O}_2)$.

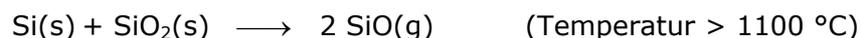
$$p(\text{O}_2) = x \quad \text{und} \quad p(\text{SiO}) = 2x$$

$$\Rightarrow K_p = p(\text{SiO})^2 \cdot p(\text{O}_2) / p_0^3 = (2x)^2 \cdot x / p_0^3 = 4 x^3 / p_0^3 \quad p_0 = 1,000 \text{ bar}$$

$$x = 3 \sqrt{\frac{K_p}{4}} \text{ bar} = 9,92 \cdot 10^{-9} \text{ bar} \quad p(\text{SiO}) = 2 x = 1,98 \cdot 10^{-8} \text{ bar}$$

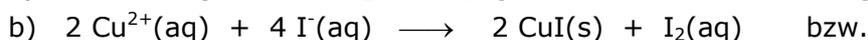
(Bemerkung: Das ist ein ziemlich kleiner Druck. Daher muss die Reaktion auch unter Hochvakuumbedingungen durchgeführt werden, weil man nur so relativ einfach und dauerhaft andere Gase als Verunreinigungen ausschließen kann.)

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

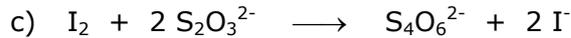


Lösung Aufgabe 4-2

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



Lösungen 4. Runde



d) 25,4 mL $Na_2S_2O_3$ -Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) enthalten $2,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol } S_2O_3^{2-}$.

1 mol $S_2O_3^{2-}$ ist äquivalent zu 1 mol Cu^{2+} .

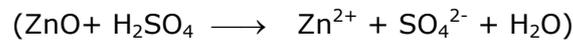
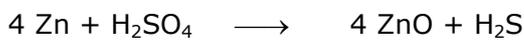
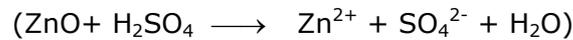
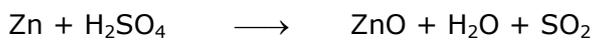
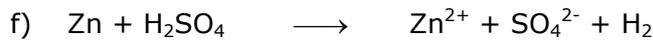
Die eingewogene Probe enthält $10 \cdot 2,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol } Cu^{2+}$, das entspricht einer Masse von $2,54 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot M(CuSO_4)$ Kupfersulfat.

$$m(CuSO_4 \text{ in der Probe}) = 2,54 \cdot 10^{-2} \cdot 159,62 \text{ g} = 4,05 \text{ g}$$

$$m(H_2O \text{ in der Probe}) = 4,79 \text{ g} - 4,05 \text{ g} = 0,74 \text{ g}$$

$$n(CuSO_4) : n(H_2O) = 2,54 \cdot 10^{-2} : 0,74/18,02 = 1 : 1,62$$

e) H_2, H_2S, SO_2



g) $n(Zn) = \frac{m(Zn)}{M(Zn)} \quad n(Zn) = \frac{1,7334}{65,41} \text{ mol} = 26,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$n(H_2) + n(SO_2) + 4 \cdot n(H_2S) = n(Zn)$$

$$n(H_2) + n(SO_2) + 4 \cdot n(H_2S) = 26,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (1)$$

$$n(\text{Gasgem.}) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \quad n(\text{Gasgem.}) = \frac{1,022 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 601 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K}} = 25,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(H_2) + n(SO_2) + n(H_2S) = n(\text{Gasgem.})$$

$$n(H_2) + n(SO_2) + n(H_2S) = 25,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (2)$$

$$(1) - (2): \quad 3 \cdot n(H_2S) = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \Rightarrow \quad n(H_2S) = 0,433 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (3)$$

Durch die Kaliumpermanganatlösung werden nur SO_2 und H_2S oxidiert:



$$5 \cdot V(MnO_4^-) \cdot c(MnO_4^-) = 2 \cdot n(SO_2) + 8 \cdot n(H_2S)$$

$$\Rightarrow n(SO_2) = \frac{1}{2} \cdot (5 \cdot 30 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2 - 8 \cdot 0,433 \cdot 10^{-3}) \text{ mol} \quad n(SO_2) = 13,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(H_2) = n(\text{Gasgem.}) - n(SO_2) - n(H_2S) \quad n(H_2) = 11,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Zusammensetzung des Gasgemisches:

Wasserstoff: $100\% \cdot 11,5 \cdot 10^{-3} / 25,2 \cdot 10^{-3} = 45,6 \%$

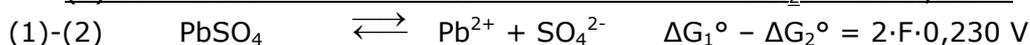
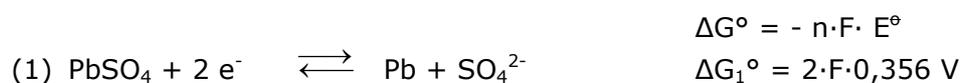
Schwefeldioxid: $100\% \cdot 13,3 \cdot 10^{-3} / 25,2 \cdot 10^{-3} = 52,8 \%$

Schwefelwasserstoff: $100\% \cdot 0,433 \cdot 10^{-3} / 25,2 \cdot 10^{-3} = 1,7 \%$

(Rundungen führen zu einer Summe von 100,1%.)

Lösung Aufgabe 4-3

a)



Lösungen 4. Runde

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_L \quad \Rightarrow \quad \ln K_L = -\frac{2 \cdot F}{R \cdot T} = -17,91_3 \quad K_L = 1,66 \cdot 10^{-8}$$

$$L = \sqrt{K_L} \text{ mol/L} \cdot M(\text{PbSO}_4) \quad L = \sqrt{1,66 \cdot 10^{-8}} \text{ mol/L} \cdot 303,3 \text{ g/mol} \quad L = 0,039 \text{ g/L}$$

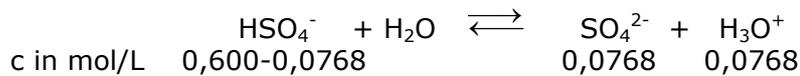
b) $\Delta E = E_{\text{rechts}} - E_{\text{links}}$

$$\Delta E = E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - E(\text{PbSO}_4/\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-})$$

$$\Delta E = -0,126 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left(\frac{[\text{Pb}^{2+}]}{(1 \text{ mol/L})} \right) + 0,356 \text{ V} - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left(\frac{(1 \text{ mol/L})}{[\text{SO}_4^{2-}]} \right)$$

$$0,061 \text{ V} = 0,23 \text{ V} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln (2,5 \cdot 10^{-5}) + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{(1 \text{ mol/L})} \right)$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{(1 \text{ mol/L})} \right) = -2,566 \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 0,0768 \text{ mol/L}$$



$$K_{S2} = \frac{0,0768^2}{0,600 - 0,0768} \quad K_{S2} = 0,0113 \quad (\text{p}K_{S2} = 1,95)$$

c) $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln (p^\circ/p(\text{O}_2))$ mit $p^\circ = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

d) Wenn $\Delta G(\text{Oxidation von Kohlenstoff}) + \Delta G(\text{Reduktion des Oxids}) < 0 \text{ kJ}$ ist, laufen die Reaktionen freiwillig ab. Die Reaktionen starten, wenn dieser Term = 0 kJ ist. Diese Bedingung ist gegeben, wenn die jeweiligen Linien die Linie der Bildung von CO_2 bzw. CO schneiden. Das ist zuerst bei FeO der Fall.

e) Ermittlung der Temperaturen durch direktes Ablesen oder Interpolation:

FeO : Starttemperatur $\approx 780 \text{ }^\circ\text{C}$

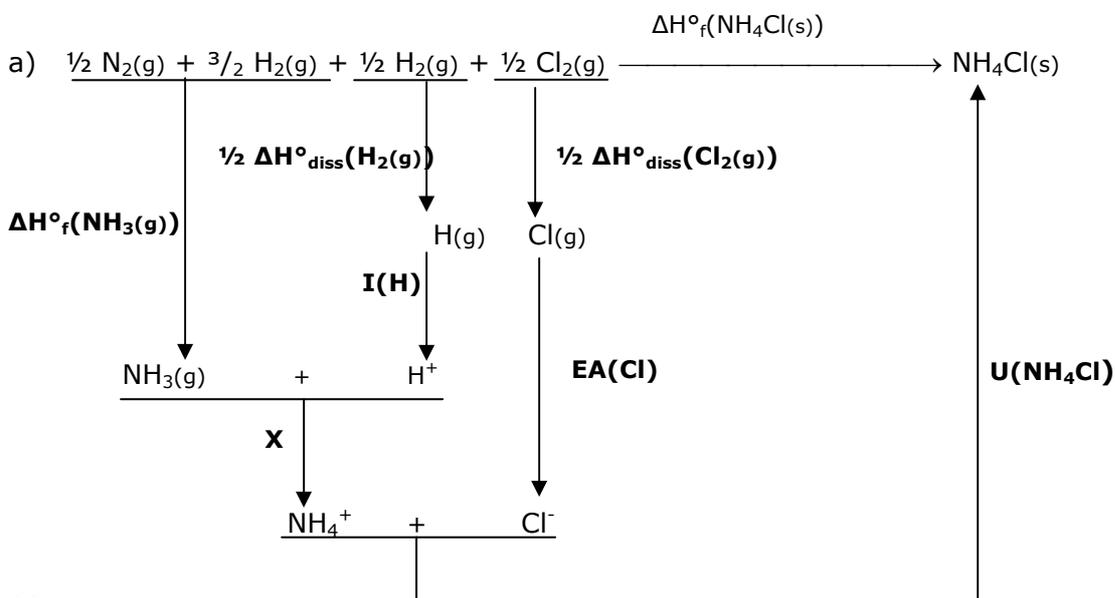
SiO_2 : Starttemperatur $\approx 1580 \text{ }^\circ\text{C}$



(Bei höheren Temperaturen läuft bevorzugt die 2. Reaktion ab.)



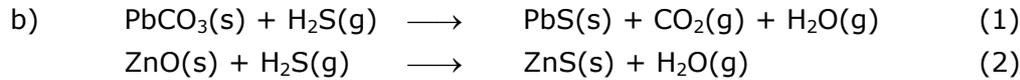
Lösung Aufgabe 4-4



Lösungen 4. Runde

$$- 313,5 \text{ kJ/mol} = [- 46 + \frac{1}{2} \cdot (242 + 430,5) + 1312,5 - 348 + X - 651,1] \text{ kJ/mol}$$

$$X = - 917 \text{ kJ/mol}$$



c) $7 \cdot 10^{-9} \text{ g/L} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ g/m}^3$ entsprechen $\frac{7 \cdot 10^{-6} \text{ g/m}^3}{34,08 \text{ g/mol}} = 2,054 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^3$.

$$p(\text{H}_2\text{S}) \cdot 1 \text{ m}^3 = 2,054 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot R \cdot T \quad p(\text{H}_2\text{S}) = 5,09 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} = 5,09 \cdot 10^{-9} \text{ bar}$$

$$p(\text{CO}_2) = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$$

$$p(\text{H}_2\text{O}) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$$

$$(1) \Delta G = (-92,6 - 394,2 - 228,5 + 626,0 + 33,0) \cdot 1000 \text{ J/mol} + RT \cdot \ln \frac{2,6 \cdot 10^{-4} \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{5,09 \cdot 10^{-9}}$$

$$\Delta G = - 56300 \text{ J/mol} + 13180 \text{ J/mol} \approx -43 \text{ kJ/mol}$$

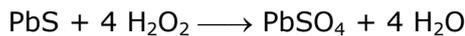
$$(2) \Delta G = (-184,8 - 228,5 + 318,0 + 33,0) \cdot 1000 \text{ J/mol} + RT \cdot \ln \frac{4 \cdot 10^{-3}}{5,09 \cdot 10^{-9}}$$

$$\Delta G = - 62300 \text{ J/mol} + 33632 \text{ J/mol} \approx - 29 \text{ kJ/mol}$$

Da beide Reaktionen spontan ablaufen, sind beide Pigmente nicht geeignet.

- d) PbCO_3 ist weniger gut geeignet, da
- Reaktion (1) bereits bei geringeren H_2S -Konzentrationen abläuft, ($\Delta G(1) < \Delta G(2)$, wobei beide Bildungsenthalpien die gleiche Abhängigkeit von $p(\text{H}_2\text{S})$ zeigen)
 - PbS schwarz, ZnS dagegen weiß ist.

- e) Reaktion mit Wasserstoffperoxid:



Reaktion beim Belüften:

$$\text{PbS} + 2 \text{ O}_2 \longrightarrow \text{PbSO}_4 \quad \Delta G^\circ = -811,5 \text{ kJ/mol} + 92,6 \text{ kJ/mol} = - 718,9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = - 718,9 \text{ kJ/mol} + RT \cdot \ln \frac{1}{0,207^2} \quad \Delta G \approx - 711 \text{ kJ/mol}$$

⇒ Die Reaktion verläuft aus thermodynamischer Sicht spontan.

Lösung Aufgabe 4-5

- a) $\Delta E_{J \rightarrow J+1} = E(J+1) - E(J) = h \cdot c \cdot B \cdot (2J+2)$
- b) Die Position der Banden im Spektrum entspricht der Energiedifferenz $\Delta E_{J \rightarrow J+1}$:
 $\Delta E_{0 \rightarrow 1} = 2 \cdot h \cdot c \cdot B \quad \Delta E_{1 \rightarrow 2} = 4 \cdot h \cdot c \cdot B \quad \Delta E_{2 \rightarrow 3} = 6 \cdot h \cdot c \cdot B$
 Der Abstand zwischen zwei benachbarten Linien beträgt also $2 \cdot B$.
- c) Man erhält aus der Zeichnung: $6 \cdot 2 \cdot B = (38,5 - 15,4) \text{ cm}^{-1}$
 $B = 1,93 \text{ cm}^{-1} (= 193 \text{ m}^{-1})$
 $B = h / (8\pi^2 \cdot c \cdot I)$ und $I = \mu \cdot R^2 \quad \Rightarrow \quad R^2 = h / (8\pi^2 c \mu B)$

Lösungen 4. Runde

$$\text{mit } \mu(^{12}\text{C}^{16}\text{O}) = \frac{12,000 \cdot 15,999}{12,000 + 15,999} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})^{-1} = 1,139 \cdot 10^{-26} \text{ kg},$$

$$R^2 = \frac{6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{8 \pi^2 \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 1,139 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \cdot 193 \text{ m}^{-1}} = 1,273 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$$

$$\Rightarrow R \approx 113 \text{ pm}$$

- d) Die erste abgebildete Bande im Spektrum liegt bei $15,4 \text{ cm}^{-1}$.
Dies entspricht $(15,4 \text{ cm}^{-1} / 1,93 \text{ cm}^{-1}) \cdot B \approx 8 \cdot B$. \Rightarrow hier liegt der Übergang $3 \rightarrow 4$ vor.

Die folgenden Banden gehören dann zu den Übergängen $4 \rightarrow 5, 5 \rightarrow 6, \dots, 9 \rightarrow 10$.

- e) Man beobachtet eine ganze Serie von Nebenbanden eines Moleküls mit einem geringeren Linienabstand, also einer kleineren Rotationskonstante:

$$4 \cdot 2B' = (36,9 - 22,0) \text{ cm}^{-1} \quad B' = 1,86 \text{ cm}^{-1}$$

Einerseits könnte es sich natürlich um ein ganz anderes Molekül handeln, mit dem CO verunreinigt ist, viel näher liegend ist allerdings, dass das Isotop ^{13}C , das mit ca. 1% natürlicher Häufigkeit vorkommt, die zusätzlichen Banden verursacht.

Rechnerische Überprüfung:

$$B(^{13}\text{C}^{16}\text{O}) = [\mu(^{12}\text{C}^{16}\text{O}) / \mu(^{13}\text{C}^{16}\text{O})] \cdot B(^{12}\text{C}^{16}\text{O}) \quad [\mu(^{13}\text{C}^{16}\text{O}) = 1,191 \cdot 10^{-26} \text{ kg}]$$

$$= 1,85 \text{ cm}^{-1} \approx B'$$

- f) $B = h / (8\pi^2 \cdot c \cdot I) \quad \Rightarrow \quad I = h / (8\pi^2 \cdot c \cdot B)$

$$I(^{12}\text{C}_2\text{H}_2) = 2,3775 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2 \quad I(^{12}\text{C}_2\text{D}_2) = 3,3000 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

Unter der Annahme, dass sich die Bindungslängen durch die Isotopsubstitution nicht ändern, ergeben sich die Trägheitsmomente der beiden Verbindungen zu

$$I(^{12}\text{C}_2\text{H}_2) = 2 \cdot m(^{12}\text{C})r_1^2 + 2 \cdot m(\text{H})r_2^2 \quad (1)$$

$$I(^{12}\text{C}_2\text{D}_2) = 2 \cdot m(^{12}\text{C})r_1^2 + 2 \cdot m(\text{D})r_2^2 \quad (2)$$

$$(2) - (1): \quad I(^{12}\text{C}_2\text{D}_2) - I(^{12}\text{C}_2\text{H}_2) = 2 \cdot r_2^2 \cdot (m(\text{D}) - m(\text{H}))$$

$$\Rightarrow r_2 = \left[\frac{(3,3000 - 2,3775) \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2}{2 \cdot (2,0141 - 1,0078) \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} / (6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})} \right]^{1/2}$$

$$r_2 \approx 166 \text{ pm}$$

Durch Einsetzen erhält man für r_1 : $r_1 \approx 60 \text{ pm}$

Die Bindungslängen sind dann: $R_{\text{CC}} = 2 \cdot r_1 \approx 120 \text{ pm}$

$$R_{\text{CH}} = r_2 - r_1 \approx 106 \text{ pm}$$

Lösung Aufgabe 4-6

a) H_2 : $0,75 \text{ \AA}$ (Literaturwert 74 pm) H_2^+ : $1,05 \text{ \AA}$ (Literaturwert 106 pm)

b) H_2 : $\sim [-2630 - (-3080)] \text{ KJ/mol} = 450 \text{ KJ/mol}$ (Literaturwert 432 KJ/mol)

H_2^+ : $\sim [-1320 - (-1590)] \text{ KJ/mol} = 270 \text{ KJ/mol}$ (Literaturwert 256 KJ/mol)

c) $\text{IE}(\text{H}_2) \sim [-1590 - (-3080)] \text{ KJ/mol} = 1490 \text{ KJ/mol}$ (Literaturwert 1498 KJ/mol)

d) $\text{IE}(\text{H}) \sim [-1320 - (-2630)] \text{ KJ/mol} = 1310 \text{ KJ/mol}$ (Literaturwert 1312 KJ/mol)

Lösungen 4. Runde

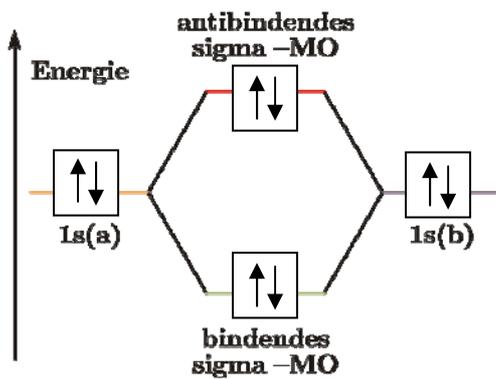
$$e) \frac{1}{2} m_e v^2 = h \cdot \nu - IE(H_2) \quad \nu = \sqrt{\frac{2 \cdot (h \cdot \nu - IE(H_2))}{m_e}}$$

$$h \cdot \nu = 2,5818 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$IE(H_2) = (1490 \text{ kJ/mol}) / 6,022 \cdot 10^{23} / \text{mol} \quad IE(H_2) = 2,4743 \cdot 10^{-21} \text{ kJ}$$

$$\nu = \sqrt{\frac{2 \cdot (2,5818 \cdot 10^{-18} - 2,4743 \cdot 10^{-18}) \text{ J}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}}} \quad \nu = 486 \text{ km/s}$$

f)



**MO-Diagramm von He₂
(vereinfacht)**

He₂ hat vier Elektronen, zwei würden in das bindende, zwei in das antibindende MO gehen. Man kann vorhersagen, dass He₂ keine geringere Energie als zwei He-Atome besitzt, so dass man die Bildung von He₂ nicht erwarten kann.

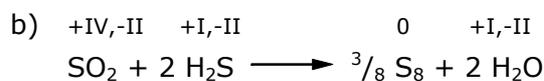
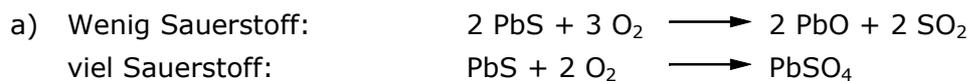
He₂⁺ hat 3 Elektronen, von denen nur eines das antibindende Orbital besetzt. Man kann also annehmen, dass der bindende den antibindenden Effekt überwiegt und damit He₂⁺ stabil gegenüber der Dissoziation ist.

Experimentelle Arbeiten ergeben eine Bindungs-Dissoziationsenergie von 241 kJ/mol.

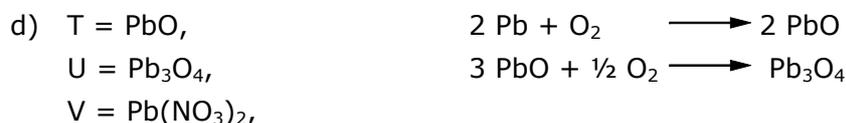
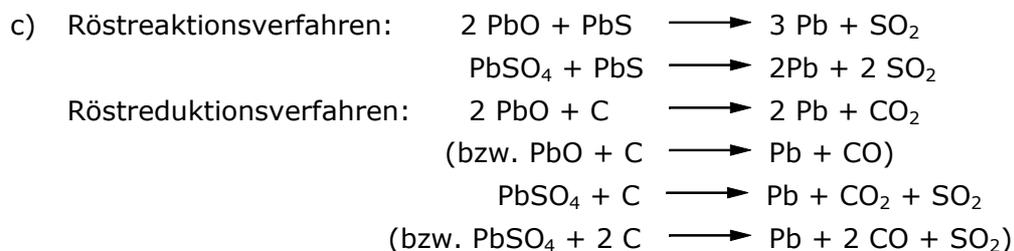
$$\text{Bindungsordnung He}_2 : (2 \text{ bindende} - 2 \text{ antibindende Elektronen}) : 2 = 0$$

$$\text{Bindungsordnung He}_2^+ : (2 \text{ bindende} - 1 \text{ antibindendes Elektron(en)}) : 2 = 0,5$$

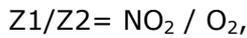
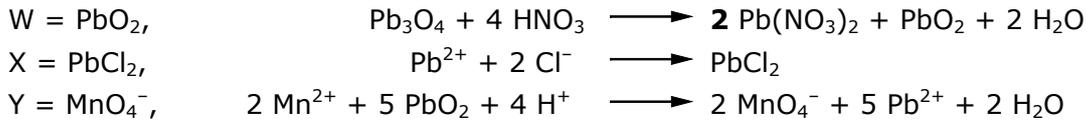
Lösungen Aufgabe 4-7



Das Verfahren ist unter dem Namen Claus-Prozess bekannt.



Lösungen 4. Runde



- e) Der Abstand Pb-Pb = 3,49 Å \Rightarrow Radius eines Blei-Atoms = $i(3,49/2)$ Å,
 $r = 1,745 \cdot 10^{-8}$ cm

Die Elementarzelle einer kubisch-flächenzentrierten Struktur enthält $Z = 4$ Atome.

Die Flächendiagonale eines Würfels beträgt: $a\sqrt{2}$

(a = Kantenlänge des Würfels). Auf dieser Diagonalen sitzen 2 halbe Kugeln sowie eine ganze Kugel. Damit hat die Diagonale die Länge $4r$.

$$4r = a\sqrt{2} \Rightarrow a = 2r\sqrt{2}$$

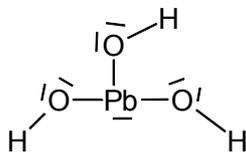
\Rightarrow Kantenlänge der Einheitszelle von Blei: $a = 4,936 \cdot 10^{-8}$ cm

$$V_{\text{Zelle}} = 1,2023 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$$

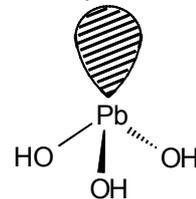
$$d = \frac{4 \cdot M(\text{Pb})}{V_{\text{Zelle}} \cdot N_A} \quad d = \frac{4 \cdot 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1,023 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 11,45 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

- f) Valenzelektronen: $1 \cdot 4 + 3 \cdot 6 + 3 \cdot 1 + 1 = 26$ Elektronen \rightarrow 13 Elektronenpaare

Lewisstruktur:



VSEPR: trigonale Pyramide

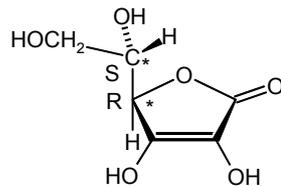


- g) i) $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$
 ii) $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2[\text{Pb}((\text{SO}_4)_2)](\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$
 iii) $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{PbI}_2(\text{s})$
 $\text{PbI}_2(\text{s}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) \longrightarrow [\text{PbI}_4]^{2-}$
 iv) $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{NH}_4^+(\text{aq})$

Lösungen Aufgabe 4-8

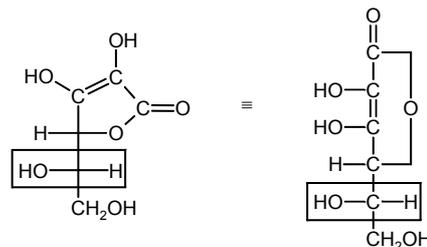
- a) siehe nächste Seite

- b)



Ascorbinsäure

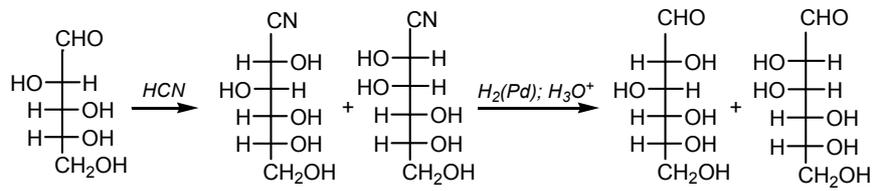
- c)



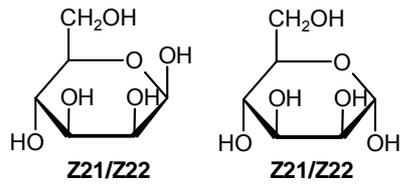
OH-Gruppe steht links \rightarrow L

Lösungen 4. Runde

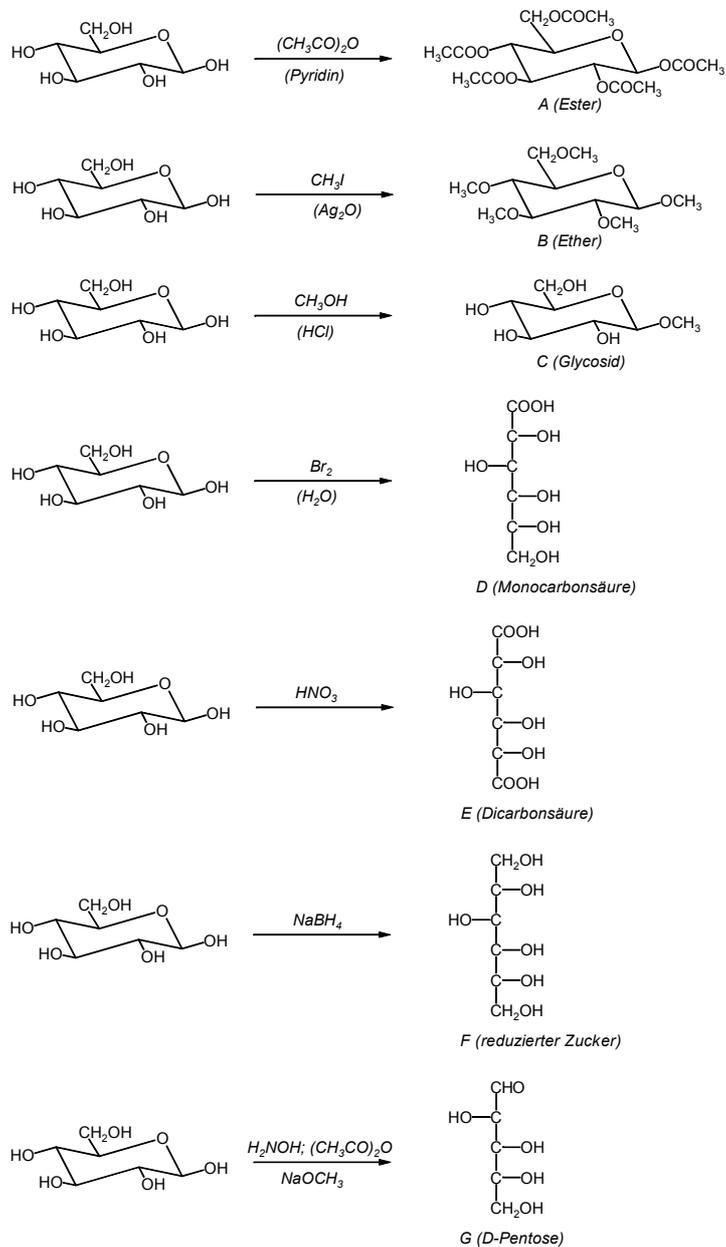
d)



e)



a)



Lösung Aufgabe 4–9



Markownikoff-Produkt: Reaktion erfolgt über tert. Carbenium-Ion.



Anti-Markownikoff-Produkt: Reaktion verläuft über Brom- ($\text{Br}\cdot$) und Alkylradikal.

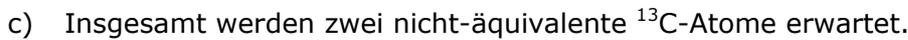


Es liegen drei nicht-äquivalente ^{13}C -Kohlenstoffatome vor.

Quartett: CH_3 -Gruppe (doppelt)

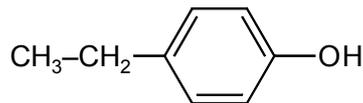
Triplett: CH_2 -Gruppe (einfach)

Dublett: CH -Gruppe (einfach)



Quartett: CH_3 -Gruppe (dreifach)

Singulett: tert. C-Atom (einfach)



Begründungen

Infrarot-Spektrum:

Die Bande bei 3500 cm^{-1} lässt sich einer OH-Schwingung zuordnen, die Banden bei 1500 , 1600 und 830 cm^{-1} weisen auf einen aromatischen Ring hin.

Vermutung: Bei der Verbindung handelt es sich um ein Phenol.

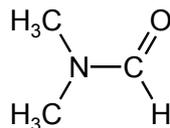
^1H -NMR-Spektrum:

Signal bei $1,16\ \delta$ (Triplett) entspricht 3 H, koppelt mit Signal bei $2,54\ \delta$ (Quartett) entspricht 2 H. Es liegt daher eine CH_3-CH_2 -Gruppe vor.

Signal bei $6,80\ \delta$ (Multipllett) deutet auf einen aromatischen Ring hin (4 H), Signal bei $5,50\ \delta$ (Singulett) entspricht dem H-Atom der OH-Gruppe.

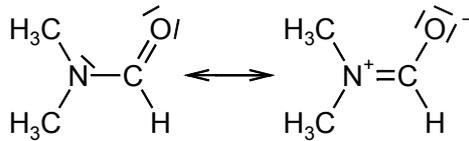
Also handelt es sich bei der Verbindung um ein ortho-, para- oder meta-Ethylphenol.

Die symmetrische Aufspaltung des Multiplletts lässt auf das p-Ethylphenol schließen.



Die drei Signale im ^1H -NMR-Spektrum zeigen, dass alle H-Atome in der CHO-Gruppe und in den beiden Methyl-Gruppen unterschiedlich sind. Dies kann nur damit erklärt werden, dass die freie Rotation um die N-C-Bindungsachse behindert ist. Es kann daher ein partieller Doppelbindungscharakter postuliert werden:

Lösungen 4. Runde

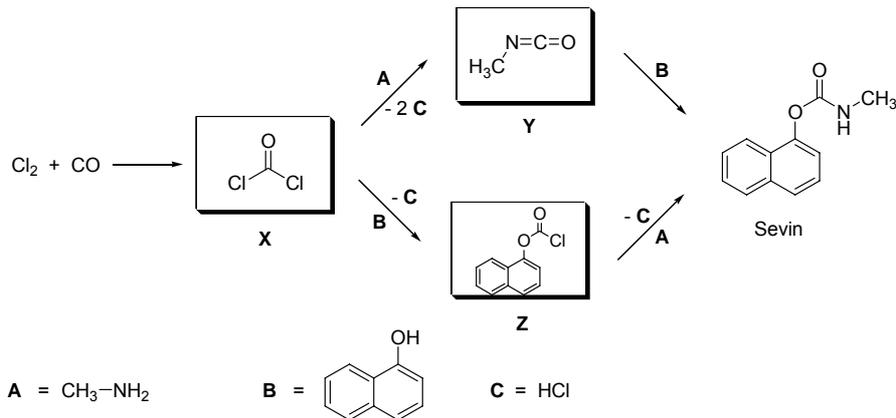


Erhitzen auf führt zur freien Rotation der CH₃-Gruppen und liefert daher ein Signal.

Lösung Aufgabe 4-10

Bhopal (Indien), 1984

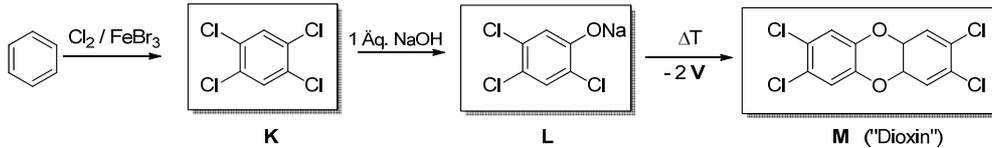
a)



- b) **X**: Phosgen, **Y** ist ein Isocyanat,
B: α -Naphthol (oder α -Hydroxynaphthalin, 1-Naphthol)

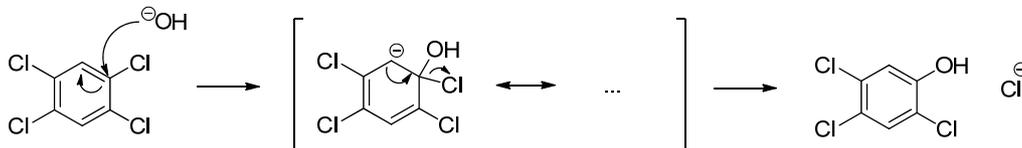
Seveso (Italien), 1976

c)



V: NaCl

d)



Es handelt sich um eine nucleophile Substitution am Aromaten (S_NAr). Diese ist möglich, da das Tetrachlorbenzol aufgrund des negativen induktiven Effekts der Chlor-Substituenten sehr elektronenarm ist und die negative Ladung des angreifenden Hydroxid-Ions daher gut stabilisiert werden kann.

- e) Die Reaktion ist entropisch begünstigt, da aus zwei Teilchen drei Teilchen entstehen (d.h. $\Delta_R S > 0$). Gemäß der Gibbs-Helmholtz-Gleichung ist $\Delta_R G$ bei positivem $\Delta_R S$ umso stärker negativ, je größer die Temperatur T ist.

Teil 3



42nd International Chemistry Olympiad

Theoretische und praktische Klausur

23. + 21. Juli 2010

Konstanten und Formeln

Avogadro- konstante:	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Gasgleichung:	$pV = nRT$
Gaskonstante:	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Gibbsenergie:	$G = H - TS$
Faradaykonstante:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{cell}^\circ$	
Planckkonstante:	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$	Nernstgleichung:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}$
Licht- geschwindigkeit:	$c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Energie eines Pho- tons:	$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$
Absoluter Nullpunkt:	-273,15 °C	Lambert-Beer Ge- setz:	$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l$

In allen Gleichgewichtsberechnungen ist die Standardkonzentration 1 mol L⁻¹. Be- trachten Sie alle Gase als ideal.

Periodensystem mit relativen Atommassen

1																	18
1 H 1.01																	2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Aufgabe 1

Lord Rayleigh stellte 1894 fest, dass die Masse von chemisch hergestelltem Stickstoff verschieden von der Masse des aus der Luft gewonnenen Stickstoffs war, wie aus den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen ist. Später hat man festgestellt, dass dieser Unterschied durch die Anwesenheit von Argon in Luft verursacht wird.

Die Massen der Gase wurden mit Hilfe eines Glasgefäßes mit bekanntem Volumen bei einem Druck von $1,013 \times 10^5$ Pa gemessen.

Tabelle 1. Masse von chemisch erzeugtem Stickstoff im Glasgefäß

Aus Stickstoffdioxid	2,3001 g
Aus Distickstoffmonoxid	2,2990 g
Aus Ammoniumnitrit in der Hitze	2,2987 g
Aus Harnstoff	2,2985 g
Aus Ammoniumnitrit in der Kälte	2,2987 g
Mittelwert	2,2990 g

Tabelle 2. Masse von atmosphärischem Stickstoff im Glasgefäß

O ₂ wurde durch heißes Kupfer entfernt (1892)	2,3103 g
O ₂ wurde durch heißes Eisen entfernt (1893)	2,3100 g
O ₂ wurde durch Eisen(II)hydroxid entfernt (1894)	2,3102 g
Mittelwert	2,3102 g

- a) Berechnen Sie aus der mittleren Masse des chemisch erzeugten Stickstoffs, der als ganz rein angenommen werden kann, das Volumen V des von Rayleigh verwendeten Gefäßes. Die Temperatur betrug bei der Messung $15,0$ °C.
- b) Berechnen Sie den Molenbruch x von Argon in atmosphärischem Stickstoff. Nehmen Sie dabei an, dass in diesem Gas nur Stickstoff und Argon enthalten waren. Verwenden Sie dazu die mittleren Massen von atmosphärischem und chemisch erzeugtem Stickstoff.

Ramsay und Clève entdeckten gleichzeitig (1895) und unabhängig voneinander Helium in Cleveit, einem Mineral aus Uranoxid, Oxiden von Blei, Thorium und Seltenen Erden, also einer verunreinigten Variante von Uranit. Das aus dem Gestein extrahierte Gas zeigte eine besondere Spektrallinie bei ungefähr 588 nm (als D₃ in Abb. 1 bezeichnet), die erstmals im Spektrum von Sonnenprotuberan-

zen während einer totalen Sonnenfinsternis 1868 beobachtet wurde. Die Linie liegt nahe der bekannten D_1 - und D_2 -Linie von Natrium.

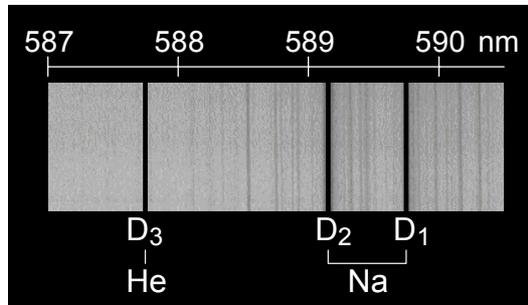


Abb. 1. Spektrallinien um 588 nm

c) Berechnen Sie die Energie E [J] eines Photons mit der Wellenlänge der D_3 -Linie von Helium aus Abb. 1.

Abb. 2 zeigt das Energiediagramm der Atomorbitale von Helium. Die Pfeile zeigen die spektroskopisch "erlaubten" Übergänge.

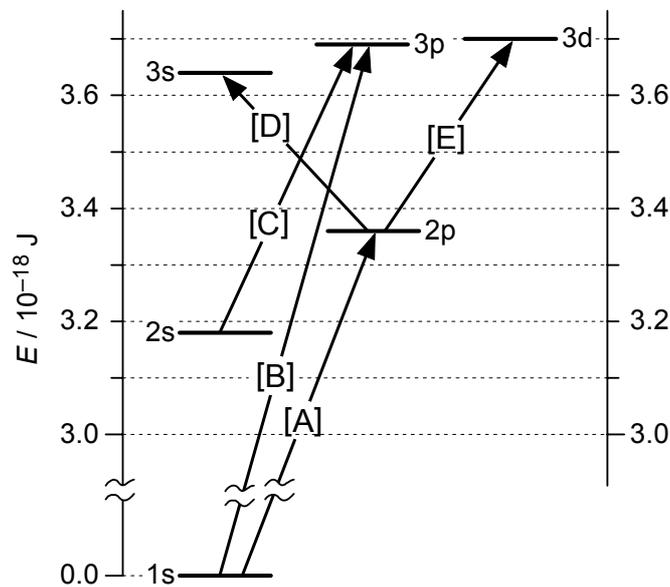
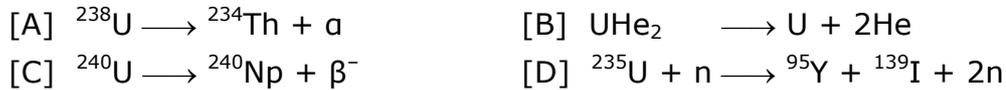


Abb. 2. Energiediagramm der Atomorbitale von Helium (ein Elektron bleibt im $1s$ -Orbital).

d) Welchem der Übergänge [A] bis [E] in Abb. 2 entspricht die D_3 -Linie von Helium? Kreuzen Sie das entsprechende Kästchen auf dem Antwortbogen an.

e) Welche der folgenden Gleichungen [A] bis [D] erklärt die Entstehung von Helium in Cleveit? Kreuzen Sie das entsprechende Kästchen auf dem Antwortbogen an:



Argon wird auch in Mineralien wie *Malacon* gefunden.

f) Welche der folgenden Gleichungen [A] bis [D] erklärt die Entstehung von Argon in Gestein? Kreuzen Sie das entsprechende Kästchen auf dem Antwortbogen an:



Einer der stärksten Beweise für das Faktum, dass Argon und Helium einatomig sind, ist das Verhältnis der molaren Wärmekapazitäten (Molwärmern) bei konstantem Druck bzw. konstantem Volumen, $\gamma = C_p / C_v$. Dieser Wert beträgt für ein einatomiges Gas genau $5/3$ ($1,67 \pm 0,01$). Dieses Verhältnis wurde aus der Schallgeschwindigkeit v_s mit Hilfe folgender Gleichung ermittelt.

$$v_s = f\lambda = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

f = Frequenz des Schalls; λ = Wellenlänge des Schalls; R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur; M = Molmasse;

Für ein unbekanntes Gas betrug die Wellenlänge des Schalls $\lambda = 0,116$ m bei einer Frequenz von $f = 3520$ Hz ($\text{Hz} = \text{s}^{-1}$), einer Temperatur von $15,0$ °C und einem Druck von $1,013 \times 10^5$ Pa.

Die Dichte ρ des Gases war unter diesen Bedingungen $0,850 \pm 0,005$ kg m⁻³.

g) Berechnen Sie die Molmasse M [kg mol^{-1}] dieses Gases.

h) Berechnen Sie das Verhältnis γ der Wärmekapazitäten des Gases.

i) Um welches Gas [A] bis [D] handelt es sich?

Kreuzen Sie das entsprechende Kästchen auf dem Antwortbogen an.



Aufgabe 2**Kristallstruktur eines Alkalihalogenids**

In Kristallen von ionischen Verbindungen befinden sich die Kationen im Allgemeinen in den Lücken der dichtesten Kugelpackung, die die Anionen bilden. In der stabilen Kristallstruktur von Natriumchlorid berühren sich Kationen und benachbarte Anionen.

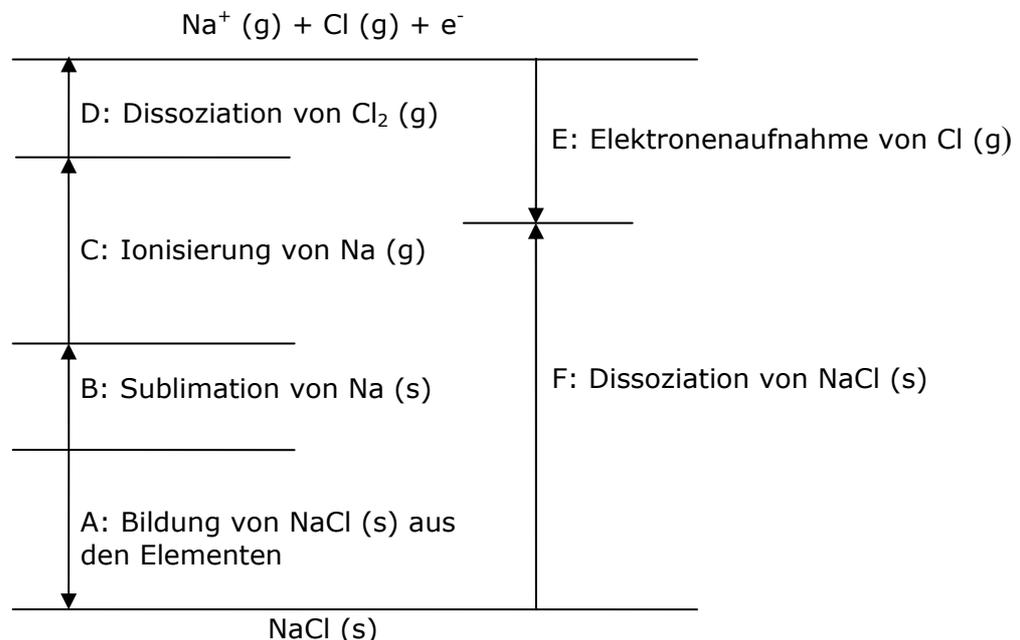
- a) *Im Natriumchloridkristall bilden sowohl Na^+ - als auch Cl^- -Ionen ein kubisch flächenzentriertes Gitter. Geben Sie die Anzahl an Na^+ - und Cl^- -Ionen in der Elementarzelle sowie die Koordinationszahlen der Na^+ - und Cl^- -Ionen im Natriumchlorid-Kristall an.*
- b) *Die Radien von Na^+ - und Cl^- -Ionen im Natriumchlorid-Kristall betragen 0,102 nm bzw. 0,181 nm. Berechnen Sie die Dichte [kg m^{-3}] des Natriumchlorid-Kristalls.*

Born-Haber-Zyklus und Gitterenthalpie

In anorganischen Ionenverbindungen wie z.B. Natriumchlorid ist die Gitterbildungs-enthalpie sehr hoch, während der Beitrag der Entropieänderung sehr gering ist. Deshalb kann die Gitterbildungsenthalpie aus einzelnen Enthalpiewerten mit Hilfe des Born-Haber- Zyklus bestimmt werden.

Die folgende Abbildung zeigt den Born-Haber-Zyklus von Natriumchlorid. „g“ bezeichnet „gasförmig“, „s“ bezeichnet „fest“.

- c) *Geben Sie die abgestimmten Gleichungen der Reaktionsschritte A und F an.*



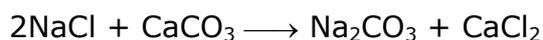
d) Berechnen Sie die Gitterbildungsenthalpie von NaCl [kJ mol^{-1}]. Benutzen Sie dazu die folgenden Enthalpiedaten der entsprechenden Schritte des Born-Haber-Zyklus.

Bildung von NaCl (s)	Sublimation von Na (s)	Ionisierung von Na (g)	Dissoziation von Cl ₂ (g)	Elektronenaufnahme von Cl
-411 kJ mol^{-1}	109 kJ mol^{-1}	496 kJ mol^{-1}	242 kJ mol^{-1}	-349 kJ mol^{-1}

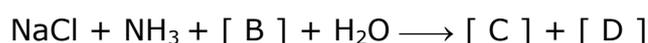
Synthese von Natriumcarbonat im Ammoniak-Soda-Verfahren (Solvay-Prozess)

Natriumcarbonat ist ein Rohstoff für die Herstellung von Glas, Medikamenten, Waschmitteln usw.

Die Gesamtreaktion des Ammoniak-Soda-Verfahrens ist:



Die Reaktion zwischen Natriumchlorid und Calciumcarbonat läuft allerdings nicht direkt in einem Schritt ab, sondern in den folgenden fünf Einzelreaktionen unter Mitwirkung von Ammoniak:



Δ steht dabei für Erhitzen.

e) Geben Sie die Formeln der Verbindungen [A] bis [E] an.

Aufgabe 3

Der chemische Sauerstoffbedarf (COD) bezieht sich auf die Menge oxidierbarer Substanzen, wie z. B. organische Verbindungen in einer Probelösung. Dieser Wert wird als Maß für die Wasserqualität in Gewässern verwendet. So wird der COD-Wert von Nutzwasser unter 1 mg L^{-1} gehalten.

Wird 1 L einer Probe oxidiert, wird dafür eine bestimmte Menge eines starken Oxidationsmittels benötigt. Der COD-Wert (mg L^{-1}) gibt die Masse von O_2 (mg) an, die dieselbe Menge an Elektronen aufnimmt wie die benötigte Menge des starken Oxidationsmittels. Unten ist die experimentelle Bestimmung des COD-Wertes beschrieben.

Analytische Bestimmung

1,00 L der Probenlösung wird mit einer ausreichenden Menge Schwefelsäure angesäuert. Anschließend werden die Chloridionen durch Hinzufügen von Silbernitratlösung entfernt. Dann werden der Probenlösung $1,00 \times 10^{-1}$ L einer $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt und die Mischung 30 Minuten erhitzt.

Danach werden $1,00 \times 10^{-1}$ L einer standardisierten Natriumoxalatlösung ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oder NaOOC-COONa , $c = 1,25 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) hinzugefügt und die Lösung gerührt.

Nicht umgesetzte Oxalationen werden mit einer $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ Kaliumpermanganat-lösung titriert, der Verbrauch beträgt $3,00 \times 10^{-2}$ L.

- a) *Geben Sie die abgestimmte Gleichung der Redoxreaktion zwischen Kaliumpermanganat und Natriumoxalat an.*
- b) *Berechnen Sie die Masse O_2 (mg) an, die dieselbe Menge oxidierbarer Substanzen oxidiert wie $1,00 \times 10^{-3}$ L einer $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ Kaliumpermanganatlösung.*
- c) *Geben Sie den Grund für die Entfernung der Chloridionen an. Wählen Sie eine der folgenden Aussagen aus:*

- [A] Chloridionen reagieren mit Kaliumpermanganat, was zu einer Verfälschung des COD-Wertes führt.
- [B] Chloridionen reagieren mit Natriumoxalat, was zu einer Verfälschung des COD-Wertes führt.
- [C] Chloridionen reagieren mit organischen Verbindungen in der Probenlösung, was zu einer Verfälschung des COD-Wertes führt.
- [D] Während der Titration kommt es zu einer Farbreaktion, was zu einer Verfälschung des COD-Wertes führt.

- d) Berechnen Sie den COD-Wert (mg L^{-1}) der Probenlösung aus der obigen „Analytischen Bestimmung“.

Aufgabe 4

Der Lithiumionenakku wurde in Japan entwickelt. Die Standard Zellspannung dieser Batterie beträgt 3.70 V.

Nehmen Sie als Kathodenreaktion an: $\text{CoO}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{LiCoO}_2$,

Nehmen Sie als Anodenreaktion an: $\text{LiC}_6 \longrightarrow 6\text{C} + \text{Li}^+ + \text{e}^-$.

- a) Schreiben Sie eine abgestimmte Reaktionsgleichung für die Zellreaktion auf. Berechnen Sie die Standard Gibbs-Energie [kJ mol^{-1}] der Reaktion.

Bei der Herstellung der Zelle verwendet man LiCoO_2 und Graphit (C) als Elektrodenmaterialien.

- b) Berechnen Sie die Masse der Anode im vollständig geladenen und im vollständig entladenen Zustand, wenn man 10,00 g LiCoO_2 und 10,00 g Graphit (C) zur Herstellung verwendet.
- c) Berechnen Sie die maximal gespeicherte Energie [kJ kg^{-1}] bezogen auf die Masse des Lithiumionenakkus. Nehmen Sie dabei an, dass stöchiometrische Mengen vom Kathoden- und Anodenmaterial für die Herstellung der Zelle verwendet werden. Die Gesamtmasse der Elektroden beträgt 50,0 % der gesamten Masse des Lithiumionenakkus.

Zum Vergleich: die Energiedichte des Bleiakkus beträgt etwa 200 kJ kg^{-1} .

Da man keine wässrige Lösung als Elektrolyt benutzen kann, enthält der Lithiumionenakku eine organische Lösung.

- d) Geben Sie die Formel von dem Gas an, das entsteht, wenn Wasser im Elektrolyt anwesend ist.

Aufgabe 5

Absorbiert ein Atom X Strahlung, deren Energie grösser als die Ionisierungsenergie des Atoms ist, wird das Atom zu einem Ion X^+ ionisiert und ein Elektron (Photoelektron) wird ausgestoßen. Bei diesem Vorgang bleibt die Gesamtenergie erhalten (siehe Abb. 1), das heißt:

Photonenenergie ($h\nu$) = Ionisierungsenergie (IE) von X + kinetische Energie des Photoelektrons.

Absorbiert ein Molekül Wasserstoff kurzwelliges Licht, so wird das Photoelektron ausgestoßen und ein H_2^+ -Ion in verschiedenen angeregten Schwingungszuständen erzeugt. Ein Photoelektronenspektrum ist ein Diagramm, in dem die Anzahl der Photoelektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie aufgetragen wird.

Abbildung 2 zeigt ein typisches Photoelektronenspektrum von Wasserstoff, der im niedrigsten Schwingungszustand mit monochromatischem Licht von 21,2 eV bestrahlt wurde. Man beobachtet keine Photoelektronen mit einer kinetischen Energie größer 6,0 eV.

eV ist eine Energieeinheit, $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$.

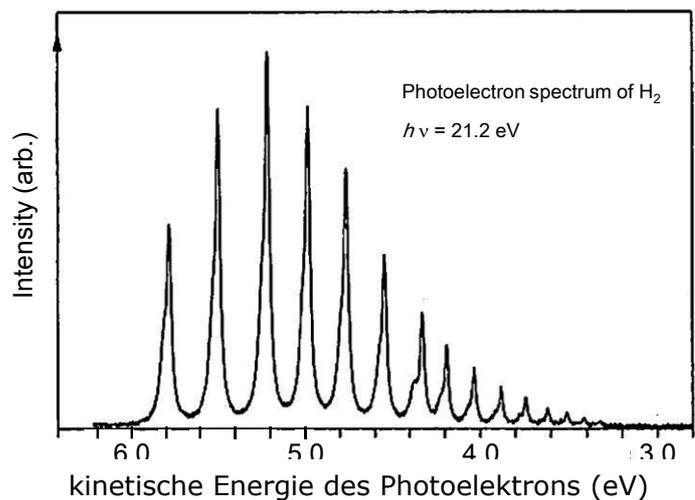
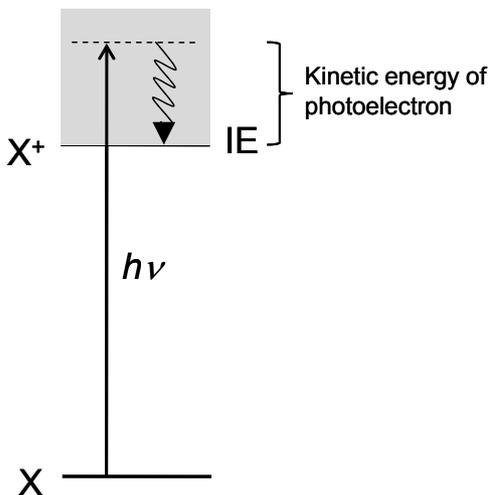


Abb 1. Schematisches Diagramm der Photoelektronenspektroskopie.

Abb 2. Photoelektronenspektrum von H_2 . Die Anregungsenergie beträgt 21,2 eV.

Berechnen Sie den Energieunterschied ΔE_{A1} (eV) zwischen H_2 ($v = 0$) und H_2^+ ($v_{ion} = 0$) auf eine Dezimalstelle genau. v und v_{ion} bezeichnen die Schwingungsquantenzahlen von H_2 bzw. H_2^+ .

a-2) Berechnen Sie den Energieunterschied ΔE_{A2} (eV) zwischen H_2^+ ($v_{ion} = 0$) und H_2^+ ($v_{ion} = 3$) auf eine Dezimalstelle genau.

Die Energieniveaus E_n^H des Wasserstoffatoms sind durch folgende Gleichung gegeben:

$$E_n^H = -\frac{Ry}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

n ist die Hauptquantenzahl und Ry eine Konstante mit der Dimension einer Ener-

gie. Der Energieunterschied zwischen $n = 1$ und $n = 2$ beträgt im Wasserstoffatom 10,2 eV.

b) Berechnen Sie die Ionisierungsenergie E_B (eV) des Wasserstoffatoms auf eine Dezimalstelle genau.

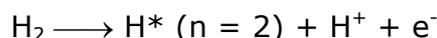
Der Energieaufwand für die Erzeugung zweier elektronisch angeregter Wasserstoffatome H^* ($n = 2$) aus H_2 ($v = 0$) wurde mit 24,9 eV bestimmt.

c) Berechnen Sie die Bindungsenergie E_C (eV) von H_2 auf eine Dezimalstelle genau.

d) Berechnen Sie die Bindungsenergie E_D (eV) von H_2^+ mit Hilfe eines Energiezyklus auf eine Dezimalstelle genau.

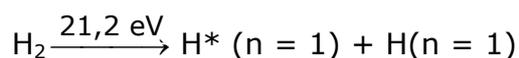
Wenn Sie keine Werte für E_B und E_C berechnet haben, verwenden Sie $E_B = 15,0$ eV und $E_C = 5,0$ eV.

e) Berechnen Sie den Energieaufwand E_E (eV) der folgenden Reaktion (Dissoziation und Ionisierung) auf eine Dezimalstelle genau:



Wenn Sie keine Werte für E_B und E_C berechnet haben, verwenden Sie $E_B = 15,0$ eV und $E_C = 5,0$ eV.

Absorbiert H_2 monochromatisches Licht mit der Energie 21,2 eV, findet folgende Dissoziation statt:



Die beiden Wasserstoffatome bewegen sich mit gleicher Geschwindigkeit in entgegengesetzte Richtungen.

f) Berechnen Sie die Geschwindigkeit u ($m s^{-1}$) der Wasserstoffatome. Nehmen Sie an, dass sich das H_2 -Molekül nicht bewegte.

Wenn Sie keinen Wert für E_C berechnet haben, verwenden Sie $E_C = 5,0$ eV.

Aufgabe 6

Lesen Sie die Beschreibungen über vier isomere organische Verbindungsgruppen **A**, **B**, **C**, und **D**. Alle Isomere haben die Summenformel $C_8H_{10}O$ und enthalten einen Benzen-Ring (Benzol-Ring).

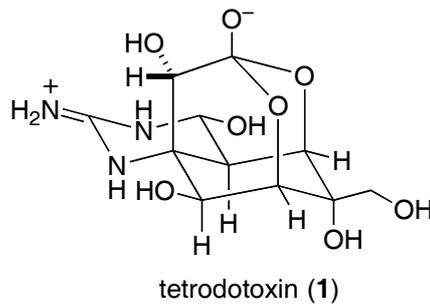
Falls Stereoisomere möglich sind, zeichnen Sie alle stereoisomeren Formeln.

- (Nachweis 1) Bei Raumtemperatur wird ein Stück Natrium-Metall zu den Verbindungen **A**, **B**, und **C** in Reagenzgläsern gegeben und nur bei Verbindungen **C** wird die Bildung von Wasserstoff-Gas beobachtet. Hinweis: Im Fall von flüssigen Verbindungen wird das Natrium direkt zugegeben, im Falle von Feststoffen wird das Natrium zu einer konzentrierten Lösung in einem aprotischen Lösungsmittel zugegeben.
 - Bei Zugabe einer wässrigen Eisen(III)chlorid-Lösung zu den Verbindungen **C** und **D** tritt nur bei Verbindungen **D** eine Färbung auf.
 - Zu Verbindung **A** wird zur Oxidation (Nachweis 2) eine wässrige Kaliumpermanganat-Lösung zugegeben, die Mischung wird erhitzt, angesäuert und nach Aufarbeitung wird Benzoesäure isoliert.
 - In Gedanken-Experiment 3 wird ein Wasserstoffatom am Benzen-Ring durch ein Chloratom ersetzt. Bei Verbindung **B** werden vier verschiedene monochlorsubstituierte Strukturisomere erhalten. Aus Verbindung **D** werden nur zwei verschiedene monochlorsubstituierte Strukturisomere gebildet.
 - Die vollständige Hydrierung des Benzen-Rings in Gegenwart eines Katalysators führt bei den Verbindungen **C** und **D** zur Bildung von gesättigten Alkoholen. Es zeigt sich, dass der/die gesättigte(n) Alkohol(e) aus Verbindung **C** kein/e stereogenes/en Zentrum/Zentren enthält/enthalten. Im Falle von Verbindung **D** enthält/enthalten der/die gesättigte(n) Alkohol(e) stereogene Zentren.
- a) *Zeichnen Sie die Strukturformeln aller Isomere der organischen Verbindungen mit der Summenformel $C_8H_{10}O$, die einen Benzen-Ring enthalten und bei Nachweis 1 NICHT zur Bildung von Wasserstoffgas führen.*
- b) *Zeichnen Sie die Strukturformeln aller Isomere der organischen Verbindungen mit der Summenformel $C_8H_{10}O$, die einen Benzen-Ring enthalten und bei Nachweis 2 zur Bildung von Benzoesäure führen.*
- c) *Zeichnen Sie die Strukturformeln aller Isomere der organischen Verbindungen mit der Summenformel $C_8H_{10}O$, die einen Benzen-Ring enthalten und bei Gedankenexperiment 3 zu vier verschiedenen monochlorsubstituierten Strukturisomeren führen.*

- d) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A**, **B**, **C** und **D**. Falls mehrere Isomere möglich sind, zeichnen Sie alle!

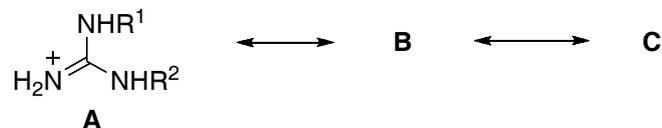
Aufgabe 7

Verschiedene Arten des Kugelfisches *Fugu* stellen in Japan eine Delikatesse dar. Da die Innereien des Fisches (besonders die Eierstöcke und die Leber) ein wirksames Gift (Tetrodotoxin) enthalten, kann der Verzehr zu Vergiftungen führen. Wissenschaftliche Studien zu Tetrodotoxin (**1**) wurden seit Beginn des 20sten Jahrhunderts durchgeführt; die chemische Struktur wurde erstmals 1964 bestimmt.



- a) Die Guanidin-Gruppe in Tetrodotoxin zeigt stark basische Eigenschaften. Durch Protonierung der Guanidin-Gruppe entsteht ein Guanidinium-Ion, welches durch Resonanz stabilisiert ist.

Zeichnen Sie zwei weitere Resonanzstrukturen **B** und **C** des Guanidinium-Ions.

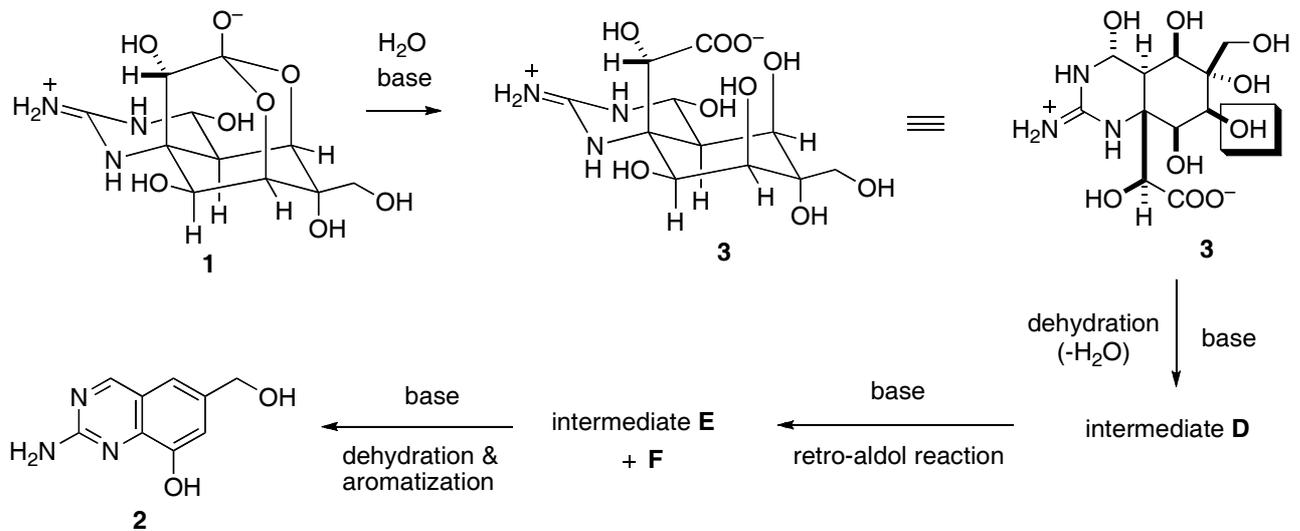


- b) In den wissenschaftlichen Studien zur Strukturaufklärung von Tetrodotoxin (**1**) wurden verschiedene Derivatisierungen vorgenommen. Die Behandlung von Tetrodotoxin (**1**) mit einer ethanolischen Kaliumhydroxid-Lösung führt nach Erhitzen zum Quinazolin-Derivat **2**. Dieses half bei der Bestimmung des Grundgerüsts von Tetrodotoxin. Der Reaktionsmechanismus kann wie folgt beschrieben werden.

Zuerst wird Tetrodotoxin in das Carboxylat **3** hydrolysiert. Anschließend wird die eingerahmte Hydroxygruppe in Gegenwart der Base entfernt und es entsteht das Zwischenprodukt **D** (Intermediate **D**). In einer Retro-Aldol-

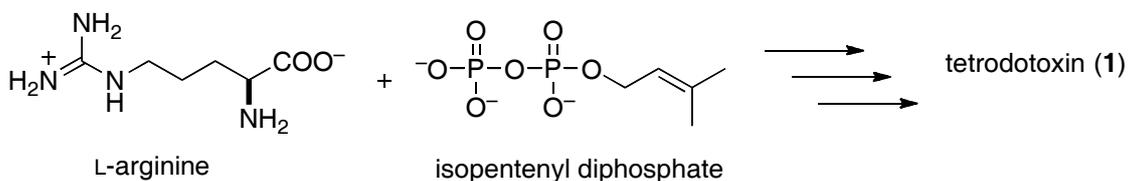
Reaktion von **D** wird eine C-C-Bindung gespalten und man erhält die Zwischenprodukte **E** und **F** („Intermediate **E** + **F**“). Das Quinazolin-Derivat (**2**) wird ausgehend von Zwischenprodukt **E** durch Dehydratisierung und Aromatisierung erhalten.

Zeichnen Sie die Strukturformeln der postulierten Zwischenprodukte **D**, **E** und **F**.



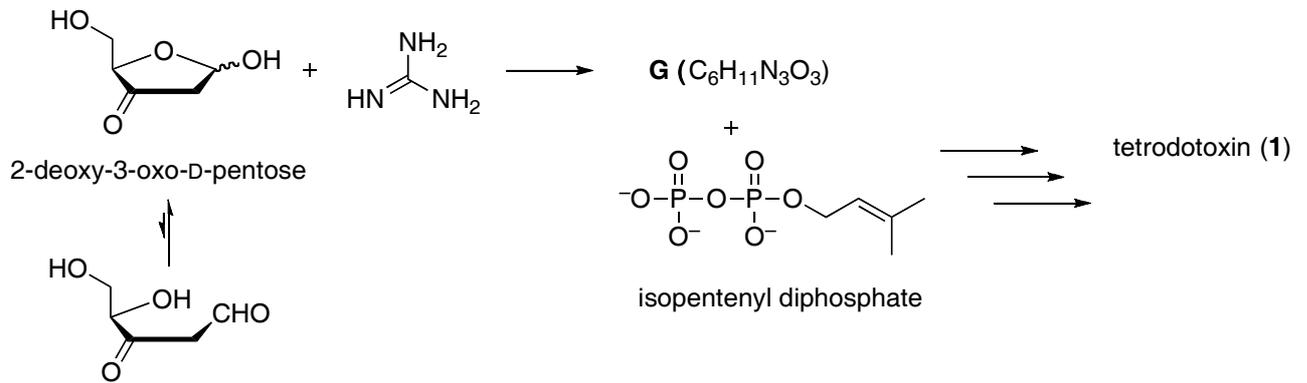
- c) Die Biosynthese von Tetrodotoxin ist immer noch nicht vollständig aufgeklärt. In einem Vorschlag zur Biosynthese wird angenommen, dass Tetrodotoxin ausgehend von L-Arginin und Isopentenylidiphosphat entsteht.

Kreisen Sie im Antwortbogen alle Kohlenstoffatome in Tetrodotoxin ein, die von L-Arginin stammen.



- d) In den 1990er Jahren wurde eine alternative Biosynthese von Tetrodotoxin vorgeschlagen. Die Kondensation von 2-Desoxy-3-oxo-D-pentose mit Guanidin liefert das Zwischenprodukt **G**, welches eine cyclische Guanidin-Einheit enthält (Summenformel $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$). Ausgehend von Zwischenprodukt **G** und Isopentenylidiphosphat kann Tetrodotoxin durch weitere Biosyntheseschritte synthetisiert werden.

Zeichnen Sie die Strukturformel des postulierten Zwischenproduktes **G**. Berücksichtigen Sie die Stereochemie!



Aufgabe 8

Die Veresterung von bifunktionellen Molekülen führt durch Polykondensation zur Bildung linearer Kettenpolymere (siehe Gleichung (1)). Eine genaue Kontrolle der Polymerisationsbedingungen bestimmt die Länge der gebildeten Polymerketten.

\mathbf{X} bezeichnet den *durchschnittlichen Polymerisationsgrad*. (Beachten Sie, dass im vorliegenden Fall gilt: $\mathbf{X} = 2n$). Da \mathbf{X} (und auch n) eine gemittelte Zahl ist, muss sie nicht ganzzahlig sein und kann Dezimalstellen enthalten.



\mathbf{X} kann anhand des Verbrauchs der funktionellen Gruppen bestimmt werden (hier, $-\text{COOH}$ und $-\text{OH}$). Der Fortschritt der Reaktion \mathbf{p} , ist definiert durch:

$$\mathbf{p} = (N_0 - N) / N_0 (\leq 1),$$

wobei N_0 und N jeweils die Gesamtanzahl an funktionellen Gruppen vor bzw. nach der Polymerisation bezeichnen.

Mit den Indizes "A" und "B" wird jeweils die Zahl an funktionellen Gruppen der Dicarbonsäure-Moleküle (**A**) bzw. der Diol-Moleküle (**B**) bezeichnet, wie z. B. N_{A0} , N_{B0} , N_A und N_B .

Das heißt, $N_0 = N_{A0} + N_{B0}$ und $N = N_A + N_B$.

Wenn die Edukte nicht äquimolar eingesetzt werden, z. B. $N_{A0} \leq N_{B0}$, so wird \mathbf{X} dargestellt durch \mathbf{p}_A und r (siehe Gleichung (2)),

$$\mathbf{X} = (1 + r) / (1 + r - 2\mathbf{p}_A r) \quad (2)$$

wobei $r = N_{A0} / N_{B0} (\leq 1)$ und $\mathbf{p}_A = (N_{A0} - N_A) / N_{A0}$.

Im Fall $r = 1$, ist $\mathbf{p}_A = \mathbf{p}$ und Gleichung (2) geht in die bekannte Carothers Gleichung über.

- a) Ein Nylon-6,6-Polymer wird durch Polykondensation ausgehend von einer äquimolaren Mischung von Adipinsäure (Hexandisäure) und Hexamethylen-diamin (1,6-Diaminohexan) hergestellt.
- a-1) *Zeichnen Sie die allgemeine Strukturformel dieses Nylon-6,6-Polymers.*
[Hilfe: Welches sind die Endgruppen, wenn von einer äquimolaren Edukt-Mischung ausgegangen wird?]
- a-2) Das synthetisierte Nylon-6,6-Polymer hat ein durchschnittliches Molmasse von $M = 5507,25 \text{ g mol}^{-1}$.
Berechnen Sie X auf zwei Nachkommastellen genau.
- a-3) *Bestimmen Sie p für diese Nylon-6,6-Polymer auf fünf Dezimalstellen genau ($M = 5507,25 \text{ g mol}^{-1}$).*
[Falls Sie keine Lösung in a-2) erhalten haben, so verwenden Sie den Wert 52,50.]
- b) Ein Polyester mit niedrigem Molmasse (Oligoester) wird ausgehend von einer Mischung von 36,54 g Adipinsäure (Hexandisäure) und einer unbekanntem Masse W (g) Butan-1,4-diol (Bdiol) hergestellt. Unter den Polymerisationsbedingungen $p_A \rightarrow 1$, wird ein Oligoester mit $X = 11,00$ und Bdiol-Einheiten an beiden Kettenenden erhalten.
- b-1) *Zeichnen Sie die genaue Strukturformeln dieses Oligoesters mit $X = 11,00$.*
- b-2) *Berechnen Sie die Masse W (g) auf eine Nachkommastelle genau.*

Aufgabe 9

α -Cyclodextrin (α CyD) ist ein zyklisches Oligosaccharid, bestehend aus sechs $\alpha(1\rightarrow4)$ ver-brückten α -D-Glucopyranosid-Einheiten (Abbildung 1). Die α -D-Glucopyranosid-Einheiten in α CyD liegen gewöhnlich in der stabilsten Sessel-Konformation vor.

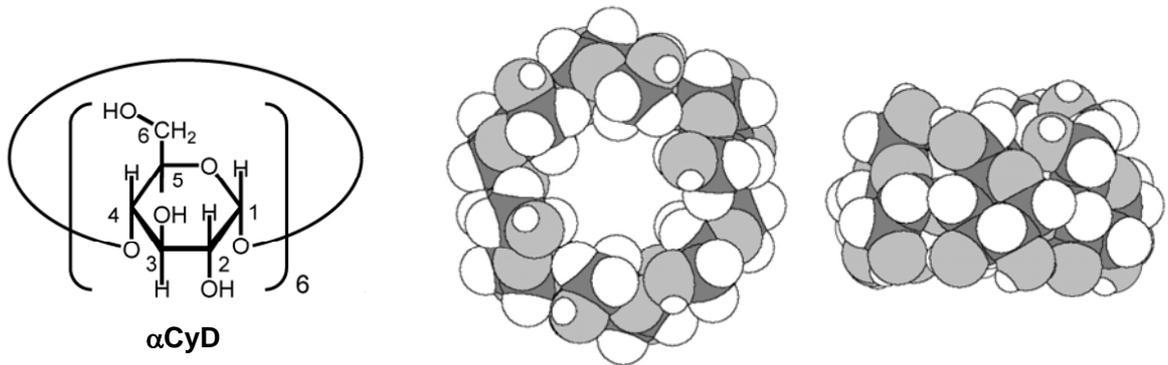
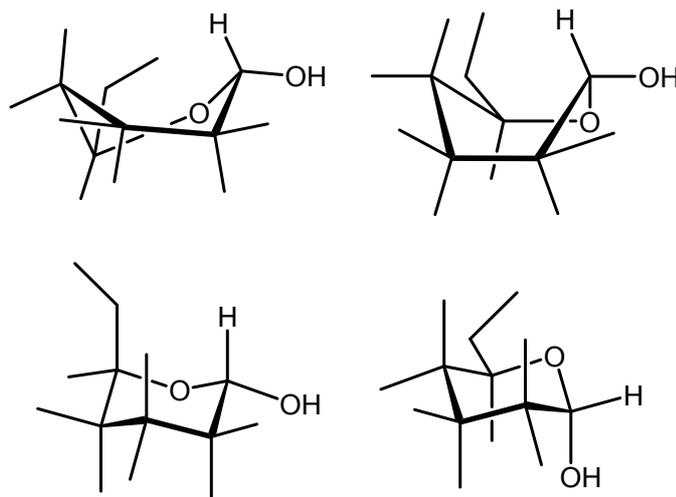


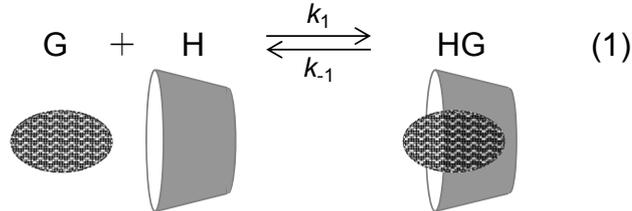
Abbildung 1. Kalottenmodell von α CyD.
Links: Ansicht von oben. Rechts: Seitenansicht.

- a) Bestimmen Sie die absolute Konfiguration (*R* oder *S*) an den stereogenen Kohlenstoffatomen C-2 und C-5 in *D*-Glucose. Zeichnen Sie auch die Strukturformel der offenkettigen Form von *D*-Glucose unter Berücksichtigung der Stereochemie.
- b) Wählen Sie aus den folgenden vier unvollständigen α -*D*-Glucopyranose-Formeln im Antwortblatt die stabilste Konformation aus (einkreisen). Zeichnen Sie in Ihre gewählte Konformation die vier fehlenden OH-Gruppen und vier fehlenden H-Atome ein um die Strukturformel der α -*D*-Glucopyranose zu vervollständigen.



α CyD kann in Wasser hydrophobe Moleküle einschließen. Die sich bildende Einschlussverbindung wird als host/guest-Komplex (HG) bezeichnet. Die Komplexbildung des host (H) und des guest (G) wird durch Gleichung (1) beschrieben, wo-

bei k_1 und k_{-1} die Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- bzw. Rückreaktion sind.



Die Komplexierung eines guest G mit α CyD führt zu einer Veränderung der chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum.

Abbildung 2 zeigt einen Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrum (das Signal von H-1 in α CyD). In Gegenwart verschiedener Mengen von 1,10-Bis(trimethylammonium)-decandiiodid (BTAD) verändert sich die chemische Verschiebung der Signale (Abbildung 2). Das Dublett bei 5,06 ppm stammt von H-1 aus dem freien α CyD, während das Dublett bei 5,14 ppm von H-1 des mit BTAD komplexierten α CyD stammt.

(Hinweis: Die in Abbildung 2 angegebenen Spektren sind nach vollständiger Einstellung des Komplexgleichgewichtes aufgenommen worden)

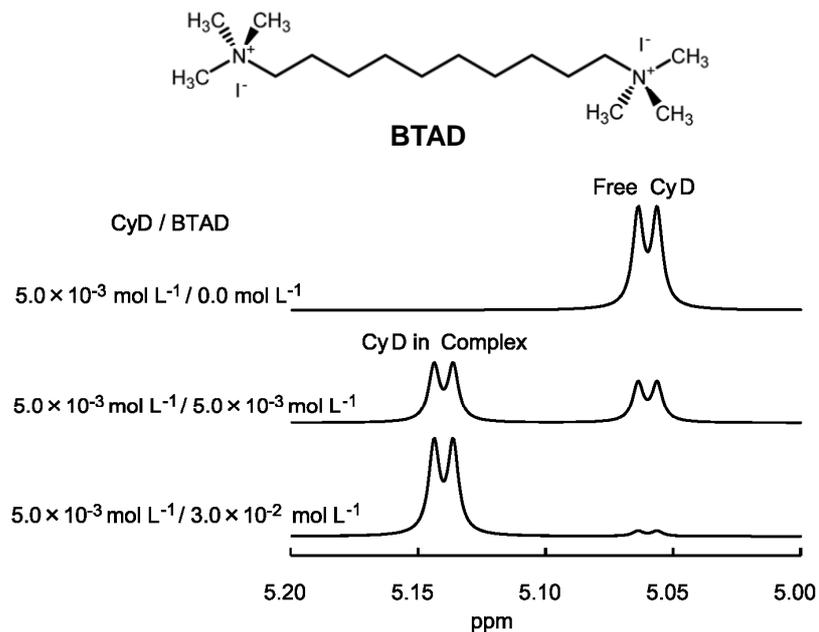


Abbildung 2. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (H-1-Signal von α CyD) von Lösungen, die $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ α CyD und $0 - 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ BTAD enthalten.

- c) In dem ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung von $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} / 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ α CyD/BTAD sind die relative Flächen (Integrale) der Dubletts bei 5,06 und 5,14 ppm zu 0,41 bzw. 0,59 bestimmt worden.

Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_C für die Einschlusskomplexbildung $\alpha\text{CyD}/\text{BTAD}$ auf zwei signifikante Stellen genau.

Die Komplexbildung von αCyD mit Hexyltrimethylammoniumbromid (HTAB) führt zu einem unterschiedlichen NMR-spektroskopischen Verhalten im Vergleich zur Komplexbildung $\alpha\text{CyD}/\text{BTAD}$.

Abbildung 3 zeigt einen Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums (H-6 Signal von HTAB) in $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$ -Lösungen. Das Signal erscheint als ein Triplett (nicht zwei Triplets). Die chemische Verschiebung des Triplets ist abhängig von der Konzentration von αCyD . Sie variiert zwischen der chemischen Verschiebung des freien HTAB bis hin zur chemischen Verschiebung des Komplexes je nach Anteil an Komplex in der Lösung.

Die chemische Verschiebung des Triplets von H-6 im freien HTAB ist 0,740 ppm; die chemische Verschiebung des Triplets von H-6 im Komplex HTAB/ αCyD ist 0,860 ppm.

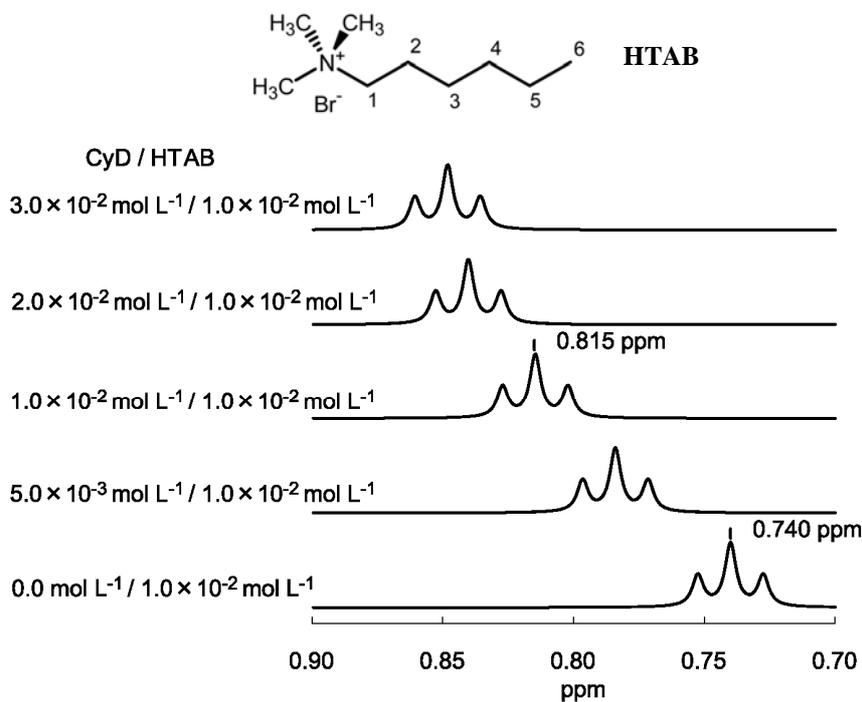


Abbildung 3. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (H-6-Signal von HTAB) von Lösungen, die $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ HTAB und $0 - 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ αCyD enthalten.

d) Das Signal von HTAB (H-6) in $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$ Lösungen erscheint als ein Triplett, welches sich abhängig von der Konzentration von αCyD verschiebt.

Wählen Sie aus a. – d. die richtige(n) Schlussfolgerung(en), die sich unmittelbar aus den obigen Spektren ergibt/ergeben.

Berücksichtigen Sie: Wenn ein guest-Molekül in α CyD schnell und wiederholt komplexiert und dekomplexiert wird, so beobachtet man nur ein Signal des guest-Moleküls als Mittelwert der chemischen Verschiebung des freien guest-Moleküls und der chemischen Verschiebung des an α CyD komplexierten guest-Moleküls.

- a. k_1 von α CyD/HTAB $>$ k_1 von α CyD/BTAD
 - b. k_1 von α CyD/HTAB $<$ k_1 von α CyD/BTAD
 - c. K von α CyD/HTAB $>$ K von α CyD/BTAD
 - d. K von α CyD/HTAB $<$ K von α CyD/BTAD
- e) Das Signal von HTAB im ^1H -NMR-Spektrum der Mischung $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} / 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \alpha\text{CyD/HTAB}$ erscheint bei einer chemischen Verschiebung von 0,815 ppm.
Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_C für die Einschlusskomplexbildung $\alpha\text{CyD/HTAB}$ auf zwei signifikante Stellen genau.
- f) Bei 40,0 °C und 60,0 °C sind die K_C -Werte für die Einschlusskomplexbildung $\alpha\text{CyD/HTAB}$ $3,12 \cdot 10^2$ bzw. $2,09 \cdot 10^2$.
Berechnen Sie die Änderung der Standardenthalpie ΔH° [kJ mol^{-1}] und der Standardentropie ΔS° [$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$] auf zwei signifikante Stellen genau (Vernachlässigen Sie bei Ihren Berechnungen die Temperaturabhängigkeit von ΔH° und ΔS°).

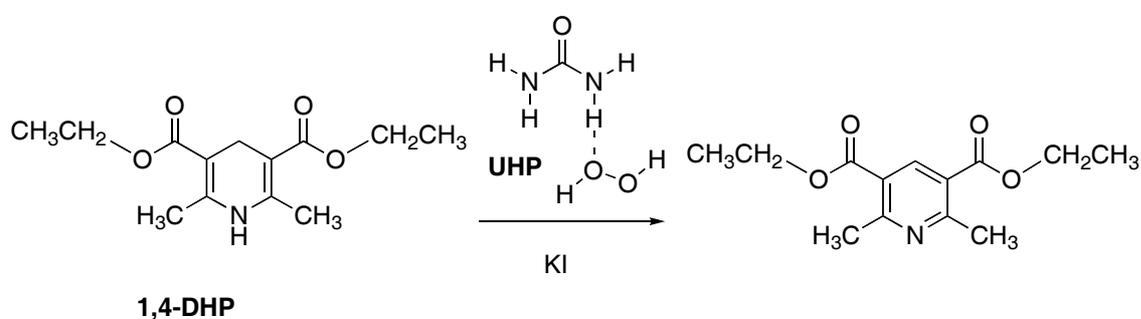
Praktische Klausur

Gegeben waren eine Liste der Chemikalien, Materialien und Apparaturen, eine Liste der R- und S-Sätze, ein Periodensystem

Aufgabe 1

Reaktion des Hantzsch Esters mit Harnstoff-Wasserstoffperoxid Addukt

In diesem Experiment sollen Sie ein Pyridindicarbonsäure-Derivat aus 1,4-Dihydro-2,6-dimethylpyridin-3,5-dicarbonsäurediethylester (1,4-DHP bzw. Hantzsch Ester) durch Oxidation mit Harnstoff-Wasserstoffperoxid Addukt (UHP), einem umweltfreundlichen Oxidationsmittel, herstellen.



Arbeitsvorschrift

- (1) Geben Sie ein 22-mm Magnetrührstäbchen in ein 100 ml Reagenzglas. Befestigen Sie das Reagenzglas mit einer Laborklammer über dem Magnetrührer. Fügen Sie 1,4-DHP (1 g) (beschriftet mit 1,4-DHP_powder) und Kaliumiodid (150 mg) hinzu. Geben Sie anschließend noch 5 mL Ethanol mit einer 5 mL Messpipette zu.
- (2) Fügen Sie 1 g UHP (benutzen Sie Handschuhe!) hinzu und rühren Sie die Mischung. (**Achtung: Die Reaktion ist exotherm.**)
- (3) Stellen Sie für die Dünnschichtchromatographie (TLC) mit dem konischen Messglas eine Mischung aus Ethylacetat:Heptan (Volumenverhältnis = 1:2) her. Füllen Sie eine geeignete Menge in die DC Kammer. Geben Sie außerdem 1 mL Ethylacetat in das mit 1,4-DHP_TLC beschriftete Gläschen um das 1,4-DHP (3 mg) zu lösen.
- (4) Überprüfen Sie ihre DC-Platten vor der Verwendung. Falls Sie beschädigt sind, können sie ohne Punktabzug ausgetauscht werden. Zeichnen Sie mit einem Bleistift eine Startline ein (siehe Abbildung 1.1).
- (5) Im Verlauf der Reaktion wird das Reaktionsgemisch klar (nach ca. 20 min). Entnehmen Sie mit einer Glaskapillare eine DC-Probe, sobald das Reaktionsge-

misch klar geworden ist. (Während das Reaktionsgemisch abkühlt, kann sich ein Niederschlag bilden, der aber die DC nicht beeinflusst.) Tüpfeln Sie damit zwei Punkte (in der Mitte und rechts) auf die DC-Platte. Tüpfeln Sie eine geeignete Menge der in (3) hergestellten 1,4-DHP Lösung auf die DC-Platte (links und in der Mitte). Sie haben jetzt drei Punkte auf der DC-Platte, wobei der mittlere Punkt sowohl das Reaktionsgemisch als auch 1,4-DHP enthält (siehe Abbildung 1.1).

Entwickeln Sie die DC-Platte in der DC-Kammer (siehe Abb. 1.1 und 1.2). Zeichnen Sie die Laufmittelfront mit dem Bleistift ein. Betrachten Sie die DC-Platte unter der UV-Lampe (254 nm) und kreisen Sie die UV-aktiven Punkte mit einem Bleistift ein. Entscheiden Sie aufgrund der DC-Analyse, ob die Reaktion beendet ist. Wiederholen Sie die DC-Analyse nach 10 min, falls noch signifikante Mengen an 1,4-DHP im Reaktionsgemisch vorhanden sind. [Beachten Sie, dass Sie später im Arbeitsschritt (8) noch eine DC-Analyse durchführen müssen.] Geben Sie die letzte von Ihnen entwickelte DC-Platte in den mit „A“ beschrifteten, wieder verschließbaren Beutel.



Abb. 1.1 Punkte auf der DC-Platte vor der Entwicklung;
X: 1,4-DHP,
Y: Reaktionsgemisch



Abb. 1.2 DC-Platte in DC-Kammer

(6) Bauen Sie die Filtrationsapparatur zusammen (siehe Abbildung 1.3). Verbinden Sie die Saugflasche mit der Vakuumpumpe. Setzen Sie den Büchnertrichter mit dem Gummikonus auf die Saugflasche. Legen Sie den Glasfaser Mikrofilter in den Büchnertrichter.

(7) Geben Sie mit dem 10 mL Plastik-Messzylinder 5 mL Wasser zum Reaktionsgemisch und fügen Sie außerdem 1 g Natriummetabisulfit (sodium metabisulfite) zu. Gießen Sie das Reaktionsgemisch (inclusive Magnetrührstäbchen) in einen 200 mL Erlenmeyerkolben, und spülen Sie das Reaktionsgefäß mit Wasser nach (30 ml). Rühren Sie das Reaktionsgemisch mit Hilfe des Magnetrührers.

Geben Sie mit einer 2 mL Messpipette gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung (sodium hydrogencarbonate solution) in kleinen Portionen zu, bis der pH Wert gerade über 7 ist. Überprüfen Sie den pH mit dem pH-Papier.

Filtrieren Sie den entstandenen Niederschlag durch den Büchnertrichter mit Hilfe der Vakuumpumpe ab. Waschen Sie den Niederschlag mit einer kleinen Portion Wasser. Saugen Sie für eine Minute Luft durch den Niederschlag um ihn zu trocknen.

(8) Gießen Sie das Filtrat von der Saugflasche in den 300 mL Erlenmeyerkolben. Geben Sie 2 ml des Filtrats mit einer 2 mL Messpipette in das 10 ml Reagenzglas. Geben Sie das 10 mm Magnetrührstäbchen zu und befestigen Sie das Reagenzglas mit der Laborklammer. Fügen Sie 1 mL Ethylacetat mit Hilfe einer 2 mL Messpipette zu und rühren Sie die Lösung 30 s heftig mit dem Magnetrührer. Schalten Sie den Rührer aus und warten Sie, bis sich die zwei Phasen getrennt haben.

Überprüfen Sie durch eine DC-Analyse, ob in der oberen Phase noch Produkt vorhanden ist. Gehen Sie dabei genauso vor wie unter Abschnitt (5) beschrieben. Markieren Sie Laufmittelfront und eventuelle Flecken. Geben Sie die DC-Platte in den mit „B“ beschrifteten wieder verschließbaren Beutel. Falls Sie auf der DC-Platte noch Produkt erkennen, müssen Sie mehr gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung zugeben.

(9) Falls dabei noch Niederschlag ausfällt, filtrieren und waschen Sie ihn.

Überspringen Sie die Filtration, wenn sich kein Niederschlag bildet.

(10) Saugen Sie 10 min Luft durch das Produkt um es zu trocknen. Geben Sie das Produkt zusammen mit dem Glasfaser Mikrofilter in die Kristallisierschale und verschließen Sie die Schale mit dem Deckel (beschriftet mit dem Schülerco-

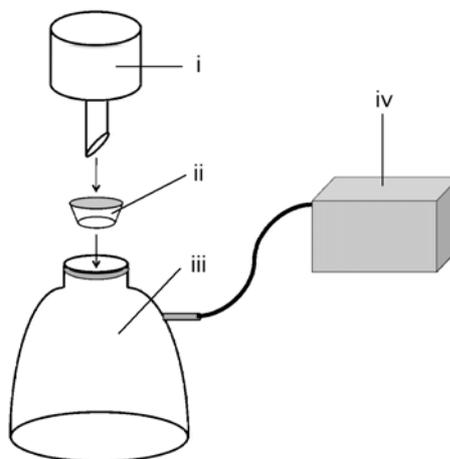


Abb. 1.3 Filtrationsapparatur: i, Büchnertrichter; ii, Gummikonus; iii, Saugflasche; iv, Vakuumpumpe.

de). Entfernen Sie vorher das Magnetrührstäbchen. Stecken Sie die verschlossene Kristallisierschale in den mit "C" beschrifteten wieder verschließbaren Plastikbeutel.

- a) *Kopieren Sie Ihre DC-Platte aus Beutel "A" in das Kästchen auf dem Antwortblatt.*
- b) *Bestimmen und notieren Sie die R_f Werte (auf die 2. Dezimalstelle genau) der auf der DC-Platte vorhandenen Flecken im Beutel "A".*
- c) *Zeichnen Sie die Strukturformel des vor der Zugabe von Natriumhydrogencarbonat vorliegenden organischen Kations.*
- d) *Was ist das (sind die) Endprodukt(e), das (die) aus UHP entsteht (entstehen)? Geben Sie die Formel(n) des Produkts (der Produkte) an.*
- e) *Geben Sie Folgendes ab:*
 - i) *DC-Platte in Beutel "A"*
 - ii) *DC-Platte in Beutel "B"*
 - iii) *Die Kristallisierschale mit Ihrem Produkt und dem Filterpapier in Beutel "C"*

Aufgabe 2 Bestimmung von Fe(II) und Fe(III) durch Kolorimetrie

In diesem Experiment sollen Sie Fe(II) und Fe(III) in einer gegebenen Lösung, die von einem aufgelösten Magnetit stammt, durch kolorimetrische Analyse bestimmen. Diese Analyse verwendet eine Farbreaktion von Fe(II) mit 2,2'-Bipyridin (bpy), wobei sich der intensiv rot gefärbte Komplex $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ bildet. Die Menge an $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ -Komplex wird durch Kolorimetrie mit Hilfe von graduierten Zylindern (Neßler-Röhren) quantitativ bestimmt. Dabei handelt es sich um eine einfache Technik, die vor der Einführung der Spektralphotometrie verwendet wurde. Eine Genauigkeit von $\pm 5\%$ kann damit erreicht werden. Dazu wird ein Paar Neßler-Röhren verwendet. Eine Röhre wird dabei mit der Referenzlösung, die andere mit der Probenlösung gefüllt. Die Farbintensitäten der beiden Lösungen werden dann durch Verändern der Höhe der Flüssigkeitssäulen aneinander angeglichen.

Sobald die Farbtiefen angeglichen worden sind, kann die Konzentration der Probenlösung aus der bekannten Konzentration der Referenzlösung und aus den Höhen der beiden Flüssigkeitssäulen mit Hilfe des Lambert-Beer-Gesetzes berechnet werden:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

A ist die Absorption, c die Konzentration, l die Schichtdicke (Höhe) der Flüssigkeitssäule und ε der molare Absorptionskoeffizient. Zunächst werden Sie das Anwenden dieser Technik durch Ausführen der Messungen A und B üben, dann werden Sie die Konzentrationen an Fe(II) und Fe(III) in den Messungen C und D bestimmen.

Arbeitsvorschriften

(1) Füllen Sie 5 mL der Acetatpufferlösung, 5 mL der Lösung von Dinatriumhydrogenphosphat (Maskierung von Fe(III)), 5 mL von 2,2'-Bipyridinlösung und 10,00 mL der Probenlösung ("sample solution") in einen 50-mL Messkolben, wobei Sie die passenden Pipetten verwenden. Füllen Sie mit Wasser zur 50 mL-Marke auf, verschließen und homogenisieren Sie. Lassen Sie die Lösung mindestens 20 Minuten stehen, damit sich die Farbe voll entwickeln kann. Diese Lösung wird "Lösung 1" genannt.

(2) Füllen Sie 5 mL der Acetatpufferlösung, 5 mL von 2,2'-Bipyridinlösung und 5,00 mL der Probenlösung in einen 50-mL Messkolben. Dann geben Sie 20 mg Natriumthioglycolat-Pulver (im Überschuss) zu um Fe(III) zu Fe(II) zu reduzieren. Füllen Sie mit Wasser zur 50 mL-Marke auf, verschließen und homogenisieren Sie. Lassen Sie die Lösung mindestens 20 Minuten stehen.

Diese Lösung wird "Lösung 2" genannt.

(3) Führen Sie die kolorimetrischen Messungen A bis D nach den unten angegebenen „Instruktionen für kolorimetrische Messungen“ durch.

„Instruktionen für kolorimetrische Messungen“

Stellen Sie ein Paar Neßler-Röhren in den entsprechenden Ständer, der auf der LED-Lampe platziert wird (nehmen Sie die Lampe zu keiner Zeit aus der Plastikhülle!) und schalten Sie das Licht ein (siehe Abb. 2.1). Füllen Sie die gegebene "standard Fe(bpy)₃²⁺ solution 1" in eine Röhre bis zu einer passenden Höhe ein (70 – 90 mm vom Boden werden empfohlen, die Skalierung ist in mm angegeben). Verwenden Sie diese Röhre als Referenz für die Messungen A bis D.

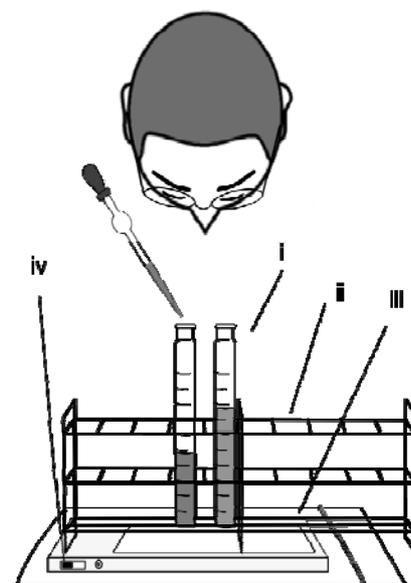


Abb. 2.1:
 i: Neßler-Röhre;
 ii: Neßler-Röhren-Ständer;
 iii: LED-Lampe in Plastikhülle;
 iv: Ein-Aus-Schalter;

Füllen Sie die jeweils zu messende Lösung in eine andere Röhre und vergleichen Sie deren Farbtiefe mit der der Referenzlösung. Schauen Sie dabei von oben in Richtung der LED-Lampe.

Justieren Sie die Höhe der zu messenden Probenlösung durch Zugabe oder durch Entfernen von Lösung bis die Farbtiefe gleich ist. Verwenden Sie dazu eine Messpipette. Lesen Sie mindestens auf 1 mm genau ab.

Die Farbtiefe erscheint dem menschlichen Auge in einem bestimmten Bereich gleich. Die passende Höhe h der Probenlösung wird in Form eines Mittelwertes bestimmt. Wenn Sie z.B. die Bestimmung der Höhe nur durch Erhöhen bzw. Verringern der Flüssigkeitssäule feststellen, können Sie einen zu hohen bzw. zu niedrigen Wert erhalten. Nehmen Sie daher den Mittelwert zwischen diesen beiden Grenzen.

Messung A: In dieser Messung verwenden Sie "standard $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ solution 1" sowohl als Referenz- wie als Probenlösung. Füllen Sie die Referenzlösung in eine Neßler-Röhre auf eine passende Höhe. Füllen Sie dann die zu testende Probenlösung in die andere Neßler-Röhre, bis die Farbtiefen beider Lösungen übereinstimmen. (Im Idealfall sind jetzt die beiden Höhen gleich.) Geben Sie weitere Probenlösung zu, bis die Farbtiefen unterschiedlich sind. Schreiben Sie die untere und die obere Höhe des Bereiches auf, bei denen die Farbtiefen gleich sind.

a) *Schreiben Sie die Ergebnisse für Messung A in die Tabelle auf dem Antwortblatt.*

Messung B: Führen Sie eine Messung durch, bei der "standard $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ solution 2" als Probenlösung und "standard $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ solution 1" als Referenzlösung verwendet werden.

b) *Schreiben Sie die Ergebnisse für Messung B in die Tabelle auf dem Antwortblatt.*

Messung C: Führen Sie eine Messung für Lösung 1 durch.

c) *Schreiben Sie die Ergebnisse für Messung C in die Tabelle auf dem Antwortblatt.*

Messung D: Führen Sie eine Messung für Lösung 2 durch.

d) *Schreiben Sie die Ergebnisse für Messung D in die Tabelle auf dem Antwortblatt.*

- e) *Geben Sie eine Formel für die Berechnung der Konzentration c der jeweiligen Probenlösungen an, wobei Sie die Konzentration der Referenzlösung mit c' , und die Höhen der beiden Lösungen mit h und h' bezeichnen.*
- f) *Berechnen Sie die Konzentrationen an Fe(II) und Fe(III) in der ursprünglichen Probenlösung in mg L^{-1} .*

Aufgabe 3 Polymere in der Analyse

Polymere können in verschiedenen Analysen verwendet werden. In dieser Aufgabe sollen Sie zunächst ein Polysaccharid durch Polymer-Polymer-Wechselwirkung untersuchen. Die gleiche Wechselwirkungsart wird im zweiten Teil zur Identifikation von Polymeren verwendet.

3.1 Analyse eines Polysaccharids durch Kolloidtitration

Es steht eine Polysaccharid-Lösung, die Sulfonat($-\text{SO}_3^-$)-Gruppen und Carboxylat ($-\text{COO}^-$)-Gruppen enthält, als Probe zur Verfügung. Sie sollen die Konzentrationen der beiden Gruppen durch Kolloidtitration bei basischen und sauren Bedingungen bestimmen. Dabei machen Sie sich verschiedene Protonierungsgrade der Säuregruppen zunutze.

Die Bestimmung erfolgt durch Rücktitration.

Wenn alle Säuregruppen ionisiert sind, wird aus dem Polysaccharid ein Polyanion. Bei Zugabe des Polykations Polydiallyldimethylammonium (liegt als Chlorid vor, PDAC bezeichnet), entsteht ein Polyionenkomplex. Die PDAC-Lösung wird mit Hilfe einer Standardlösung von Kaliumpolyvinylsulfat (bezeichnet PVSK) standardisiert. Am Endpunkt der Kolloidtitration sind die Zahlen der anionischen Gruppen gleich der Zahl der kationischen Gruppen.

Arbeitsvorschrift

(1) Pipettieren Sie genau 20 mL der PDAC-Lösung (Vollpipette) in einen 100-mL Erlenmeyerkolben. Geben Sie 2 Tropfen Toluidinblau zu (TB). Titrieren Sie die blaue Lösung mit $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$ PVSK (Konzentration der Monomereinheit) Standardlösung. Am Endpunkt wird die Lösung violett-rot. Der Endpunkt ist erreicht, wenn diese Farbe 15-20 Sekunden bestehen bleibt. Beachten Sie, dass die Lösung beim Annähern an den Endpunkt allmählich trüb wird. Wiederholen Sie die Bestimmung wenn notwendig.

1a) *Schreiben Sie das Titrationsvolumen an PVSK-Lösung für die Standardisierung von PDAC in mL auf das Antwortblatt. Geben Sie dabei ihr Ablesergebnis auf 0,05 mL genau an.*

(2) Pipettieren Sie genau 5 mL der Polysaccharid-Lösung und genau 20 mL der PDAC-Lösung (Vollpipetten) in einen anderen Erlenmeyerkolben. Geben Sie 0,4 mL einer $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH und 2 Tropfen Toluidinblau (TB) zu. Titrieren Sie die blaue Lösung mit der PVSK Standardlösung in gleicher Weise wie in (1). Wiederholen Sie die Bestimmung wenn notwendig. (Das Aussehen der Trübung kann, abhängig vom pH, unterschiedlich sein.)

1b) *Schreiben Sie das Titrationsvolumen an PVSK-Lösung (in mL) für die Titration bei basischen Bedingungen in das Antwortblatt. Geben Sie dabei ihr Ablesergebnis auf 0,05 mL genau an.*

1c) *Kreuzen Sie an, welche Säuregruppe(n) bei basischen Bedingungen ionisiert ist(sind).*

(3) Wiederholen Sie Prozedur (2) mit Zugabe von 0,5 mL einer $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ HCl statt $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH.

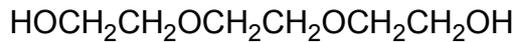
1d) Schreiben Sie das Titrationsvolumen an PVSK-Lösung (in mL) für die Titration bei sauren Bedingungen in das Antwortblatt. Geben Sie dabei ihr Ablesergebnis auf 0,05 mL genau an.

1e) Kreuzen Sie an, welche Säuregruppe(n) bei sauren Bedingungen vollständig ionisiert ist(sind).

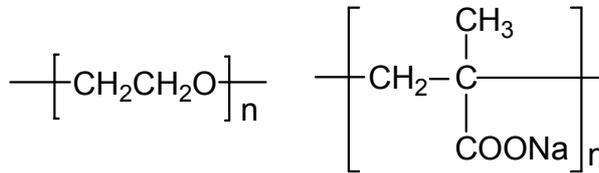
1f) Berechnen Sie die Konzentrationen an $-\text{SO}_3^-$ (bzw. $-\text{SO}_3\text{H}$)-Gruppen und an $-\text{COO}^-$ (bzw. $-\text{COOH}$)-Gruppen (in mol L^{-1}) in der gegebenen Polysaccharid-Lösung.

3.2 Identifizierung von Verbindungen

Sie haben fünf Lösungen (X-1~5, "X" bezeichnet Ihren Probencode, ein Buchstabe von A bis H). Jede Lösung enthält eine der unten angegebenen Verbindungen, wobei jede genau einmal vorkommt. Die Konzentrationen betragen jeweils $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (bei Polymeren ist dies die Monomerkonzentration). Ihre Aufgabe ist die Identifikation der Verbindungen.



(TEG)

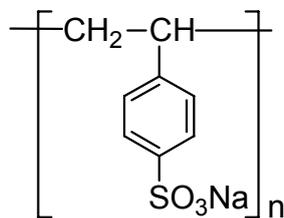


(PEO)

MW = 100000

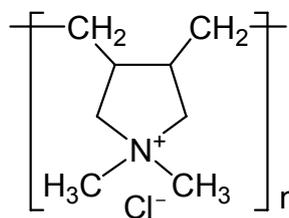
(PMANa)

MW = 9500



(PSSNa)

MW = 70000



(PDAC)

MW = 200000 - 350000

TEG: Triethylenglycol;

PEO: Polyethylenoxide;

PMANa: Polynatriummethacrylat;

PSSNa: Polynatrium-4-styrensulphonat;

PDAC: Polydiallyldimethylammoniumchlorid;

Tipps:

- 1) In Aufgabe 3.1 konnten beim Mischen zweier bestimmter Polymere Trübungen, die durch Wechselwirkung zwischen Polymeren entstehen. Diese Beobachtung kann hier zur Identifizierung der Polymerproben verwendet werden.
- 2) 5 mm Lösung in den kleinen Gefäßen (bezeichnet als „vial“) entsprechen etwa 1 mL. Bedenken Sie, dass Sie nur 10 mL von jeder Probenlösung haben!

Arbeitsvorschrift

(1) Mischen Sie gleiche Volumina von zwei zu untersuchenden Lösungen in einem „vial“.

(2) Wenn notwendig, säuern Sie die Mischung an. 10 Tropfen Salzsäure (0,5 mol L⁻¹ HCl) aus einer Plastik-Pasteurpipette sind ausreichend.

Identifizieren Sie die Verbindungen in jeder Lösung aufgrund Ihrer Experimente.

Kreuzen Sie dabei das jeweils richtige Kästchen auf dem Antwortblatt an.

Tragen Sie in die großen Kästchen in der linken Spalte den Buchstaben Ihres Probencodes ein.

Die Lösungen der theoretischen Klausur

Lösung Aufgabe 1

- a) Mit $M = 28.02 \text{ g mol}^{-1}$ und $m = 2,22990 \text{ g}$ ergibt sich

$$n = \frac{m}{M} = \frac{2,22990 \text{ g}}{28,02 \text{ g/mol}} = 8,205 \cdot 10^{-2} \text{ mol,}$$

mit $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$:
$$V = \frac{8,205 \cdot 10^{-2} \cdot 8,314 \cdot 288,15}{1,013 \cdot 10^{-5}} \text{ m}^3 = 1.940 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3.$$

- b) The equation for the ratio of the mass of *atmospheric* nitrogen to the mass of *chemical* nitrogen is

$$\frac{28,02 \cdot (1-x) + 39,95 x}{28,02} = \frac{2,3102}{2,2990} \Rightarrow$$

$$x = \frac{(2,3102 - 2,2990) / 2,2990}{39,95 - 28,02} \cdot 28,02 \quad x = 1,14 \cdot 10^{-2}$$

- c) Der Abbildung 1 entnimmt man die Wellenlänge von ungefähr 587,7 nm für D_3 .

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad E = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8}{587,7 \cdot 10^{-9}} \text{ J} \quad E = 3,380 \times 10^{-19} \text{ J.}$$

- d) $3,382 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ entspricht der Energie für den Übergang [E] zwischen dem 2p und dem 3d Orbital.

- e) [A] $^{238}\text{U} \longrightarrow ^{234}\text{Th} + \alpha$

- f) [C] $^{40}\text{K} \longrightarrow ^{40}\text{Ar} + \epsilon/\beta^+$ (electron capture / positron emission)

- g) Für die Dichte ρ gilt by $\rho = \frac{nM}{V}$. Mit dem idealen Gasgesetz ergibt sich dann

$$M = \frac{\rho R T}{p} = \frac{0,850 \cdot 8,314 \cdot 288,15}{1,013 \cdot 10^5} \text{ kg/mol} \quad M = 0,0201 \text{ kg mol}^{-1} \text{ (20,1 g mol}^{-1}\text{)}$$

- h) Für die Schallgeschwindigkeit gilt $f \cdot \lambda = \sqrt{\frac{\gamma R T}{M}}$ \Rightarrow

$$\gamma = \frac{M}{R T} \cdot (f \lambda)^2 = \frac{2,01 \cdot 10^{-2}}{8,314 \cdot 288,15} \cdot (3520 \cdot 0,115)^2 \quad \gamma = 1,40$$

- i) [B] Wegen $M = 20,1 \text{ g mol}^{-1}$ muss es sich um HF oder Ne handeln.

Wegen $\gamma = 1,4$ ($\neq 5/3 \approx 1,67$) ist es kein einatomiges Gas, also kommt nur HF in Frage.

Anmerkung: Es ist nicht möglich, zwischen HF ($M = 20,01$) und Ne ($M = 20,18$) auf Grund der molaren Massen zu unterscheiden, die $20,10 \pm 0,12$ bei der Abweichung von ρ ($\pm 0,005 / 0,850 = \pm 0,6\%$) betragen.

Lösung Aufgabe 2

- | | | |
|---------------------|-------------------|-------------------|
| a) Anzahl der Ionen | Na^+ : 4 | Cl^- : 4 |
| Koordinationszahlen | Na^+ : 6 | Cl^- : 6 |

- b) Kantenlänge l der Zelle: $l = 2 \cdot 0,102 \text{ nm} + 2 \cdot 0,181 \text{ nm} = 0,566 \text{ nm}$
- $$\rho = \frac{(22,99 + 35,45) \cdot 4}{(0,566 \cdot 10^{-9})^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} \text{ g/m}^3 = 2,14 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3 = 2,14 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$
- c) A: $\text{Na (s)} + 1/2\text{Cl}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{NaCl (s)}$
 F: $\text{NaCl (s)} \longrightarrow \text{Na}^+ \text{ (g)} + \text{Cl}^- \text{ (g)}$
- d) Energieerhaltung: $-A + B + C + D/2 = F - E$
 $[-(-411) + 109 + 496 + (242/2)] \text{ kJ/mol} = F + 349 \text{ kJ/mol}$
 $F = 788 \text{ kJ/mol}$
 Die Gitterbildungsenergie von NaCl ist $-F = -788 \text{ kJ mol}^{-1}$
- e) A: CaO B: CO₂ C: NaHCO₃ D: NH₄Cl E: Ca(OH)₂

Lösung Aufgabe 3

- a) $2\text{KMnO}_4 + 5\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
 oder
 $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{MnSO}_4 + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
 oder
 $2 \text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
 $\Rightarrow 1 \text{ mol KMnO}_4 \text{ entspricht } 1,25 \text{ mol O}_2$
 $5 \cdot 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot 10^{-3} \text{ L} = 4 \cdot X/32 \text{ mol}$ mit $X = \text{Stoffmenge O}_2$,
 $\Rightarrow X = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ g} = 2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mg}$.
- c) [A]
- d) Die Anzahl der Elektronen, die für die Oxidation und für die Reduktion gebraucht werden, ist gleich.
 $\Rightarrow 5 \cdot 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot (100 \text{ mL} + A)/10^3 \text{ L} = 2 \cdot 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot 100/10^3 \text{ L} + X$
 mit A als Stoffmenge Permanganat, die für die abschließende Titration benötigt wird und X die Menge an Elektronen für die oxidierbare Substanz.
 $\Rightarrow X = 2,50 \cdot 10^{-5} \text{ A}$.
 Mit $A = 30,0 \text{ mL}$ ergibt sich $X = 7,50 \times 10^{-4} \text{ mol}$
 $\Rightarrow \text{COD} = 32/4 \text{ g mol}^{-1} \cdot 7,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 10^3 \text{ mg/g} \cdot 1/1 \text{ L}^{-1} = 6,00 \text{ mg L}^{-1}$

Lösung Aufgabe 4

- a) $\text{CoO}_2 + \text{LiC}_6 \longrightarrow \text{LiCoO}_2 + 6\text{C}$
 $\Delta G^0 = -nFE^0 = -1 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 3,70 \text{ V} = -357 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b) Stoffmenge $\text{LiCoO}_2 = (10,00/97,87) \text{ mol} = 0,1022 \text{ mol}$,

Stoffmenge C = $(10,00/12,01)$ mol = 0,8326 mol > 0,1022 mol \times 6 = 0,6132 mol
 \Rightarrow die Masse der Anode im vollständig geladenen Zustand beträgt
 10,00 g + 0,1022 mol \cdot 6,94 g/mol = 10,71 g

- c) Die Masse von 1 mol LiCoO₂ beträgt 97,87 g
 die Masse von 6 mol C beträgt 12,01 \cdot 6 g = 72,06 g
 die Gesamtmasse der Elektrode beträgt (97,87 + 72,06) g = 169,93 g
 die Masse der Zelle beträgt 169,93 g / 0,500 = 340 g
 die maximal erzeugte Energie der Zelle beträgt 357 kJ,
 \Rightarrow die maximale Energie pro kg der Zelle ergibt sich zu 1050 kJ kg⁻¹.
- d) H₂ or H₂ and O₂

Lösung Aufgabe 5

a-1) Der Peak bei 5,8 eV in Abb. 2 entspricht dem Elektron mit der höchstren kinetischen Energie, das durch die Reaktion H₂(v = 0) \longrightarrow H₂⁺(v_{ion} = 0) + e erzeugt wird,
 $\Delta E_{A1} = 21,2$ eV - 5,8 eV $\qquad \Delta E_{A1} = 15,4$ eV

a-2) Die Energiedifferenz ΔE_{A2} zwischen H₂⁺(v_{ion} = 0) und H₂⁺(v_{ion} = 3) kann aus Abb. 2 abgelesen werden
 $\Delta E_{A2} \approx 0,8$ eV

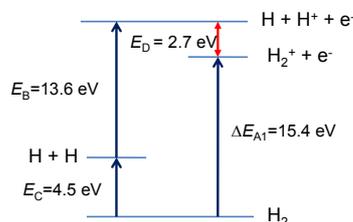
b) Der Ionisierungsenergie entspricht $n = \infty$

$$\Delta E_{n=2 \leftarrow n=1} = \frac{3}{4} Ry = 10,2 \text{ eV}, \quad \Delta E_{n=\infty \leftarrow n=1} = Ry \Rightarrow E_B = 10,2 \text{ eV} \cdot \frac{4}{3} = 13,6 \text{ eV}$$

c) 24,9 eV = Bindungsenergie von H₂ + 10,2 eV + 10,2 eV
 \Rightarrow Bindungsenergie von H₂ = E_C = 4,5 eV

d) Aus Abbildung unten folgt

$$E_D = E_B + E_C - \Delta E_{A1} = (13,6 + 4,5 - 15,4) \text{ eV} = 2,7 \text{ eV} \qquad E_D \text{ (eV)} = 2,7 \text{ eV}$$



e) Aus der Abbildung oben sieht man, dass der Energieaufwand für die Reaktion
 H₂ \longrightarrow H* (n = 2) + H⁺ + e⁻ sich wie folgt berechnet
 E_B + E_C + 10,2 eV = (13,6 + 4,5 + 10,2) eV = 28,3 eV.

- f) Der Energieüberschuss beträgt 16,7 eV (= 21,2 eV – 4,5 eV). Da zwei Wasserstoffatome erzeugt werden, entfällt die Hälfte davon auf die Translationsenergie eines Wasserstoffatoms.

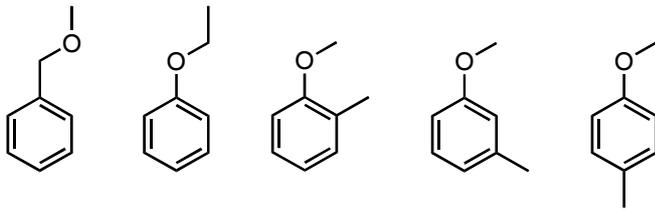
$$\frac{1}{2}mu^2 = 8,35 \text{ eV} = 1,34 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$m = \frac{1,008 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

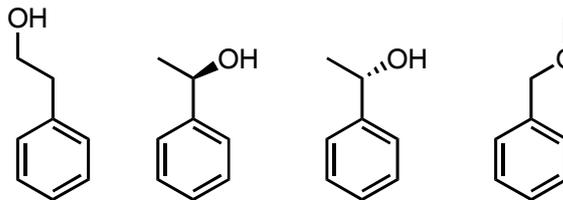
$$u^2 = 1,6 \times 10^9 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2} \quad u \approx 4,0 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}$$

Lösung Aufgabe 6

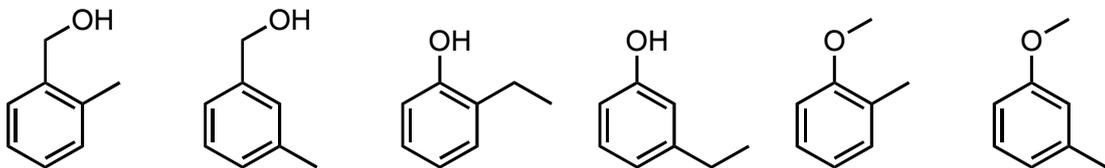
a)



b)

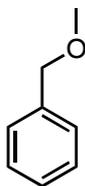


c)

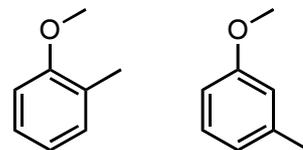


d)

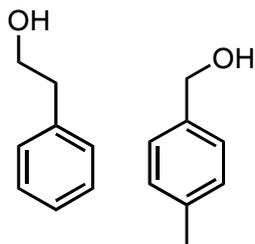
A



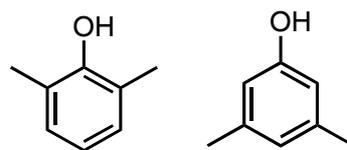
B



C

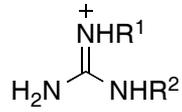


D

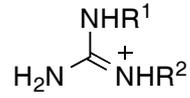


Lösung Aufgabe 7

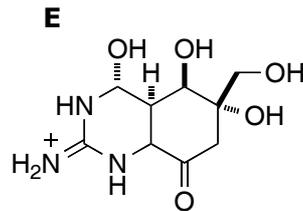
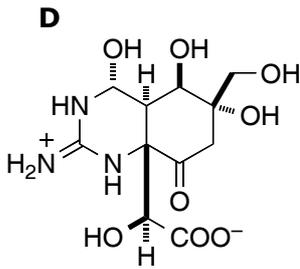
a) **B**



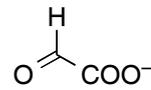
C



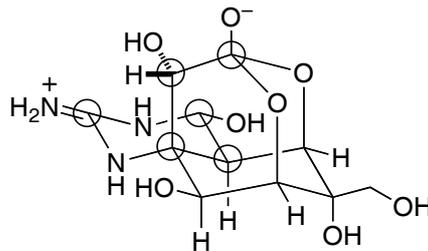
b)



F

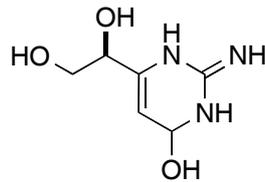


c)

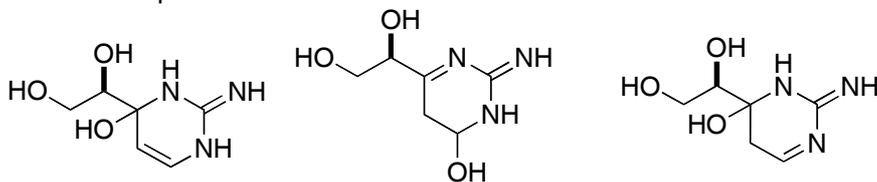


d)

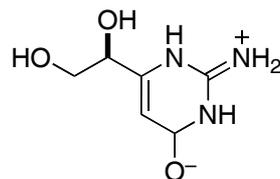
G



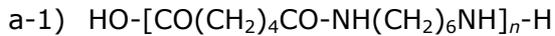
auch akzeptabel:



es wird auch jede Struktur eines Zwitterions oder einer protonierten Struktur wie die unten stehende anerkannt.



Lösung Aufgabe 8

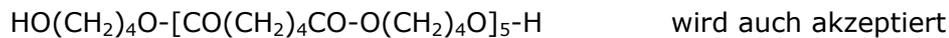
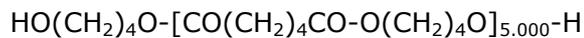
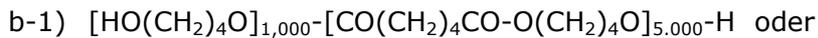


a-2) $M_u = \frac{1}{2} \cdot (12,01 \cdot 12 + 1,01 \cdot 22 + 14,01 \cdot 2 + 16,00 \cdot 2) \text{ g/mol} = 113,18 \text{ g/mol}$

$X = (5507,25 - 18,02) / M_u = (5507,25 - 18,02) / 113,18 = 48,50$, oder

$X = 2n = 2 \times [(5507,25 - 18,02) / 226,36] \quad X = 48,50$

a-3) Nach Gleichung (2) mit $r = 1$ (Carothers Gleichung), $X = 48,50 = 1 / (1 - p)$,
 $p = 0,97938$



b-2) $M_w(\text{adipic acid}) = 146,16$

$M_w(\text{Bdiol}) = 90,14$

Antwort 1: Wegenn $X = 11,00$ enthält der Oligoester 5,00 von Adipinsäure und 6,00 Einheiten Bdiol, [cf) $5,00 + 6,00 = 11,00 = X$]. Mit $p_A \approx 1$,

$[\text{adipic acid}]_0 / [\text{Bdiol}]_0 = 5,00 / 6,00$,

$W = 90,14 \times (6,00 / 5,00) \times (36,54 / 146,16) = 27,0 \text{ g}$

Antwort 2: Nach Gleichung (2) mit $p_A \approx 1$ ist $X = (1 + r) / (1 - r)$. \Rightarrow

$11,00 = [1 + \{(36,54 / 146,16) / (W / 90,14)\}] / [1 - \{(36,54 / 146,16) / (W / 90,14)\}]$

$11,00 = [(W / 90,14) + 0,2500] / [(W / 90,14) - 0,2500]$

$11,00 \cdot [(W / 90,14) - 0,2500] = [(W / 90,14) + 0,2500], 10,00 \cdot (W / 90,14) = 3,000$

$W = 3,000 \cdot 90,14 / 10,00 = 27,04_2$

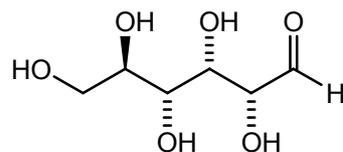
$W = 27,0 \text{ g}$

Lösung Aufgabe 9

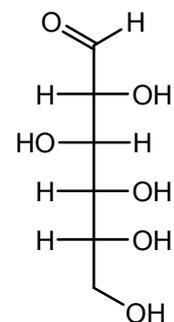
a) Absolute Konfiguration an C-2: R

Absolute Konfiguration an C-5: R

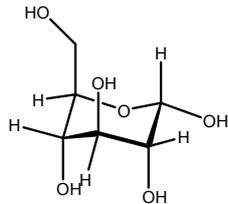
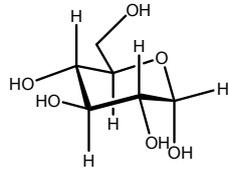
Kettenform



oder



b)



$$c) \quad K = \frac{c(\text{HG})}{c(\text{H}) \cdot c(\text{G})} = \frac{c_0(\alpha\text{CyD}) \cdot a_{5.14}}{c_0(\alpha\text{CyD}) \cdot a_{5.06} \cdot [c_0(\text{BTAD}) - c_0(\alpha\text{CyD}) \cdot a_{5.14}]}$$

$$= \frac{5,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,59}{5,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,41 \cdot [5,0 \cdot 10^{-3} - 5,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,59]} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,59}{(5,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,41)^2}$$

$$K = 7,0 \cdot 10^2$$

$a_{5.06}$: relative Fläche beim Peak bei 5.06 ppm = Stoffmengenanteil freier αCyD

$a_{5.14}$: relative Fläche beim Peak bei 5.14 ppm = Stoffmengenanteil mit BTAD komplexierter αCyD

d) a. k_1 von $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB} > k_1$ von $\alpha\text{CyD}/\text{BTAD}$

e) In $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} / 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$:

$$f_{10/10} = \frac{S_{10/10} - S_{\text{free}}}{S_{\text{complex}} - S_{\text{free}}} = \frac{0,815 - 0,740}{0,860 - 0,740} \quad f_{10/10} = 0,625$$

$S_{\text{free}}, S_{\text{complex}}$: chemische Verschiebung freier bzw. komplexierter HTAB

$S_{10/10}$: chemische Verschiebung von HTAB in 10.0 mM/10.0 mM $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$

$f_{10/10}$: mole fraction of complexed HTAB in 10.0 mM/10.0 mM $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$

$$K = \frac{c(\text{HG})}{c(\text{H}) \cdot c(\text{G})} = \frac{[\text{HTAB}]_0 \cdot f_{10/10}}{\{[\alpha\text{CyD}]_0 - f_{10/10} \cdot [\text{HTAB}]_0\} \cdot [\text{HTAB}]_0 \cdot (1 - f_{10/10})}$$

$$K = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot 0,625}{1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot (1 - 0,625)^2} \quad K = 4,4 \cdot 10^2$$

f) Mit $\Delta G^0 = -RT \ln K$ ergibt sich

$$\Delta G^0 (40.0 \text{ }^\circ\text{C}) = -8.314 \times 313.2 \ln (3.12 \times 10^2) = -14.94 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G^0 (60.0 \text{ }^\circ\text{C}) = -8.314 \times 333.2 \ln (2.09 \times 10^2) = -14.79 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\text{mit } \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \text{ ergibt sich } -14.94 \times 10^3 = \Delta H^0 - 313.2 \times \Delta S^0$$

$$-14.79 \times 10^3 = \Delta H^0 - 333.2 \times \Delta S^0$$

$$\Delta S^0 = -7.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \Delta H^0 = -17 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Die deutsche Mannschaft

Sie wurde aus folgenden Teilnehmern der 4. Runde in Kiel ausgewählt:

Matthias Bächle	Gymnasium bei St. Michael, Schwäb.-Hall	13 Baden-Württ.
Florian Berger	Werner-Heisenberg-Gymnasium, Leverkusen	10 Nordrh.-Westf.
Nina Biber	Kurfürst-Friedrich-Gymnasium, Heidelberg	11 Baden-Württ.
Manuel Eberl	Gymnasium Dingolfing, Dingolfing	13 Bayern
Polina Feldmann	Marienschule, Limburg	13 Hessen
Thorsten Günder	Jack-Steinberger-Gymnasium, Bad Kissingen	13 Bayern
Leonard Hasenclever	Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig	12 Sachsen
Tommy Hoffmann	Mons-Tabor-Gymnasium, Montabaur	13 Rheinld.-Pfalz
Daniel Koch	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena	12 Thüringen
Martin Peschel	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena	11 Thüringen
Konstantin Röder	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Erfurt	12 Thüringen
Eike Jan Schön	Marion-Dönhoff-Gymnasium, Nienburg	12 Niedersachsen
Georg Späth	Gymnasium Vogelsang, Solingen	11 Nordrh.-Westf.
Lukas Wagner	Max-Planck-Gymnasium, Trier	13 Rheinld.-Pfalz
Pascal Winkelmann	Mildred-Scheel-Schule, Böblingen	13 Baden-Württ.

An der **42. Internationalen ChemieOlympiade 2010 in Tokio** nahmen 68 Länder mit insgesamt 267 Schülerinnen und Schülern teil.

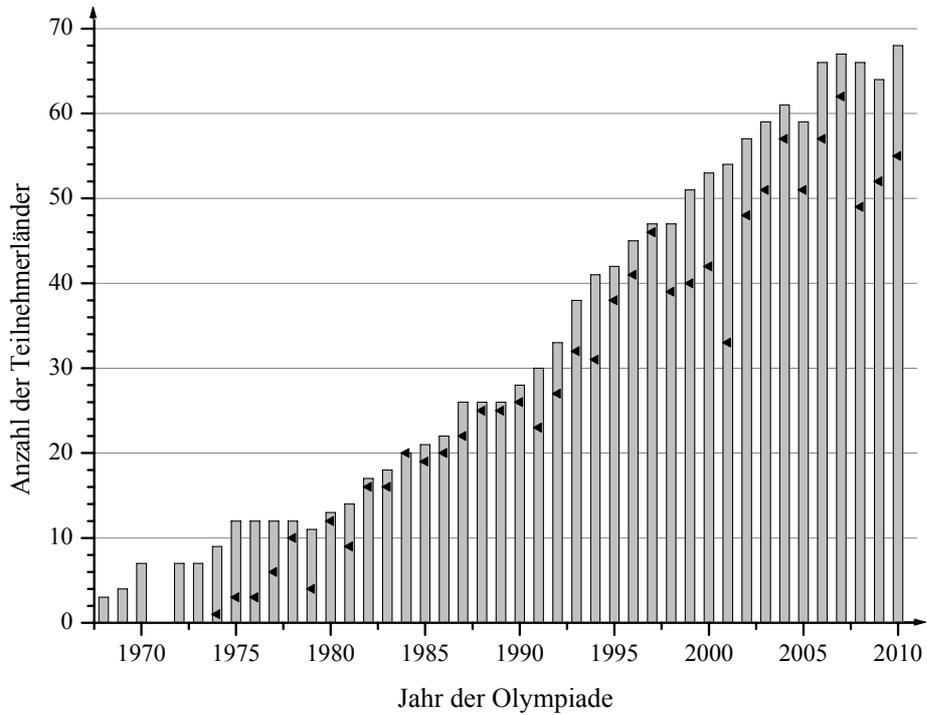
In einer Punktwertung, bei der nach der Summe der Punkte einer Mannschaft eine Rangfolge aufgestellt wird, liegt die deutsche Mannschaft auf Rang 14.

Florian Berger	(87,6 % Rang 37)	Silbermedaille
Manuel Eberl	(85,0 % Rang 48)	Silbermedaille
Leonard Hasenclever	(82,4 % Rang 67)	Silbermedaille
Lukas Wagner	(68,4 % Rang 129)	Bronzemedaille

Betreuer:

Wolfgang Hampe	(Headmentor)
Alexander Rodenberg	(Mentor)
Dr. Timo Gering	(Scientific observer)

Anzahl der teilnehmenden Mannschaften an der IChO



◄ : Platz der deutschen Mannschaft, ganz oben: Platz 1 / ganz unten: letzter Platz

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Inoffizielle Mannschaftswertung ab 1974

(nach der Summe der erworbenen Punkte der Mitglieder einer Mannschaft aufgestellt bis max. Rang 50)

Austragung in	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	
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 152)

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Austragung in	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
	DDR	F	PL	USA	I	N	RC	RUS	CDN	AUS	T	Dk
1.	DDR	RC	RC	RC	RC	RC	RC	IR	H	SGP	USA	RC
.	D	PL	RO	H	TPE	GB	IR	RC	D	<u>USA</u>	<u>ROK</u>	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	BY
.	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	BY	AUS	RO	RA	ROK
.	USA	SGP	AUS	NL	NZ	DK	SGP	SGP	CDN	TPE	BY	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	BY	MEX	CDN
.	C	S	LV	LT	F	SK	LT	T	BY	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	CH
.					YVA	CY	CY	BG	MEX	CY	FIN	SLO
.					CY	GR	B	S	CH	LV	B	EST
.					KWT	TR	GR	LT	CY	DK	S	S
.						YVA	FIN	E	E	NZ	CY	YVA
40						C	YVA	B	FIN	GR	EST	CY
.						KWT	KWT	GR	BG	KZ	LV	HR
.							C	FIN	YVA	E	SLO	I
.								YVA	GR	IRL	YVA	RI
.								C	B	B	BR	N
45								KWT	RI	KS	E	AZ
.									KWT	YVA	N	IRL
.									C	RI	RI	E
.											GR	LV
.											ROU	GR
50											C	BR

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 152)

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Austragung in	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
	IND	NL	GR	D	TPE	ROK	RUS	H	GB	J	TR	USA
1.	RC	RC	RC	RC	ROK	RC	RC	RC	TPE	RC		
.	ROK	T	IR	ROK	VN	TPE	RUS	RUS	RC	<u>T</u>		
.	USA	TPE	ROK	RUS	IR	ROK	TPE	UA	ROK	ROK		
.	RUS	ROK	T	UA	RUS	RUS	PL	ROK	RUS	J		
5.	IR	A	BY	D	AZ	VN	ROK	T	SGP	TPE		
.	TR	UA	RUS	PL	TPE	T	D	BY	J	H		
.	IND	USA	IND	TPE	T	J	T	VN	USA	CZ		
.	AUS	PL	SGP	H	RA	PI	IND	TPE	H	SGP		
.	TPE	IND	D	TR	D	IND	H	H	IR	USA		
10	T	D	TPE	VN	IND	D	SK	SGP	GB	IR		
.	SGP	IR	UA	IND	A	SK	LT	KZ	RO	RUS		
.	PL	H	PL	IR	CZ	DK	USA	A	T	TR		
.	RO	RUS	CDN	RO	UA	CDN	VN	PL	D	LT		
.	F	CDN	CZ	LT	PL	SGP	GB	IR	IND	D		
15	SK	TR	RO	CZ	AUS	BY	BY	IND	PL	PL		
.	H	AUS	KZ	USA	TR	AZ	EST	RO	AUS	GB		
.	VN	GB	VN	SGP	H	UA	UA	AUS	A	IND		
.	CZ	SGP	EST	CDN	SK	USA	RI	D	BY	RI		
.	RA	E	GB	AZ	USA	H	IR	SK	VN	RO		
20	BY	SK	AUS	AUS	GB	CZ	RO	TR	F	A		
.	C	BY	H	KZ	RO	AUS	AUS	LT	RI	VN		
.	D	VN	SK	GB	BY	NZ	A	EST	TR	SK		
.	GB	FIN	USA	J	SGP	F	KZ	I	LT	CDN		
.	UA	F	YVA	A	J	IR	SGP	GB	UA	EST		
25	A	LT	IND	BY	RI	A	NZ	CDN	EST	AUS		
.	MEX	CZ	F	SK	LV	TR	CZ	NZ	CZ	UA		
.	DK	KZ	A	T	BG	RI	F	BR	SK	F		
.	CDN	LV	I	RA	HR	GB	TR	USA	CDN	RA		
.	EST	NL	TR	EST	MEX	RO	J	LV	I	NZ		
30	RI	RO	AZ	F	KZ	NL	ARM	RI	RA	BY		
.	HR	RA	MEX	NZ	LT	HR	SLO	F	NZ	KZ		
.	I	EST	LT	SLO	F	LT	RA	CZ	TM	BR		
.	N	HR	NL	HR	EST	KZ	BR	J	MEX	IL		
.	BG	BG	FIN	LV	CDN	SLO	CDN	DK	KZ	HR		
35	CY	NZ	HR	NL	I	EST	I	RA	IL	SLO		
.	KZ	I	J	I	DK	RA	MAL	MEX	BR	FIN		
.	B	DK	DK	CH	SLO	BR	IL	SLO	HR	DK		
.	LT	SLO	RA	FIN	FIN	TJ	IRL	IL	AZ	NL		
.	NZ	N	GR	RI	NL	LV	NL	AZ	DK	E		
40	CH	YVA	LT	S	IRL	MAL	CH	HR	S	I		
.	E	MEX	E	BG	GR	S	S	TM	LV	LV		
.	FIN	BR	TM	KS	NZ	IRL	LV	BG	IRL	BG		
.	SLO	S	BR	E	KS	IL	DK	MGL	FIN	CR		
.	NL	RI	BG	GR	S	FIN	MD	IRL	N	CH		
45	LV	TM	CH	BR	B	IS	E	MAL	E	IRL		
.	BR	B	NZ	TM	BR	I	BG	E	NL	MEX		
.	S	IRL	IS	CY	CH	CY	TM	S	MGL	MGL		
.	YVA	CH	IRL	YVA	P	N	HR	NL	PE	MAL		
.	IRL	C	CY	IRL	IS	TM	PK	CH	PK	N		
50	GR	CY	KS	IS	N	CH	N	ROU	SLO	S		

(Liste der Abkürzungen siehe Seite 152)

Liste der Abkürzungen

A	Österreich	KZ	Kasachstan
ARM	Armenien	LV	Lettland
AUS	Australien	LT	Litauen
AZ	Aserbeidschan	MAL	Malaysia
B	Belgien	MD	Republik Moldau
BG	Bulgarien	MEX	Mexiko
BR	Brasilien	MGL	Mongolei
BY	Weißrußland	N	Norwegen
C	Kuba	NL	Niederlande
CDN	Kanada	NZ	Neuseeland
CH	Schweiz	P	Portugal
CR	Costa Rica	PE	Peru
CS	Tschechoslowakei	PK	Pakistan
CY	Zypern	PL	Polen
CZ	Tschechische Republik	RA	Argentinien
D	Bundesrepublik Deutschland	RI	Indonesien
DDR	Deutsche Demokratische Republik	RC	China
DK	Dänemark	RO	Rumänien
E	Spanien	ROK	Südkorea
EAK	Kenia	ROU	Uruguay
EST	Estland	RUS	Russische Föderation
ET	Ägypten	S	Schweden
F	Frankreich	SGP	Singapur
FIN	Finnland	SK	Slowakische Republik
GB	Großbritannien	SLO	Slowenien
GR	Griechenland	SU	Sowjetunion
GUS	Gemeinschaft Unabh. Staaten	T	Thailand
H	Ungarn	TJ	Tadschikistan
HR	Kroatien	TM	Turkmenistan
I	Italien	TPE	Chinese Taipei
IL	Israel	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:

1974	Friedhelm Adam Olaf Börnsen Peter Koscher Alexander Kud		
1975	Karin Heimes Rainer Nowak Jens-Uwe Voß Armin Wagner	(Anerkennung) (Anerkennung)	Marburg Bonn Kiel Marburg
1976	Eckart Kaufmann Gerhard Sextl Frank Thalacker Hans-Joachim Weißen	(Anerkennung) (Anerkennung) (Anerkennung) (Anerkennung)	Bad-Pyrmont Traunstein Bad Gandersheim Mönchengladbach
1977	Christoph A. Bühner Hans Jürgen Kölsch Bernd Lamatsch Helmut Sitzmann	(Bronze) (Bronze) (Bronze) (Bronze)	Mühlacker Mannheim Karlsruhe Schopp
1978	Christian Griesinger Hans Jürgen Kölsch Bernd Lamatsch Matthias Niemeyer	(Bronze) (Gold) (Bronze) (Bronze)	Leibniz-Schule, Offenbach Lessing Gymnasium, Mannheim Humboldt-Gymnasium, Karlsruhe Hochrhein-Gymnasium, Waldshut
1979	Christian Griesinger Siegfried Labeit Bernd Lamatsch Matthias Niemeyer	 (Bronze) (Silber)	Leibniz-Schule, Offenbach Lieselotte Gymnasium, Mannheim Humboldt-Gymnasium, Karlsruhe Hochrhein-Gymnasium, Waldshut
1980	Stefan Käshammer Manfred Lehn Thilo Levante Rüdiger Kock	(Silber) (Silber) Silber) (Silber)	Ottenhöfen Jacob-Grimm-Schule, Bebra Grenzach-Wyhlen Nordholz
1981	Thilo Levante Thomas Meyer Carsten Spanka Thomas Szyperski	(Bronze) (Bronze) (Bronze) (Silber)	Grenzach-Wylen Marie-Curie-Gymnasium, Neuss Hamburg Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath
1982	Matthias Ernst Manfred Lehn Thomas Meyer Thomas Szyperski	(Silber, Platz 22) (Gold, Platz 1) (Silber, Platz 11) (Gold, Platz 6)	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 Andreas

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

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	Matthas 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)	Jugendd.-Christopherussch. Braunschweig Albert-Einstein-Gymnasium, Kaarst Ernst-Moritz-Arndt-Gym., Herzberg Finsterwalder Gymnasium, Rosenheim
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, Gönenheim Fürstenberg-Gymnasium Donaueschingen
1992	Arno 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., Gönenheim 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

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

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
2000	Stephan Graf Bernadotte Alexander Bunge Michael Müller Johannes Rauh	(Silber, Platz 62) (Silber, Platz 65) (Silber, Platz 32) (Silber, Platz 37)	Heinrich-Suso-Gymnasium, Konstanz Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig Deutsche Schule Singapur
2001	Alexander Bunge Dominik Ehni Ulrich Lüßmann Robert Totzauer	(Silber, Platz 58) (Bronze, Platz 92) (Platz 137) (Bronze, Platz 71)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Friedrich-Schiller-Gymnasium, Marbach Gymnasium Sulingen, Sulingen Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
2002	Simon Klüpfel Peter Ledochowitsch Lars Plate Alexander Rodenberg	(Silber, Platz 37) (Silber, Platz 73) (Silber, Platz 60) (Gold, Platz 27)	Gymnasium Ernestinum, Coburg Johann-Heinrich-Voss-Schule, Eutin Gymnasium Sulingen, Sulingen Winfriedschule, Fulda
2003	Henry Bittig Richard Wendler Vladislav Kulikov Martin Dietterle	(Gold, Platz 18) (Gold, Platz 22) (Silber, Platz 61) (Bronze, Platz 113)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus Erasmus Reinhold Gymnasium, Saalfeld Albert-Schweitzer-Gymnasium, Hürth Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
2004	Michael Hell Martin Brehm Lukas Reck Frank Biedermann	(Gold, Platz 13) (Gold, Platz 29) (Silber, Platz 41) (Silber, Platz 62)	Leibniz-Gymnasium, Altdorf Goetheschule Ilmenau Karls-Gymnasium, Stuttgart Georg-Cantor-Gymnasium, Halle
2005	Gregor Bruns Malte M. Gersch David Pöllmann Martin Thomas	(Silber, Platz 46) (Silber, Platz 41) (Silber, Platz 50) (Silber, Platz 43)	Martin-Andersen-Nexö-Gymn., Dresden Hans-Purmann-Gymnasium, Speyer Stiftland-Gymnasium, Tirschenreuth Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

2006	Malte M. Gersch Marcel Haft Philipp Steininger Martin Thomas	(Silber, Rang 42) (Bronze, Rang 91) (Silber, Rang 61) (Gold, Rang 23)	Hans-Purrmann-Gymnasium, Speyer Goetheschule Ilmenau Leibniz-Gymnasium, Altdorf Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena
2007	Dimitri Loutchko Christian Oberender Stefan Pusch Philipp Steininger	(Gold, Rang 6) (Silber, Rang 81) (Silber, Rang 60) (Gold, Rang 16)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin Georg-Cantor-Gymnasium, Halle Wilhelm-Remy-Gymnasium, Bendorf Leibniz-Gymnasium, Altdorf
2008	Maximilian Beyer Markus Mittnenzweig Peter Pinski Stefan Pusch	(Bronze, Rang 87) (Bronze, Rang 88) (Bronze, Rang 147) (Gold, Rang 8)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus Georg-Cantor-Gymnasium, Halle Max-Planck-Gymnasium, Trier Wilhelm-Remy-Gymnasium, Bendorf
2009	Florian Berger Yorck Mohr Matthias Schmid Martin Strebl	(Silber, Rang 39) (Bronze, Rang 109) (Silber, Rang 60) (Gold, Rang 28)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen Rabanus-Maurus-Gymnasium, Mainz Gymnasium Füssen Gymnasium Dingolfing
2010	Florian Berger Manuel Eberl Leonard Hasenclever Lukas Wagner	(Silber, Rang 37) (Silber, Rang 48) (Silber, Rang 67) (Bronze, Rang 129)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen Gymnasium Dingolfing, Dingolfing Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig Max-Planck-Gymnasium, Trier



Leonard

Lukas

Florian

Manuel