IChO

52. Internationale

ChemieOlympiade

Istanbul 2020

Aufgaben und Lösungen des Auswahlverfahrens und der ChemieOlympiade

Band 26

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 2020 in Istanbul zusammengestellt. Es soll vor allem zukünftigen Teilnehmerinnen und 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 Schülerinnen und Schülern gefordert werden.

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

Sonja Hanebaum

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

IPN, Universität Kiel, Sonja Hanebaum
Olshausenstraße 62
24098 Kiel

Tel: 0431-880-3116
Fax: 0431-880-5468
E-Mail: hanebaum@ipn.uni-kiel.de

IPN, Universität Kiel, z.H. Lulu Hoffmeister
Olshausenstraße 62
24098 Kiel

Tel: 0431-880-3168
Fax: 0431-880-5468
E-Mail: hoffmeister@ipn.uni-kiel.de

Homepage: **www.icho.de**

Förderverein Chemie-Olympiade e.V. (FChO): www.fcho.de

Alle Aufgaben unterliegen dem Copyright und dürfen nur zu Anschauungs- und Übungszwecken im Rahmen der ChemieOlympiade verwendet werden.

Inhaltsverzeichnis

Formelsammlung ..... Seite 4

Teil 1: Die Aufgaben und Lösungen der vier Auswahlrunden

Erste Runde ..... Seite 7
Zweite Runde ..... Seite 26
Dritte Runde, Klausur 1 ..... Seite 71
Dritte Runde, Klausur 2 ..... Seite 135
Vierte Runde (Theorie) ..... Seite 213

Teil 2: Die ChemieOlympiade

Theoretische Klausur (Deutsch) ..... Seite 274
Theoretische Klausur mit Lösungen (Englisch) ..... Seite 314

Teil 3: Anhang

Die deutsche Mannschaft in Istanbul ..... Seite 408
Zur Geschichte der IChO ..... Seite 410

FORMELN und DATEN

$\Delta G° = \Delta H° - T \cdot \Delta S°$ $\Delta G° = - \Delta E \cdot z \cdot F$ $\Delta G° = - R \cdot T \cdot \ln K$

$\Delta G = \Delta G° + R \cdot T \cdot \ln Q$

$\Delta U = \Delta H - \Delta(p \cdot V)$ wenn nur Volumenarbeit geleistet wird

$\ln (Kp_1/Kp_2) = \frac{-\Delta H^0}{R} \cdot (T_1^{-1} - T_2^{-1})$

$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ für ideale Gase und osmotischen Druck

Lambert-Beer'sches Gesetz: $A = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d$

Geschwindigkeitsgesetze:

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

Arrhenius-Gleichung $k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$

Lichtgeschwindigkeit $c = 3{,}00 \cdot 10^5$ km·s^{-1}

Gaskonstante $R = 8{,}314$ J·K^{-1}·mol^{-1}

Absoluter Nullpunkt $T_0 = 0$ K = -273,15 °C

Faraday-Konstante $F = 96485$ C·mol^{-1}

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

Planck-Konstante $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J ·s

$p° = 1{,}000 \cdot 10^5$ Pa 1 atm = $1{,}013 \cdot 10^5$ Pa

pico, p: 10^{-12} nano, n: 10^{-9} mikro, µ: 10^{-6} milli, m: 10^{-3} 1 Å = 10^{-10} m

unverdünnte Lösung einer schwachen Base:

$$c(\mathrm{OH^-}) = -\frac{K_b}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_b}{2}\right)^2 + K_b \cdot c_0}$$

undissoziierte schwache Säure HA in Wasser:

$$c(\mathrm{HA}) = \frac{c(\mathrm{H_3O^+})}{c(\mathrm{H_3O^+}) + K_s} \cdot c_0(\mathrm{HA})$$

wässriger basischer Puffer:

$$c(\mathrm{H_3O^+}) = K_s \cdot \frac{c(\mathrm{HA}) + c(\mathrm{OH^-})}{c(\mathrm{A^-}) - c(\mathrm{OH^-})}$$

Einheit der Leitfähigkeit: $1\ \mathrm{S} = 1\ \Omega^{-1} = 1\ \mathrm{A} \cdot \mathrm{V}^{-1}$

Kugeloberfläche: $A = 4\pi r^2$ Kugelvolumen: $V = \frac{4}{3}\pi r^3$

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 (= $1\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$) bzw. bei Drücken p durch p^0 (= $1{,}000 \cdot 10^5$ Pa) teilt.

Periodensystem der Elemente

mit Atommassen in g/mol

1 **H** 1.0079																	2 **He** 4.0026
3 **Li** 6.941	4 **Be** 9.0122											5 **B** 10.811	6 **C** 12.011	7 **N** 14.007	8 **O** 15.999	9 **F** 18.998	10 **Ne** 20.180
11 **Na** 22.990	12 **Mg** 24.305											13 **Al** 26.982	14 **Si** 28.086	15 **P** 30.974	16 **S** 32.066	17 **Cl** 35.453	18 **Ar** 39.948
19 **K** 39.098	20 **Ca** 40.078	21 **Sc** 44.956	22 **Ti** 47.867	23 **V** 50.942	24 **Cr** 51.996	25 **Mn** 54.938	26 **Fe** 55.845	27 **Co** 58.933	28 **Ni** 58.693	29 **Cu** 63.546	30 **Zn** 65.39	31 **Ga** 69.723	32 **Ge** 72.61	33 **As** 74.922	34 **Se** 78.96	35 **Br** 79.904	36 **Kr** 83.80
37 **Rb** 85.468	38 **Sr** 87.62	39 **Y** 88.906	40 **Zr** 91.224	41 **Nb** 92.906	42 **Mo** 95.94	43 **Tc*** 98.906	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		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*** 208.98	85 **At*** 209.99	86 **Rn*** 222.02
87 **Fr*** 223.02	88 **Ra*** 226.03		104 **Rf*** 261.11	105 **Db*** 262.11	106 **Sg*** 263.12	107 **Bh*** 262.12	108 **Hs*** (265)	109 **Mt*** (266)	110 **Ds*** (269)	111 **Rg*** (272)	112 **Cn*** (277)	113 **Nh*** (287)	114 **Fl*** (289)	115 **Mc*** (288)	116 **Lv*** (289)	117 **Ts*** (293)	118 **Og*** (294)

57 **La** 138.91	58 **Ce** 140.12	59 **Pr** 140.91	60 **Nd** 144.24	61 **Pm*** 146.92	62 **Sm** 150.36	63 **Eu** 151.97	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** 173.04	71 **Lu** 174.97
89 **Ac*** 227.03	90 **Th*** 232.04	91 **Pa*** 231.04	92 **U*** 238.03	93 **Np*** 237.05	94 **Pu*** 244.06	95 **Am*** 243.06	96 **Cm*** 247.07	97 **Bk*** 247.07	98 **Cf*** 251.08	99 **Es*** 252.08	100 **Fm*** 257.10	101 **Md*** 258.10	102 **No*** 259.10	103 **Lr*** 260.11

Teil 1

Die Aufgaben und Lösungen der vier Auswahlrunden

Erste Runde

Aufgabe 1-01: Alles brennt! (45 Punkte)

Verbrennungen sind stark exotherme Reaktionen verschiedener Verbindungen. Dabei wird Energie in Form von Licht und Wärme frei. Sofern bei einer Verbrennung Gase freigesetzt werden, die ebenfalls brennbar sind, kann ggf. eine Flamme beobachtet werden. Dies ist zum Beispiel bei Kerzen oder Teelichtern der Fall, die deshalb als Licht- und Wärmequelle im Haushalt dienen. Temperatur und Farbe einer Flamme sind unter anderem vom Sauerstoffgehalt im Gasraum der Flamme abhängig. Je nachdem, ob ein Sauerstoffmangel oder -überschuss vorliegt, unterscheidet man zwischen *reduzierender* und *oxidierender* Flamme.

a) *Sortieren Sie die nachstehende Tabelle so, dass untereinander zusammengehörige Begriffe, nebeneinander gegensätzliche Begriffe stehen!*
Hinweis: Begriffe in den Spalten als auch Zeilen können verschoben werden.

Ruß	Unvollständige Verbrennung
O_2-Überschuss	oxidierend
O_2-Mangel	Vollständige Verbrennung
CO_2	reduzierend

Bei der Verbrennung von Methangas an Luft bei 298 K bilden sich Kohlenstoffdioxid und Wasser. Unter der Annahme eines adiabatischen Prozesses (also einer Flamme, die keine Wärme an die Umgebung abgibt) lässt sich die maximale Flammentemperatur abschätzen.

Tabelle 1: Thermodynamische Daten zur Verbrennung von Methan

	$\Delta_f H^0_{298\,K}$ / kJ · mol^{-1}	$C_{p,m}$ / J · K^{-1} · mol^{-1}
CH_4 (g)	-74,81	35,51
O_2 (g)	0	29,36
N_2 (g)	0	29,13
CO_2 (g)	-393,8	37,11
H_2O (g)	-241,8	33,58

b) *Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Verbrennung von Methangas an Luft unter Berücksichtigung aller Bestandteile des Brenngases. Berechnen Sie die maximale Flammentemperatur bei Verbrennung mit*

1.) Luft (O_2:N_2-Verhältnis von 1:4) und

2.) einem 1:1-Gemisch aus Sauerstoff und Stickstoff. Die Wärmekapazitäten sollen dabei als temperaturunabhängig angenommen werden.

Bei vollständiger Verbrennung ermöglicht die quantitative Analyse der Verbrennungsprodukte die Summenformel einer chemischen Verbindung zu ermitteln. Bei der Verbrennung eines organischen Stoffes **A**, der nur Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff enthält, entstanden 2,695 g CO_2; 0,644 g H_2O und 0,471 g NO_2.

c) *Bestimmen Sie eine Verhältnisformel von **A**. Stellen Sie eine allgemeine Reaktionsgleichung auf, in der nur ganzzahlige stöchiometrische Koeffizienten möglich sind. Nennen Sie eine Methode, mit der eine eindeutige Summenformel bestimmt werden kann.*

d) *Berechnen Sie das zur vollständigen Verbrennung der Probe von **A** benötigte Sauerstoffvolumen bei Normalbedingungen (0 °C, 1000 hPa).*

Bei vielen Bränden entsteht Rauch durch Freisetzung kleiner Feststoffpartikel wie beispielsweise Ruß oder Asche. Der Rauch kann außerdem giftige Gase enthalten, die seine große Gefahr bei Wohnungsbränden o. Ä. ausmachen.

e) Erklären Sie das Prinzip eines optischen Rauchmelders mit IR-LED und begründen Sie, weshalb es durch Deospray zu einem Fehlalarm kommen kann.

f) Erläutern Sie, warum das Kerzenwachs in Gegenwart von Luft nicht sofort verbrennt, obwohl es brennbar ist, und erläutern Sie den Grund der gelben Färbung der Flamme.

Nicht alle Reaktionen mit Flammenerscheinungen sind Verbrennungen in Sauerstoffatmosphäre. Beispielsweise reagiert elementares Kalium stark exotherm mit Wasser. Dabei entsteht ein Gas **G**, das mit schwach violetter Flamme verbrennt.

*g) Erklären Sie anhand einer Reaktionsgleichung, um welches Gas es sich bei **G** handelt.*

Geschmolzenes Natrium reagiert mit Chlorgas in einer heftigen Reaktion, unter Abgabe von großen Energiemengen in Form von Wärme und Licht. Eine Triebkraft dieser Reaktion ist insbesondere die Gitterenergie des gebildeten Natriumchlorids. Diese kann kalorimetrisch bestimmt werden. Werden 19,83 g NaCl in einem abgeschlossenen Kalorimeter in 2,135 kg Wasser (c_p = 4,184 kJ · kg^{-1} K^{-1}, die Wärmekapazität des Kalorimeters kann vernachlässigt werden) gelöst, wird eine Temperaturänderung von -0,152 °C beobachtet. Die Hydratationsenthalpie von NaCl beträgt -784 kJ · mol^{-1}.

h) Berechnen Sie die Gitterenergie von NaCl. *Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Hydratation sowie die Bildung des* NaCl-*Gitters!*

Eine einfache Methode zum qualitativen Nachweis vieler Metallionen ist die Beobachtung ihrer Flammenfärbung. Dazu wird eine kleine Probe des zu prüfenden Feststoffs auf einem Magnesiastäbchen in die entleuchtete Flamme eines Bunsenbrenners gehalten.

i) Erklären Sie, worauf die Blaufärbung der entleuchteten Brennerflamme beruht! Nennen Sie die beobachtbaren Flammenfarben bei Vorliegen von Lithium-, Natrium-, Kalium-, Calcium-, Strontium-, und Bariumverbindungen. Nennen Sie eine Methode, mit der Sie Flammenfärbungen mit ähnlichem visuellem Eindruck eindeutig unterscheiden können.

Lösungen 1-01: Alles brennt!

a)

Vollständige Verbrennung	Unvollständige Verbrennung
oxidierend	reduzierend
Überschuss	Mangel
CO_2	Ruß

b) $CH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g) + 8\,N_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(g) + 8\,N_2\,(g)$

$\Delta H = \Delta_f H^0_{CO_2} + 2\,\Delta_f H^0_{H_2O} - \Delta_f H^0_{CH_4}$

$\Delta H = (-393{,}8 - 2 \cdot 241{,}8 + 74{,}81)\,\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -802{,}6\,\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Der Betrag dieser Enthalpie steht zur Verfügung, um die Reaktionsprodukte zu erwärmen. Die Temperaturerhöhung ergibt sich durch $\Delta T = \frac{Q}{C_{\text{p,m}}}$ und $T_{\text{Flamme}} = 298\ \text{K} + \frac{Q}{C_{\text{p,m}}}$.

a) $C_{\text{p,m}} = C_{\text{p},CO_2} + 2 \cdot C_{\text{p,H}_2\text{O}} + 8 \cdot C_{\text{p,N}_2}$

$C_{\text{p,m}} = (37{,}11 + 2 \cdot 33{,}58 + 8 \cdot 29{,}13)\,\frac{\text{J}}{\text{K·mol}} = 337{,}31\,\frac{\text{J}}{\text{K·mol}}$

$$T_{\text{Flamme}} = 298\ \text{K} + \frac{802{,}6\,\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{337{,}31\,\frac{\text{J}}{\text{K·mol}}} = 2677\ \text{K}$$

b) $C_{\text{p,m}} = (37{,}11 + 2 \cdot 33{,}58 + 2 \cdot 29{,}13)\,\frac{\text{J}}{\text{K·mol}} = 162{,}53\,\frac{\text{J}}{\text{K·mol}}$

$$T_{\text{Flamme}} = 298\,K + \frac{802{,}6\,\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{162{,}53\,\frac{\text{J}}{\text{K·mol}}} = 5236\ \text{K}$$

c) $4\,C_aH_bN_c + (4\,(a+c) + b)\,O_2 \rightarrow 4a\,CO_2 + 2b\,H_2O + 4c\,NO_2$

$M(CO_2) = 44{,}009\,\frac{\text{g}}{\text{mol}}$

$n_{(CO_2)} = \frac{2{,}695\ \text{g}}{44{,}01\,\frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 61{,}24\ \text{mmol}$

$M_{(H_2O)} = 18{,}015\,\frac{\text{g}}{\text{mol}}$

$n_{(H_2O)} = \frac{0{,}644\ \text{g}}{18{,}02\,\frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 35{,}74\ \text{mmol}$

$M_{(NO_2)} = 46{,}005\,\frac{\text{g}}{\text{mol}}$

$n_{(NO_2)} = \frac{0{,}471\ \text{g}}{46{,}01\,\frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 10{,}24\ \text{mmol}$

$n_{(C)} = 61{,}24\ \text{mmol}$

$n_{(H)} = 71{,}48\ \text{mmol}$

$n_{(N)} = 10{,}24\ \text{mmol}$

$n_{(C)} : n_{(H)} : n_{(N)} = 5.98 : 6.98 : 1$

Summenformel C_6H_7N oder Vielfache. Eindeutige Bestimmung durch Ermittlung der molaren Masse (Massenspektrometrie, kolligative Eigenschaften...)

d) $4\,C_6H_7N + 35\,O_2 \rightarrow 24\,CO_2 + 14\,H_2O + 4\,NO_2$.

$35 \cdot n_{CO_2} \mathrel{\widehat{=}} 24 \cdot n_{O_2}$

$n_{(O_2)} = \frac{35}{24} \cdot n_{(CO_2)} = 89{,}31\ \text{mmol}$ Alternative Berechnungen über H_2O oder NO_2 möglich.

Das molare Volumen bei Normbedingungen ist $22{,}414\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ und damit

$V_{(O_2)} = 22{,}711\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 89{,}31\ \text{mmol} = 2{,}028\ \text{L}$.

e) In einem Rauchmelder mit IR-LED wird deren kontinuierlich emittierte Strahlung von einer Photodiode registriert. Rauch oder Aerosole führen zu einer erheblichen Streuung der Strahlung, wodurch sich die an der Diode registrierte Intensität abschwächt. Das löst dann den Alarm aus. Beim Deospray handelt es sich ebenfalls um ein Aerosol, das die infrarote Strahlung streut, sofern es in den Rauchmelder eindringt.

f) Auch wenn Verbrennungen stark exotherme Reaktionen sind, benötigen sie die Zufuhr von Aktivierungsenergie. Beim Teelicht wird thermische Energie benötigt, damit die *Zündtemperatur* überschritten wird. Anschließend hält die Reaktionsenthalpie die weitere Verbrennung aufrecht. Die Teelichtflamme ist reduzierend. Durch unvollständige Verbrennung entstehende Rußpartikel glühen bei der Flammentemperatur und emittieren so die wahrnehmbare, gelbe Farbe.

g) **G** ist Wasserstoff: $2\,\mathrm{K} + 2\,\mathrm{H_2O} \rightarrow 2\,\mathrm{KOH} + \mathrm{H_2}$

h) $-Q = -c_\mathrm{p}\, m\, \Delta T = (-4{,}18\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{kg \cdot K}}) \cdot 2{,}135\,\mathrm{kg} \cdot (-0{,}152\,\mathrm{K}) = 1{,}36\,\mathrm{kJ}$

$\Delta H = \frac{1{,}36\,\mathrm{kJ}}{\frac{19{,}83\,\mathrm{g}}{58{,}44\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}}} = 4{,}01\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$

$\Delta H = \Delta H_\mathrm{hydr} - \Delta H_\mathrm{Gitter}$

$\Delta H_\mathrm{Gitter} = \Delta H_\mathrm{hydr} - \Delta H = (-784 - 4{,}01)\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} = -788\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$

Gitterbildung: $\mathrm{Na^+}\,(g) + \mathrm{Cl^-}\,(g) \rightarrow \mathrm{NaCl}(s)$
Hydratation: $\mathrm{NaCl}\,(g) \rightarrow \mathrm{Na^+}\,(aq) + \mathrm{Cl^-}\,(aq)$
gemessener Lösevorgang: $\mathrm{NaCl}\,(s) \rightarrow \mathrm{Na^+}\,(aq) + \mathrm{Cl^-}\,(aq)$

i) Die Blaufärbung der entleuchteten (oxidierenden) Flamme beruht auf der Emission von thermisch angeregten CO_2-Radikalen, die bei der vollständigen Verbrennung entstehen. Li: rot, Na: gelborange, K: violett, Ca: rot, Sr: rot, Ba: grün. Eine eindeutige Unterscheidung ist durch Betrachten der charakteristischen Emissionslinien im Spektrometer möglich.

Aufgabe 1-02: Die Titer der Kokosnuss (52 Punkte)

Wasser wird häufig als „die Quelle des Lebens" bezeichnet. Wer denkt da schon an Kokosnusswasser? Dabei hat es sehr wohl lebenserhaltende Eigenschaften. Es ist eine natürliche isotonische Flüssigkeit, welche einen sehr ähnlichen Elektrolytgehalt wie menschliches Blut aufweist. Deshalb wurde es im zweiten Weltkrieg als Plasmatransfusion genutzt, um den Chlorid- und Glucosespiegel der verwundeten Soldaten zu normalisieren. Für die Dosierung müssen die entsprechenden Konzentrationen bestimmt werden. Chlorid-Ionen lassen sich mit einer Titration nach Mohr quantitativ bestimmen.

a) Erläutern Sie kurz das Prinzip einer Mohr'schen Titration an Hand von Reaktionsgleichungen!

Um die Ergebnisse der Titration korrekt auswerten zu können, muss zunächst der Titer der Maßlösung bestimmt werden. Der Titer wird mit Hilfe von Urtitersubstanzen bestimmt und ist als der Quotient der Soll- und Ist-Konzentration der Maßlösung definiert:

$$t = \frac{c_{ist}}{c_{soll}}$$

b) Nennen Sie 3 Eigenschaften, die eine Urtitersubstanz erfüllen muss!

Je nach chemischer Beschaffenheit der Maßlösung werden dabei unterschiedliche Urtitersubstanzen verwendet. Das deutsche Arzneibuch, eine Sammlung anerkannter pharmazeutischer Regeln, kennt dabei folgende fünf Maßlösungen bzw. Urtitersubstanzen. Leider sind die Daten durcheinandergeraten.

Tabelle 2: Urtitersubstanzen und Maßlösungen

	Liste der Urtitersubstanzen		Liste der Maßlösungen
A	As_2O_3 in NaOH	**1**	$Na_2S_2O_3$
B	Benzoesäure	**2**	HNO_3
C	Na_2CO_3	**3**	EDTA
D	$KBrO_3$	**4**	NaOH in EtOH
E	Zn in HCl	**5**	$NaIO_4$

c) Orden Sie den Urtitersubstanzen die entsprechenden Maßlösungen zu.

Zur Bestimmung des Titers einer Silbernitrat-Maßlösung wird eine Lösung von hochreinem Natriumchlorid $c(\mathrm{NaCl}) = 0{,}001\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ verwendet. Dazu werden 1,50 mL der NaCl-Lösung in einen 50,0 mL-Messkolben überführt und mit entionisiertem Wasser bis zur Markierung aufgefüllt. 25,0 mL dieser Probe werden gegen eine Silbernitrat-Maßlösung der Konzentration $c(\mathrm{AgNO_3}) = 0{,}050\ \mathrm{mmol \cdot L^{-1}}$ titriert. Dabei werden 15,1 mL; 15,3 mL und 15,2 mL verbraucht.

d) Berechnen Sie den Titer der Silbernitrat-Maßlösung.

Nun werden verschiedene Proben von Kokosnusswasser sowie einer oralen Rehydrationslösung titriert. Dazu werden je 5,00 mL der zu titrierenden Probe in einen 50 mL-Messkolben überführt und mit entionisiertem Wasser bis zur Markierung aufgefüllt. 25,0 mL dieser Probe werden gegen eine Silbernitrat-Maßlösung der Konzentration $c(AgNO_3) = 0{,}050\ \mathrm{mmol \cdot L^{-1}}$ titriert.

Die Referenzwerte für Kokosnusswasser einer unreifen und einer reifen Frucht sowie einer handelsüblichen Rehydrationslösung sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Die Titration wird dabei als den Qualitätsansprüchen genügend erachtet, wenn die Abweichung vom Referenzwert unter 2,00 % liegt (Fehlertoleranz).

	unreife Frucht	reife Frucht	Rehydrationslösung
V($AgNO_3$-Maßlösung) ohne Titer-Korrektur in mL	21,9	29,2	24,4
V($AgNO_3$-Maßlösung) mit Titer-Korrektur in mL			
mg Cl^-/100 mL (Referenzwert)	1,55	2,07	1,73
mg Cl^-/100 mL (berechneter Wert)			
Abweichung vom Referenzwert			
Innerhalb der Fehlertoleranz			

a) *Vervollständigen Sie die obige Tabelle. Ordnen Sie dabei die Volumina V_1, V_2 und V_3 den verschiedenen Probenarten zu und kennzeichnen Sie mit einem Häkchen (✓), wenn der berechnete Wert innerhalb der Fehlertoleranz liegt oder mit einem Kreuz (✗), wenn der Wert außerhalb der Fehlertoleranz liegt. (Sollten Sie in Aufgabenteil d) keinen Titer bestimmt haben, so verwenden Sie hier einen Titer von 0,985)*

Um den Äquivalenzpunkt fehlerfrei bestimmen zu können, ist es unbedingt notwendig, den pH-Wert der zu titrierenden Lösung zwischen 6,5 und 10,5 einzustellen. Ist pH < 6,5 liegt eine störende übergangsmetallhaltige Spezies **A** vor. Ist pH > 10,5, beeinflusst die silberhaltige Spezies **B** das Titrationsergebnis.

e) *Erläutern Sie unter Zuhilfenahme von Reaktionsgleichungen die Bildung der Spezies **A** und **B** bei den jeweiligen pH-Werten und erläutern Sie, wie diese die Bestimmung des Äquivalenzpunktes beeinträchtigen können.*

f) *Begründen Sie unter Zuhilfenahme einer Reaktionsgleichung, warum Iodid nicht mit einer Mohr'schen Titration bestimmt werden kann.*

Für Rehydrationslöungen zur Behandlung von Durchfallerkrankungen steht insbesondere der Glucosegehalt des Kokosnusswassers im Vordergrund. Dieser kann durch Titrationen mit Benedict-Reagenz oder Nylanders Reagenz bestimmt werden.

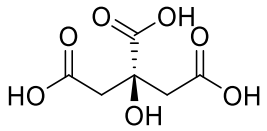
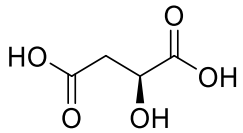
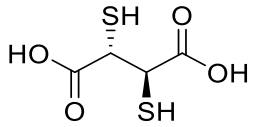
g) *Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Bildung des Komplexes **A** im Benedict-Reagenz!*

Würde bei der Herstellung des Benedict-Reagenz auf die Zugabe der Säure verzichtet, fiele anstelle des Komplexes **A** die schwerlösliche Verbindung **B** aus.

h) *Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Entstehung der Verbindung **B**.*

Die Säure im Komplex A ist ein organischer Ligand. In der folgenden Tabelle sind organische Liganden gezeigt, die aufgrund ihrer strukturellen Vielfalt ein breites Spektrum stereochemischer Charakteristika aufweisen. Es ist jeweils ein Stereoisomer der Liganden angegeben.

i) *Markieren Sie alle Stereozentren des gegebenen Stereoisomers (sofern vorhanden) mit einem Stern (*), geben Sie die Stereodeskriptoren nach der CIP-Nomenklatur an und kennzeichnen Sie, ob das jeweilige Stereoisomer chiral oder achiral ist. Ergänzen Sie (sofern vorhanden) alle weiteren Stereoisomere.* Hinweis: Es müssen nicht alle Felder der Tabelle ausgefüllt werden.

Stereoisomer	chiral/achiral	weitere Stereoisomere
		
		
		

Aldehydnachweise wie die Reaktion mit Benedict-Reagenz sind in der Regel selektiv für Aldosen. Dies ist auch bei Nylanders Reagenz der Fall. Ketone können mit Nylanders Reagenz nur dann nachgewiesen werden, wenn sich in unmittelbarer Umgebung eine oder mehrere OH-Gruppen befinden.

*j) Formulieren Sie die Redoxgleichung von Nylanders Reagenz mit einer Aldose (*R–CHO*). Erklären Sie, welche Ketosen mit Nylanders Reagenz nachgewiesen werden unter Zuhilfenahme von Strukturformeln am Beispiel von 1-Hydroxypropan-2-on.*

k) Begründen Sie kurz, ob sich Glucose, Fructose und Saccharose mit Nylanders Reagenz nachweisen lassen. Benennen Sie die für diese Entscheidung relevanten funktionellen Gruppen.

Lösungen 1-02: Die Titer der Kokosnuss

a) $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\,(s)$
$CrO_4{}^{2-} + 2\,Ag^+ \rightarrow Ag_2CrO_4\,(s)$
Die Mohr'sche Titration ist eine Fällungstitration.

b)
- gut einwägbar
- inert gegen Zersetzung und Reaktion an Luft
- nicht hygroskopisch
- Keine Abgabe von Kristallwasser
- Stöchiometrische Reaktion
- Löslichkeit im gewünschten Lösungsmittel
- (weitere möglich)

c) A5 – B4 – C2 – D1 – E3

d) 1,50 mL Maßlösung enthalten 1,5 µmol Cl^-. Zur Titerbestimmung wurden 25 mL von 50 mL verwendet. Die Stoffmenge der Chlorid-Ionen beträgt 0,75 µmol.

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \rightarrow c_2 = c_{ist} = \frac{0{,}75\ \mu\text{mol}}{15{,}2\ \text{mL}} = 0{,}0493\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$t = \frac{c_{ist}}{c_{soll}} = \frac{0{,}04934\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}}{0{,}0500\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0{,}987$$

e)

	unreife Frucht	reife Frucht	Rehydrationslösung
V($AgNO_3$-Maßlösung) ohne Titer-Korrektur in mL	21,9	29,2	24,4
V($AgNO_3$-Maßlösung) mit Titer-Korrektur	21,6	28,8	24,1
$\beta(Cl^-)$ in $\text{mg} \cdot (100\ \text{mL})^{-1}$ (Referenzwert)	1,55	2,07	1,73
$\beta(Cl^-)$ in $\text{mg} \cdot (100\ \text{mL})^{-1}$ (berechneter Wert)	1,53	2,04	1,71
Abweichung vom Referenzwert	0,02 (1,29%)	0,03 (1,45%)	0,02 (1,16%)
Innerhalb der Fehlertoleranz	✓	✓	✓

Rechenweg:

$$c_{Cl^-} = \frac{c_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3}}{V_{Cl^-}}\ ; \frac{m_{Cl^-}}{V_{Cl^-}}(Verdünnung) = M_{Cl^-} \cdot c_{Cl^-}$$

$$\frac{m_{Cl^-}}{V_{Cl^-}}(\text{Probe}) = \frac{m_{Cl^-}}{V_{Cl^-}}(\text{Verdünnung}) \cdot \frac{50\ \text{mL}}{5\ \text{ml}} = \beta(Cl^-, \text{Verdünnung}) \cdot \frac{50\ \text{mL}}{5\ \text{ml}}$$

$$Abweichung: \frac{\beta(Cl^-, \text{Referenz}) - \beta(Cl^-, \text{berechnet})}{\beta(Cl^-, \text{Referenz})}$$

Beispiel Unreife Frucht:

$$c_{Cl^-} = \frac{0{,}050\ \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \cdot 21{,}6\ \text{mL}}{25\ \text{mL}} = 0{,}0432\ \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

$$\beta(\mathrm{Cl^-, Verdünnung}) = 35{,}45\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}} \cdot 0{,}0432\ \frac{\mathrm{mmol}}{\mathrm{L}} = 1{,}53\ \frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{L}}$$

$$\beta(\mathrm{Cl^-, Probe}) = 1{,}53\ \frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{L}} \cdot 10 = 1{,}53\ \frac{\mathrm{mg}}{100\mathrm{mL}}$$

$$\mathit{Abweichung}: \frac{1{,}55\ \frac{\mathrm{mg}}{100\ \mathrm{mL}} - 1{,}53\ \frac{\mathrm{mg}}{100\ \mathrm{mL}}}{1{,}55\ \frac{\mathrm{mg}}{100\ \mathrm{mL}}} = 0{,}0129 = 1{,}29\ \%$$

f) Bei saurem pH liegt das Chromat/Dichromat-Gleichgewicht von Spezies **A** auf der Seite des Dichromats. Dieses verfälscht durch seine orange-rote Farbe das Erkennen des Umschlagpunktes:

$$2\ CrO_4^{2-} + 2\ H_3O^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 3\ H_2O$$

Bei zu basischem pH fallen die Silber-Kationen der Spezies **B** als schwerlösliches Silber(I)-oxid (und Silber(I)-hydroxid) aus, welches zu einem nicht erkennbaren Umschlagpunkt führt.

$$2\ Ag^+ + 2\ OH^- \longrightarrow Ag_2O + H_2O$$

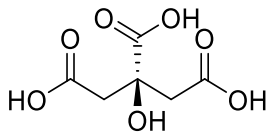
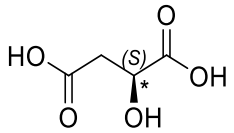
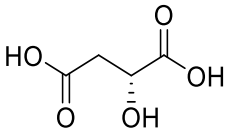
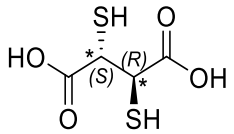
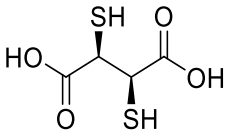
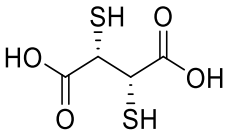
g) Das als Indikator verwendete Chromat würde Iodid zu Iod oxidieren. Dies würde zu einer zu gering bestimmten Menge an Iodid sowie dem Verbrauch des Indikators führen.

$$2\ K_2CrO_4 + 6\ KI + 6\ H_2O \rightleftharpoons 2\ Cr^{3+} + 3\ I_2 + 14\ KOH$$

h) $Cu^{2+} + C_6H_4O_7^{4-} \longrightarrow [CuC_6H_4O_7]^{2-}$ Im stark basischen Milieu dissoziiert neben den Säurefunktionalitäten auch die OH-Gruppe. Akzeptiert werden ein einfach negativ geladener Chelat-Komplex (Beispielsweise ausgeglichen mit Wasser) oder der hier beschriebene zweifach negativ geladene Komplex.

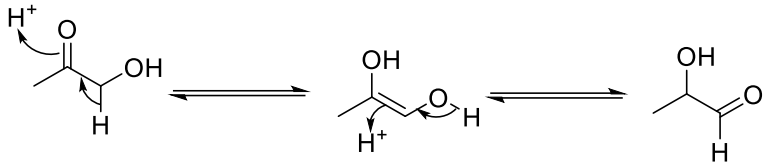
i) $Cu^{2+} + 2\ OH^- \longrightarrow Cu(OH)_2$

j)

Stereoisomer	chiral/achiral	weitere Stereoisomere
 (Citronensäure)	achiral	-
 (Äpfelsäure)	chiral	
 (Dimercaptobernsteinsäure)	achiral (meso)	 

k) $3\ R\text{-}CHO + 2\ Bi^{3+} + 9\ OH^- \longrightarrow 3\ R\text{-}COO^- + 2\ Bi + 6\ H_2O$

α-Hydroxyketone weisen die sogenannte Keto-Enol-Tautomerie auf, bei welcher sie sich in α-Hydroxyaldehyde umlagern können und daher ebenfalls mit Nylanders Reagenz reagieren.



Glucose und Fructose weisen als „Zuckermonomere“ eine Aldehyd- bzw. eine α-Hydroxyketon-Funktion auf, sodass sie mit Nylanders Reagenz reagieren. In Saccharose sind diese beiden Monomere jedoch durch eine glykosidische Bindung miteinander verknüpft, sodass sie diese Funktionen nicht mehr aufweisen und daher auch nicht mehr mit Nylanders Reagenz reagieren.

Aufgabe 1-03: Rund ums Chrom (36 Punkte)

Die Erdkruste beinhaltet eine Vielzahl an Bodenschätzen, die wirtschaftlich von immenser Bedeutung sind. Hierzu zählen vor allem die Erze zahlreicher Metalle. Im Rahmen der Vier-Elemente-Lehre wurde diesen Erzen nachgesagt, einen großen Anteil am Element „*Erde*" zu haben. Das häufigste Element der Erdkruste ist interessanterweise jedoch ein Nichtmetall, nämlich Sauerstoff.

Bereits früh erlangten die Erze des Chroms besondere Aufmerksamkeit, da sie oft durch intensive Färbungen auffallen, so z. B. das intensiv rot gefärbte Krokoit oder Chromgelb, ebenfalls bekannt als Blei(II)-chromat. Das Metall Chrom wurde 1797 erstmals entdeckt und hat seitdem vielseitige Anwendungen gefunden. So wird Chrom z. B. als Legierungsbestandteil in nicht rostenden Stählen verwendet, seine Verbindungen werden auch als Lacke und Pigmente genutzt, wobei letztere Einsatzgebiete aufgrund der Giftigkeit einiger Chromspezies sehr rückläufig sind.

Die Herstellung von reinem Chrom geht in 4 Schritten von Chromeisenstein (Chromit, $FeCr_2O_4$) aus.

a) *Formulieren Sie für jeden Schritt eine ausgeglichene Reaktionsgleichung. Geben Sie zudem für jede auftretende Chromverbindung die Oxidationszahl des Chroms an.*

Chrom ist durch eine vielfältige Komplexchemie mit zahlreichen farbigen Chrom(III)-Komplexen gekennzeichnet. Wird Chrom(III)-chlorid in Wasser gelöst, so bilden sich neben $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$-Kationen auch die Komplex-Ionen $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ und $[CrCl(H_2O)_5]^{2+}$. Die verschiedenen Komplexe entstehen durch Ligandenaustauschreaktionen.

b) *Benennen Sie die aufgeführten Komplex-Ionen nach der IUPAC-Nomenklatur und zeichnen Sie alle möglichen Isomere der drei Komplexe. Geben Sie bei Komplexen mit Isomeren zusätzlich die Art der zugrundeliegenden Isomerie an.*

Der Hexaaqua-Komplex des Chroms ($[Cr(H_2O)_6]^{3+}$) hat eine blau-violette Farbe. Wird nun versucht, einen vollständigen Ligandenaustausch mit Ammoniak durchzuführen, so wird zunächst ein grüner Niederschlag beobachtet, der nach Zugabe von wenig Ammoniak aus der Lösung ausfällt. Durch die Zugabe eines Überschusses an Ammoniak färbt sich die Lösung nach einiger Zeit violett.

c) *Welche Spezies ist für den grünen Niederschlag verantwortlich? Formulieren Sie für die Bildung des Niederschlages sowie dessen Auflösung je eine ausgeglichene Reaktionsgleichung und begründen Sie, weshalb die Auflösung des Niederschlages erst bei großem Ammoniak-Überschuss erfolgt.* Hinweis: Alle für diesen Versuch relevanten Chromspezies weisen eine oktaedrische Koordinationsumgebung auf.

d) *Geben Sie die Elektronenkonfigurationen von elementarem Chrom sowie von Chrom im Komplex-Ion $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ an.*

Ein charakteristischer Nachweis für Chrom wird durchgeführt, indem ein Gemisch aus Wasserstoffperoxid und Salpetersäure mit Diethylether überschichtet wird. Die Probelösung wird dann vorsichtig unter die Etherphase getropft. Bei Anwesenheit von Chrom bildet sich eine charakteristische Farbe in der Etherphase.

Eine genauere Analyse der Reaktion ergab, dass die beobachtete Farbe durch eine binäre Chrom-Sauerstoff-Verbindung **A** hervorgerufen wird, in der der Massenanteil an Chrom 39,4 % beträgt. 22,9 mg dieser Verbindung wurden isoliert und in 100 mL Diethylether gelöst. Die Lösung wurde in eine Küvette mit einer quadratischen Grundfläche (Kantenlänge: 1 cm) überführt, woraufhin mittels UV/Vis-Spektroskopie bei einer Wellenlänge von 580 nm eine Absorption von 0,868

bestimmt wurde. Bei dieser Wellenlänge weist Verbindung **A** ihr Absorptionsmaximum auf, das Lösungsmittel absorbiert bei dieser Wellenlänge nicht. Der Extinktionskoeffizient wurde als ε_{580} = 500 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ bestimmt.

*e) Berechnen Sie ausgehend von den experimentellen Ergebnissen die Verhältnisformel der Verbindung **A**. Geben Sie die Farbe der Verbindung **A** an und zeichnen Sie eine Lewis-Strukturformel von **A**. Geben Sie die Oxidationszahlen aller Atome von **A** an.*

*f) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Bildungsreaktion von **A**. Gehen Sie dabei vom Dichromat-Anion aus.*

Chrom kristallisiert in einer kubisch-innenzentrierten Zelle mit einer Kantenlänge von 2,89 Å.

g) Skizzieren Sie die Elementarzelle und zeichnen Sie die Positionen der Chrom-Atome ein.

h) Berechnen Sie mit den gegebenen Informationen die Dichte von Chrom. (M(Cr) = 51,99 $g \cdot mol^{-1}$).

Lösungen 1-03: Rund ums Chrom

a) Reaktionsgleichungen:

OZ Chrom: +III +VI

$$4\,FeCr_2O_4 + 8\,Na_2CO_3 + 7\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_2O_3 + 8\,Na_2CrO_4 + 8\,CO_2$$

OZ Chrom: +VI +VI

$$2\,Na_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2O$$

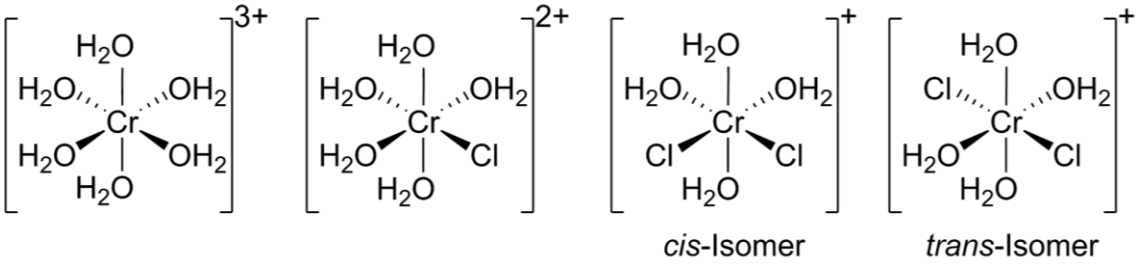
OZ Chrom: +VI +III

$$Na_2Cr_2O_7 + 2\,C \rightarrow Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO$$

OZ Chrom: +III 0

$$Cr_2O_3 + 2\,Al \rightarrow 2\,Cr + Al_2O_3$$

b) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$: Hexaaquachrom(III)
$[CrCl_2(H_2O)_4]^{+}$: Tetraaquadichloridochrom(III)
$[CrCl(H_2O)_5]^{2+}$: Pentaaquachloridochrom(III)
Für den Hexaaquakomplex und den Pentaaquakomplex liegt jeweils nur ein Isomer vor, für den Tetraaquakomplex dagegen 2 Isomere, bei denen es sich um Diastereomere (genauer: *cis-trans*-Isomerie) handelt.



c) Beim gebildeten Niederschlag handelt es sich um:
$[Cr(H_2O)_3(OH)_3]$ bzw. $Cr(OH)_3$
Die Hydroxid-Ionen der Ammoniak-Lösung führen zur Niederschlagsbildung:

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+}\,(aq) + 3\,OH^-\,(aq) \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_3(OH)_3]\,(s) + 3\,H_2O\,(l)$$

bzw. $$[Cr(H_2O)_6]^{3+}\,(aq) + 3\,OH^-\,(aq) \rightleftharpoons Cr(OH)_3\,(s) + 6\,H_2O\,(l)$$

Im Überschuss von Ammoniak löst sich der Niederschlag unter Bildung eines Amminkomplexes:

$$[Cr(H_2O)_3(OH)_3]\,(s) + 6\,NH_3\,(aq) \rightleftharpoons [Cr(NH_3)_6]^{3+}\,(aq) + 3\,H_2O\,(l) + 3\,OH^-\,(aq)$$

bzw. $$Cr(OH)_3\,(s) + 6\,NH_3\,(aq) \rightleftharpoons [Cr(NH_3)_6]^{3+}\,(aq) + 3\,OH^-\,(aq)$$

Bei der Auflösung des grünen Niederschlages handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion. Erst bei einem Überschuss an Ammoniak verschiebt sich das Gleichgewicht vollständig in Richtung Amminkomplex.

d) Elementares Chrom: [Ar] $3d^5\,4s^1$
Chrom(III)komplex: [Ar] $3d^3$

e) Für die Bestimmung der Summenformel wird zunächst mithilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes die Konzentration c der Verbindung A in der Lösung bestimmt.
$E = \varepsilon \cdot c \cdot d$ (Lambert-Beer'sches Gesetz)

$$c = \frac{E}{\varepsilon \cdot d} = \frac{0{,}868}{500\,\frac{L}{mol \cdot cm} \cdot 1\,cm} = 1{,}736 \cdot 10^{-3}\,\frac{mol}{L}$$

Mithilfe der Einwaage kann die Massenkonzentration β von **A** berechnet werden:

$$\beta = \frac{m}{V} = \frac{0{,}0229\ \mathrm{g}}{0{,}1\ \mathrm{L}} = 0{,}229\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{L}}$$

Zwischen Massenkonzentration und Konzentration besteht der Zusammenhang:

$$\beta = M \cdot c$$

Umstellen nach der molaren Masse führt zum Ergebnis:

$$M = \frac{\beta}{c} = \frac{0{,}229\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{L}}}{1{,}736 \cdot 10^{-3}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}} = 131{,}9\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$$

Im Aufgabentext sind auch die Massenanteile an Chrom und Sauerstoff gegeben. Wird nun von 131,9 g (d. h. 1 mol) der Verbindung **A** ausgegangen, so können die Stoffmengen an Chrom und Sauerstoff berechnet werden:

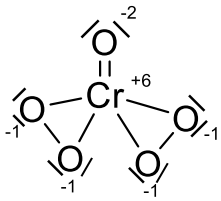
$$m(\mathrm{Cr}) = \omega \cdot m = 0{,}394 \cdot 131{,}9\ \mathrm{g} = 52{,}0\ \mathrm{g}$$

$$n(\mathrm{Cr}) = \frac{m(\mathrm{Cr})}{M(\mathrm{Cr})} = 52{,}0\ \mathrm{g}\ /\ (51{,}9961\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}) = 1{,}0\ \mathrm{mol}$$

$$m(\mathrm{O}) = (1 - \omega) \cdot m = (1 - 0{,}394) \cdot 131{,}9\ \mathrm{g} = 79{,}9\ \mathrm{g}$$

$$n(\mathrm{O}) = \frac{m(\mathrm{O})}{M(\mathrm{O})} = \frac{79{,}9\ \mathrm{g}}{15{,}991\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}} = 5{,}0\ \mathrm{mol}$$

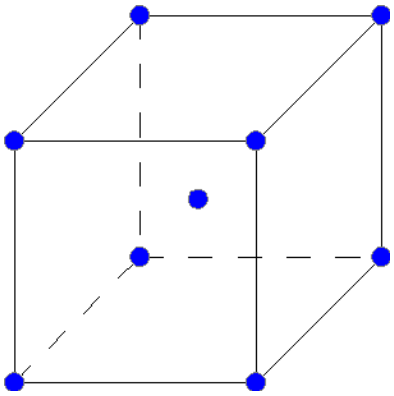
1 mol der Verbindung **A** enthält also 1 mol Chrom und 5 mol Sauerstoff. Die Summenformel der Verbindung lautet daher: CrO_5 (Anmerkung: Es handelt sich dabei um Chrom(VI)-pentaoxid, auch Chrom(VI)-peroxid oder Chromperoxid genannt.)



Farbe der Verbindung: blau

f) $Cr_2O_7^{2-} + 4\,H_2O_2 + 2\,H^+ \rightarrow 2\,CrO_5 + 5\,H_2O$

g) Die Elementarzelle ist nachfolgend abgebildet. Die Positionen der Chrom-Atome sind eingezeichnet.



h) Zunächst wird die Anzahl Z der Chrom-Atome in der Elementarzelle bestimmt: Es muss berücksichtigt werden, dass die Atome auf den Ecken der Elementarzelle nur anteilig in die Zelle gehören. An einer Ecke befinden sich immer acht benachbarte Elementarzellen, sodass die Atome auf den Ecken nur jeweils zu einem Achtel zu einer Elementarzelle beitragen. Das Atom im Inneren der Elementarzelle liegt vollständig darin. Da sich acht Chrom-Atome auf den Ecken und eins in der Mitte befinden, folgt für die Anzahl:

$$Z = 8 \cdot \tfrac{1}{8} + 1 \cdot 1 = 2$$

Für die Berechnung der Dichte wird zuerst die Gesamtmasse der Atome in einer Elementarzelle berechnet. Diese ergibt sich zu:

$$m = Z \cdot \frac{M}{N_A} = 2 \cdot \frac{M}{N_A} = \frac{2 \cdot 0{,}05199\ \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}{6{,}0223 \cdot 10^{23}\ \text{mol}} = 1{,}727 \cdot 10^{-25}\ \text{kg}$$

Für die Berechnung der Dichte wird außerdem noch das Volumen der Elementarzelle benötigt. Da es sich um eine kubische Elementarzelle handelt, ist es gegeben durch V = a^3, wobei a die Kantenlänge bezeichnet. Für das Volumen folgt somit:

$$V = a^3 = (2{,}89 \cdot 10^{-10}\ m)^3 = 2{,}41 \cdot 10^{-29}\ m^3$$

Die Dichte ergibt sich dann als Quotient aus Masse und Volumen.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1{,}727 \cdot 10^{-25}\ \text{kg}}{2{,}41 \cdot 10^{-29}\ \text{m}^3} = 7166\ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 7{,}17\ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

Aufgabe 1-04: Atmosphärenchemie (42 Punkte)

Tabelle 3: Luftdruck in Abhängigkeit zur Höhe

Höhe in m	Luftdruck in hPa
0	1013,25
100	1000,3
200	987,6
300	975
400	962,5
500	950,3
600	938,1
700	926,2
800	914,4
900	902,7
1000	891,2
1500	835,8
2000	783,8
2500	735,1
3000	689,4
3500	646,5
4000	606,3
5000	533,3
6000	469
7000	412,5
8000	362,8
10000	280,7
13000	191
20000	77,8
35900	10,1
50000	1,65

Für die Entwicklung von Leben auf der Erde spielte die Zusammensetzung der Atmosphäre eine entscheidende Rolle. Anfangs lagen überwiegend Wasserstoff, Helium, Methan, Ammoniak und Edelgase in der Atmosphäre vor. Im Laufe der Zeit entwichen die leichteren Gase ins Weltall und es reicherten sich durch Ausgasung des Erdkerns und der Erdkruste Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff an. Durch ein fortschreitendes Erkalten der Erdoberfläche sammelte sich flüssiges Wasser an der Erdoberfläche und die anderen Gasbestandteile blieben in der Atmosphäre. Erste Mikroorganismen führten zur Bildung von Stickstoff. Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasser-stoff lösten sich in den Ozeanen und bildeten Sedimente. Die verbliebene Atmosphäre bestand überwiegend aus Stickstoff. Langsam entwickelten sich mehr Mikroorganismen, später auch Algen, die in der Lage waren Photosynthese zu betreiben. Daraus entwickelte sich die Atmosphäre in der Form, wie wir sie heute kennen.

a) Aus welchen Stoffen und mit welchen prozentualen Volumen-Anteilen (ohne Wasser) setzt sich die erdnahe Atmosphäre heute zusammen?

b) Erläutern Sie, wie der Bestandteil, der den zweitgrößten Volumenanteil aufweist, mit Hilfe von Eisenwolle quantitativ bestimmt werden kann!

c) Nennen Sie zwei Schichten, aus denen die heutige Atmosphäre aufgebaut ist.

d) Bestimmen Sie mit Hilfe der Tabelle 3 durch Interpolation den Luftdruck in einer Höhe von 8848 m (Gipfel des Mount Everest) und 2962 m (Gipfel der Zugspitze).

e) Wann gilt ein Gas als ideal?

Ein Teil des auf der Erde ankommenden Sonnenlichtes lässt sich dem UV-Bereich zuordnen. Auf dem Weg durch die Atmosphäre wird es je nach Schicht unterschiedlich stark absorbiert. Ohne die Absorption in der Ozon-Schicht wäre die UV-Strahlung so stark, dass menschliches Leben nicht möglich wäre, da das UV-Licht die DNA irreversibel schädigt. Diese starke Absorption erfolgt hauptsächlich in der Ozon-Schicht.

Ozon ist ein Gas mit sehr ambivalenten Eigenschaften. Während die Ozon-Schicht unverzichtbar ist, führt es in der Atemluft zu Atemwegsreizungen. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass in Bodennähe nur folgende Reaktionen zu beobachten sind:

$$NO_2 \xrightarrow[k_1]{\text{UV-Strahlung}} NO + O$$

$$O_2 + O \underset{\text{UV-Strahlung}\ k_3}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} O_3$$

$$O_3 + NO \xrightarrow{k_4} O_2 + NO_2$$

f) Erläutern Sie mit Hilfe eines schematisch skizzierten Reaktionskreislaufs, weshalb O_3, NO und NO_2 im Gleichgewicht vorliegen. Berücksichtigen Sie hierbei auch die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten.

g) Begründen Sie, welche der beiden UV-Strahlungen nicht unbedingt notwendig ist, um ein Gleichgewicht zu erhalten.

Im Folgenden sind die Differentialgleichungen für diese Gleichgewichtsreaktionen gegeben.

$$\frac{dc_{NO_2}}{dt} = -k_1^{h\nu} c_{NO_2} + k_4 c_{O_3} c_{NO}$$

$$\frac{dc_{NO}}{dt} = +k_1^{h\nu} c_{NO_2} - k_4 c_{O_3} c_{NO}$$

$$\frac{dc_{O_3}}{dt} = +k_2 c_{O_2} c_O - k_3^{h\nu} c_{O_3} - k_4 c_{O_3} c_{NO}$$

$$\frac{dc_{O_2}}{dt} = -k_2 c_{O_2} c_O + k_3^{h\nu} c_{O_3} + k_4 c_{O_3} c_{NO}$$

$$\frac{dc_O}{dt} = +k_1^{h\nu} c_{NO_2} - k_2 c_{O_2} c_O + k_3^{h\nu} c_{O_3}$$

h) Formulieren Sie aus den vorliegenden Reaktionsgeschwindigkeiten einen Ausdruck für die Konzentration O3, NO und NO2 im Gleichgewicht und nennen Sie zwei Quellen und eine Senke für NO2. Wählen Sie dann (anhand der von Ihnen berechneten Ausdrücke) aus folgenden Aussagen die korrekten aus.

a. Mit steigender c_{NO} nimmt c_{O_3} ab.
b. Mit sinkendem Eintrag von NO_2 nimmt c_{O_3} zu.
c. Erreicht mehr UV-Licht zur Dissoziation von NO_2 die Erdoberfläche, steigt c_{O_3}
d. c_{NO} ist unabhängig von c_{O_3}
e. Die Alarmschwellenkonzentration von O_3 ist ungefähr um den Faktor 10^7 kleiner als c_{O_2}.

Die Wolkenentstehung wird meist durch Aerosole in der Luft ausgelöst.

i) Erläutern Sie, was ein Aerosol ist und wie Regen entsteht! Erläutern Sie, warum der Himmel tagsüber blau ist und warum im Sonnenuntergang die Wolken orange/rot aussehen!

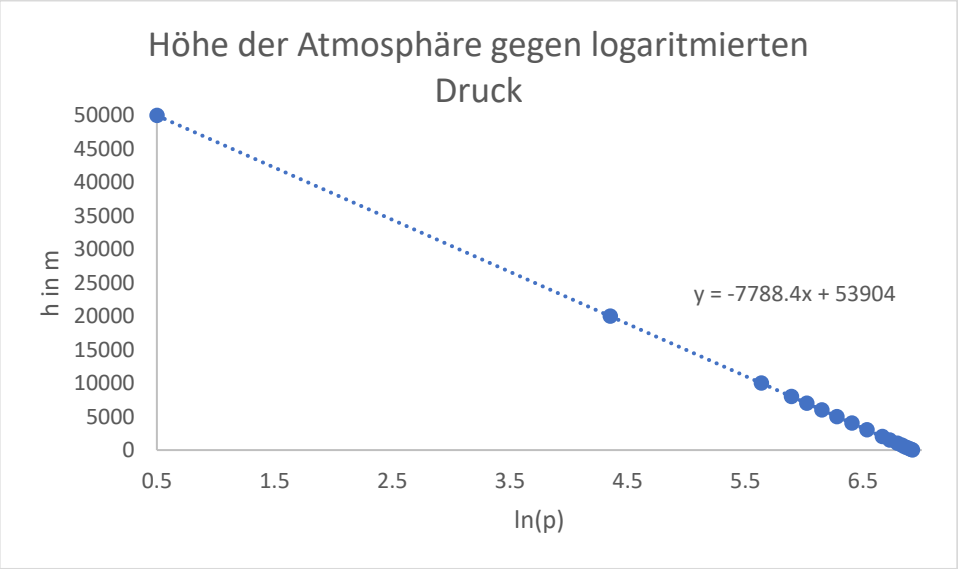
Lösungen 1-04: Atmosphärenchemie

a) Stickstoff 78,08%, Sauerstoff 20,95%, Argon 0,93%, Wasserdampf ist nicht gefordert, da wechselnde Konzentrationen vorliegen.

b) $2\ \mathrm{Fe\ (s)} + \mathrm{O_2\ (g)} \xrightarrow{\Delta T} 2\ \mathrm{FeO\ (s)}$
Dabei wird eine Abnahme des Volumens beobachtet. Wird ein bekanntes Volumen verwendet, kann aus der Differenz des Ursprungsvolumens und des Endvolumens die Abnahme von Sauerstoff im Gasgemisch quantifiziert werden. Ein genau definiertes Volumen wird beispielsweise durch die Verwendung von Kolben erreicht, wobei das Gasgemisch aus einem Kolben durch ein dünnes Quarzrohr gedrückt wird. Im Quarzrohr befindet sich die Eisenwolle und es wird erhitzt.

c) Troposphäre, Stratosphäre, Mesosphäre, Thermosphäre, Ionosphäre.

d) Der Luftdruck soll logarithmiert werden. Hierbei gibt es verschiedene Möglichkeiten. Egal, ob dekadisch oder natürlich, es sollte sich eine Gerade ergeben.



Aus dieser kann über die Geradengleichung der Druck berechnet werden über

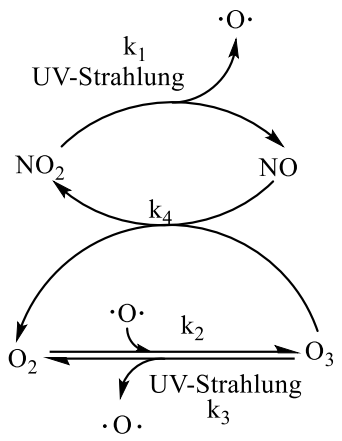
$$y = h = mx + b$$

$$p_{\mathrm{Everest}} = \mathrm{e}^{\frac{h-b}{m}} = \mathrm{e}^{\frac{8848\ \mathrm{m} - 53904\ \mathrm{m}}{-7788{,}4\ \frac{\mathrm{m}}{\ln \mathrm{hPa}}}} = 325\ \mathrm{hPa}$$

$$p_{\mathrm{Zugspitze}} = 693\ \mathrm{hPa}$$

e) Moleküle als Massepunkte
Keine Kräfte untereinander
Geradlinige und konstante Bewegungen der Moleküle bis zum Stoß

f)



g) Ohne UV-Einstrahlung finden weder die Zersetzung von Ozon, noch die Dissoziation von NO_2 zu NO statt. Da es außer der lichtinduzierten Dissoziation von NO_2 im betrachteten Modell keinen Pfad für einen Abbau von NO_2 gibt, würde sich in diesem Fall kein Gleichgewicht einstellen, sondern es reichert sich NO_2 an. Für die Einstellung eines Gleichgewichtes ist deshalb eine Photodissoziation essentiell.

Ozon kann sowohl mittels Photodissoziation, als auch durch Reaktion mit NO verbraucht werden. Deshalb ist hier auch ohne photochemische Zersetzung die Einstellung eines Gleichgewichtes zu erwarten.

h) Im stationären Gleichgewicht gibt es keine Änderungen der Konzentrationen:

$$\frac{dc_{NO_2}}{dt} = \frac{dc_{NO}}{dt} = \frac{dc_{O_3}}{dt} = \frac{dc_{O_2}}{dt} = \frac{dc_O}{dt} = 0$$

$$c_{O_3} = \frac{k_1^{h\nu} \cdot c_{NO_2}}{k_4 \cdot c_{NO}} = \frac{k_2 c_{O_2} c_O}{k_3^{h\nu} + k_4 \cdot c_{NO}} = \frac{k_2 c_{O_2} c_O - k_1^{h\nu} \cdot c_{NO_2}}{k_3^{h\nu}}$$

$$c_{NO} = \frac{k_1^{h\nu} \cdot c_{NO_2}}{k_4 \cdot c_{O_3}} = \frac{k_3^{h\nu}}{k_4} - \frac{k_2 c_{O_2} c_O}{k_4 \cdot c_{O_3}}$$

$$c_{NO_2} = \frac{k_4 \cdot c_{NO} \cdot c_{O_3}}{k_1^{h\nu}} = \frac{k_2 c_{O_2} c_O - k_3^{h\nu} c_{O_3}}{k_1^{h\nu}}$$

1., 3., 5.
Quellen: Verbrennungsprozesse (Motoren, Industrieanlagen, Öfen, …)
Lichtbögen (Blitze, Schweißen, …)

Senken: Saurer Regen.

i) Aerosole sind zweiphasige Gemische aus fein verteilten, schwebenden Feststoffen oder Flüssigkeiten mit einem gasförmigen (Haupt-)bestandteil.
An den Kondensationskeimen (Aerosol) lagert sich durch eine hohe Luftfeuchtigkeit weiteres Wasser an, bis die einzelnen Tropfen eine Größe erreichen, in der die Tropfen nicht mehr schweben. Sie fallen dann abhängig von der Temperatur als Regen oder Schnee auf die Erde.

j) Das Sonnenlicht wird an den Teilchen in der Atmosphäre (Luftmoleküle, Aerosole, Tröpfchen) gestreut. Die Streuung ist abhängig von der Teilchengröße und der Wellenlänge. Durch die Streuung an Molekülen wird der kurzwellige Bereich des Spektrums stärker gestreut, während an großen Teilchen der langwellige Bereich gestreut wird. Zusätzlich sorgt abends der längere Weg des Lichtes durch die Atmosphäre für eine höhere Extinktion des kurzwelligen Lichtes. Wir sehen deshalb ein Abendrot.

Internationale ChemieOlympiade

IChO

Klausur zur 2. Runde des Auswahlverfahrens zur 52. IChO 2020 in Istanbul (Türkei)

Name, Vorname:_____

Bundesland:_____

Beginnen Sie erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

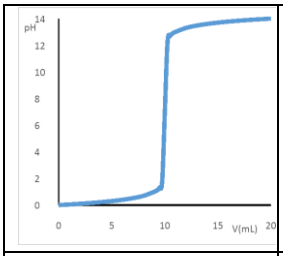
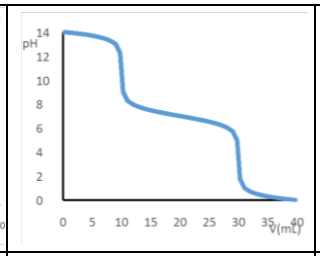
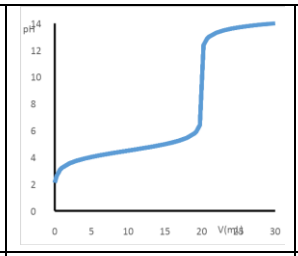
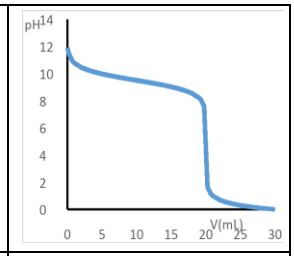
Zeit	3 Zeitstunden
Name	schreiben Sie ihn auf dieses Deckblatt und auf jede Seite der Klausur
Bundesland	schreiben Sie Ihr Bundesland auf dieses Deckblatt und auf jede Seite der Klausur
Atommassen	benutzen Sie nur das vorgegebene Periodensystem
Konstanten	benutzen Sie nur die Werte aus der Formelsammlung
Berechnungen	schreiben Sie diese in die zugehörigen Kästen, ohne Rechnungen gibt es keine Punkte
Ergebnisse	schreiben Sie nur in die zugehörigen Kästen in der Klausur, nichts anderes wird korrigiert
Ersatzantwortbögen	nutzen Sie ein leeres Blatt und schreiben Sie Namen, Vornamen, Bundesland und Aufgabennummer darauf
Schmierpapier	benutzen Sie die freien Rückseiten, das dort Geschriebene wird nicht bewertet

Viel Erfolg!

Aufgabe 2-01 Multiple Choice 10 Punkte

Jeweils eine Antwort ist richtig. Kreuzen Sie diese an!

a) *Welcher Kurvenverlauf zeigt die Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base?*

			
☐	☐	☐	☐

b) *Welche Oxidationsstufe hat Vanadium in Pb5[(VO4)3Cl]?*

– I	I	III	0	V
☐	☐	☐	☐	☐

c) *Welcher Prozess liegt dem Rosten von Stahl zugrunde?*

Abrieb	Passivierung	Redoxreaktion	Säure-Base-Reaktion	Schmutzablagerung
☐	☐	☐	☐	☐

d) *Welche Elektronenkonfiguration weist Mn(0) auf?*

$[Ar]3d^5 4s^2$	$[Ar]4s^1 3d^6$	$[Ar]3d^5$	$[Ne]3d^5 4s^2$	$[Ar]4s^2 4d^5$
☐	☐	☐	☐	☐

e) *Welche der folgenden Verbindungen hat in wässriger Lösung die höchste Leitfähigkeit?*

$Ba(CO_3)_2$	KBr	AgCl	H_2SO_4	LiOH
☐	☐	☐	☐	☐

f) *Welches der folgenden Salze zeigt eine grüne Flammenfärbung?*

$BaCl_2$	Na_2HPO_4	SrI_2	$MgSO_4$	KCl
☐	☐	☐	☐	☐

g) *Wenn die Lösungsenthalpie von Stoff A negativ ist und A in ein Lösungsmittel gegeben wird, …*

kühlt sich die Lösung ab.	löst sich der Stoff sehr gut.	erwärmt sich die Lösung.	löst sich **A** nicht.	ist das Löslichkeits-produkt überschritten.
☐	☐	☐	☐	☐

h) *Welchem Mechanismus folgt die Dehydratisierung von 2-Hydroxybernsteinsäure im Sauren?*

Elektrophile aromatische Substitution	Radikalische Substitution	Nucleophile Substitution	Elektrophile Addition	Eliminierung
☐	☐	☐	☐	☐

i) *Proteine sind immer…*

Saccharide.	Ester.	Alkohole.	Amide.	Ether.
☐	☐	☐	☐	☐

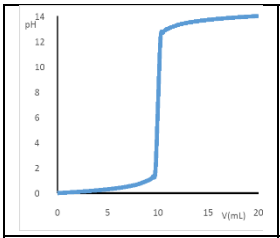
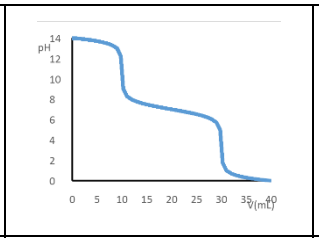
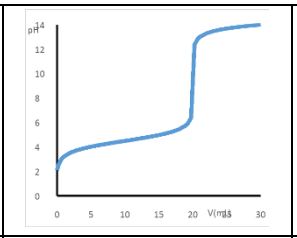
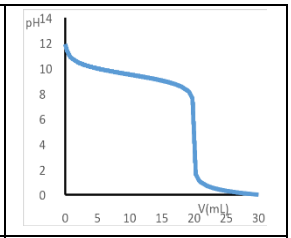
j) *Wie viele Verbindungen mit der Summenformel C6H14 gibt es?*

2	3	4	5	6
☐	☐	☐	☐	☐

Aufgabe 2-01 Multiple Choice 10 Punkte

Jeweils eine Antwort ist richtig. Kreuzen Sie diese an!

a) *Welcher Kurvenverlauf zeigt die Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base?*

			
☐	☐	X	☐

b) *Welche Oxidationsstufe hat Vanadium in $Pb_5[(VO_4)_3Cl]$?*

-I	I	III	0	V
☐	☐	☐	☐	X

c) *Welcher Prozess liegt dem Rosten von Stahl zugrunde?*

Abrieb	Passivierung	Redoxreaktion	Säure-Base-Reaktion	Schmutzablagerung
☐	☐	X	☐	☐

d) *Welche Elektronenkonfiguration weist Mn(0) auf?*

$[Ar]3d^54s^2$	$[Ar]4s^13d^6$	$[Ar]3d^5$	$[Ne]3d^54s^2$	$[Ar]4s^24d^5$
X	☐	☐	☐	☐

e) *Welche der folgenden Verbindungen hat in wässriger Lösung die höchste Leitfähigkeit?*

$Ba(CO_3)_2$	KBr	AgCl	H_2SO_4	LiOH
☐	☐	☐	X	☐

f) *Welches der folgenden Salze zeigt eine grüne Flammenfärbung?*

$BaCl_2$	Na_2HPO_4	SrI_2	$MgSO_4$	KCl
X	☐	☐	☐	☐

g) *Wenn die Lösungsenthalpie von Stoff **A** negativ ist und **A** in ein Lösungsmittel gegeben wird, …*

kühlt sich die Lösung ab.	löst sich der Stoff sehr gut.	erwärmt sich die Lösung.	löst sich **A** nicht.	ist das Löslichkeits-produkt überschritten.
☐	☐	X	☐	☐

h) *Welchem Mechanismus folgt die Dehydratisierung von 2-Hydroxybernsteinsäure im Sauren?*

Elektrophile aromatische Substitution	Radikalische Substitution	Nucleophile Substitution	Elektrophile Addition	Eliminierung
☐	☐	☐	☐	X

i) *Proteine sind immer…*

Saccharide.	Ester.	Alkohole.	Amide.	Ether.
☐	☐	☐	X	☐

j) *Wie viele Verbindungen mit der Summenformel C_6H_{14} gibt es?*

2	3	4	5	6
☐	☐	☐	X	☐

Aufgabe 2-02 Zahnschmerzen und Leuchterscheinungen 26 Punkte

Die Entdeckung von Phosphor ist auf Experimente des Hamburgers Hennig Brand zurückzuführen. Brand war auf der Suche nach Gold und sammelte dafür in den Latrinen von Hamburgs Kasernen etwa 6000 L Urin und „arbeitete" diesen auf, indem er ihn eindampfte und den Rückstand glühte. Er erhielt zwar kein Gold, aber dafür einen Stoff mit einem unerklärlichen Leuchten, das ihn und seine Zeitgenossen faszinierte. Aus diesem Grund wurde der neuartigen Substanz der mythische Name „Phosphorus Mirabilis" gegeben und das von Brand zufällig entdeckte Element Phosphor genannt.

a) *Zeichnen Sie die Struktur von weißem Phosphor (P_4) unter Berücksichtigung aller freien Elektronenpaare. Geben Sie die Molekülgestalt an. Berechnen Sie die absolute Molekülmasse von weißem Phosphor und geben Sie diese in Gramm (g) sowie atomaren Masseneinheiten (u) an.*

Die Mitscherlich-Probe ist ein schon früh bekannter qualitativer Nachweis für Phosphor. Dieser beruht auf der Chemilumineszenz, die bei der Reaktion von Phosphor und Sauerstoff als bläuliches Leuchten beobachtet werden kann.

Es gibt im Wesentlichen zwei Arten von Lumineszenz, wobei beide auf der Anregung von Elektronen in höhere Energiezustände und eine nachfolgende Emission von Licht beruhen. Bei der ersten Art wird nur so lange Licht emittiert, wie auch die Anregung von Elektronen erfolgt. Bei der zweiten Art kann die lumineszierende Substanz auch noch Minuten bis Stunden nach Beendigung der Anregung nachleuchten.

b) Benennen Sie die beiden Arten der Lumineszenz und skizzieren Sie die hieran beteiligten elektronischen Übergänge in einem Energiediagramm.

c) Erläutern Sie, warum bei der einen Art ein derart langes Nachleuchten möglich ist.

Phosphor kommt in mehreren Modifikationen vor, die sehr unterschiedliche Reaktivitäten zeigen. Fein verteilter weißer Phosphor entzündet sich spontan an Luft, roter Phosphor wird hingegen für die Reibeflächen von Sicherheitszündhölzern verwendet.

d) Erläutern Sie, warum weißer Phosphor eine derartig hohe Reaktivität zeigt.

Phosphor findet sich in der Natur ausschließlich in gebundener Form. Minerale der sogenannten Apatitgruppe stellen eine wesentliche Ressource des bergbaulich gewonnenen Phosphors dar. Jährlich werden etwa 200 Millionen Tonnen phosphorhaltiger Mineralien abgebaut und aufbereitet.

e) Nennen Sie diejenige Anwendung, für die der Hauptteil der abgebauten Phosphormineralien verwendet wird.

Apatite kommen nicht nur in Lagerstätten, sondern auch in unserem Körper vor. Ein bestimmter Apatit, der **X**-Apatit, ist der Hauptbestandteil von Zähnen und Knochen. **X**-Apatit besteht zu 39,90 % aus Calcium, zu 56,72 % aus Phosphat und zu 3,39 % aus dem zweiatomigen Ion **X**, wobei das Verhältnis von Phosphat zu **X** 3:1 entspricht.

*f) Bestimmen Sie die Summenformel, den Namen und die Ladung des Ions **X**. Geben Sie die Summenformel von **X**-Apatit an.*

Die Gefahr von Cola, Limonaden und Fruchtsäften für unsere Zahngesundheit beruht nicht nur auf den enthaltenen Zuckern, sondern auch auf den enthaltenen (Frucht-)Säuren. Diese greifen den Zahnschmelz (**X**-Apatit) an und zersetzen ihn in einer Säure-Base-Reaktion.

g) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Zersetzung von Zahnschmelz durch Säuren.

Eine mögliche Vorbeugung dieser Zersetzung kann durch die Verwendung von Zahnpasta erfolgen, die Fluorid-Ionen (F^-) enthält. Fluorid-Ionen ersetzen in einer Ionenaustauschreaktion eine Komponente des Zahnschmelzes, in dem dieser zu **Y**-Apatit reagiert. **Y**-Apatit ist resistenter gegen die Zersetzung durch Säuren als Zahnschmelz.

*h) Formulieren Sie die Summenformel von **Y**-Apatit.*

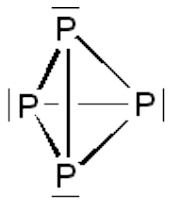
Apatite lassen sich formal, wie viele andere anorganische Verbindungen, auf die Kombination mehrerer Verbindungen zurückführen. Ein Beispiel ist Eisen(II,III)-oxid Fe_3O_4, das sich formell korrekt als $FeO \cdot Fe_2O_3$ formulieren lässt.

i) Formulieren Sie die Summenformeln der entsprechenden Kombinationen für 1. X-Apatit und 2. Y-Apatit.

Aufgabe 2-02 Zahnschmerzen und Leuchterscheinungen 26 Punkte

Die Entdeckung von Phosphor ist auf Experimente des Hamburgers Hennig Brand zurückzuführen. Brand war auf der Suche nach Gold und sammelte dafür in den Latrinen von Hamburgs Kasernen etwa 6000 L Urin und „arbeitete" diesen auf, indem er ihn eindampfte und den Rückstand glühte. Er erhielt zwar kein Gold, aber dafür einen Stoff mit einem unerklärlichen Leuchten, das ihn und seine Zeitgenossen faszinierte. Aus diesem Grund wurde der neuartigen Substanz der mythische Name „Phosphorus Mirabilis" gegeben und das von Brand zufällig entdeckte Element Phosphor genannt.

a) *Zeichnen Sie die Struktur von weißem Phosphor (P_4) unter Berücksichtigung aller freien Elektronenpaare. Geben Sie die Molekülgestalt an. Berechnen Sie die absolute Molekülmasse von weißem Phosphor und geben Sie diese in Gramm (g) sowie atomaren Masseneinheiten (u) an.*



Weißer Phosphor: P_4, Tetraeder

Berechnung der absoluten Molekülmasse:

$$m_M = \frac{M}{N_A}$$

$$M_P = 30{,}97\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$$

$$m_M = \frac{4 \cdot 30{,}97\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}}{6{,}022 \cdot 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}} = 2{,}057 \cdot 10^{-22}\ \mathrm{g}$$

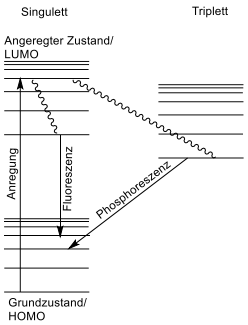
$$m_M = 4 \cdot 30{,}97\ \mathrm{u} = 123{,}9\ \mathrm{u}$$

Die Mitscherlich-Probe ist ein schon früh bekannter qualitativer Nachweis für Phosphor. Dieser beruht auf der Chemilumineszenz, die bei der Reaktion von Phosphor und Sauerstoff als bläuliches Leuchten beobachtet werden kann.

Es gibt im Wesentlichen zwei Arten von Lumineszenz, wobei beide auf der Anregung von Elektronen in höhere Energiezustände und eine nachfolgende Emission von Licht beruhen. Bei der ersten Art wird nur so lange Licht emittiert, wie auch die Anregung von Elektronen erfolgt. Bei der zweiten Art kann die lumineszierende Substanz auch noch Minuten bis Stunden nach Beendigung der Anregung nachleuchten.

b) Benennen Sie die beiden Arten der Lumineszenz und skizzieren Sie die hieran beteiligten elektronischen Übergänge in einem Energiediagramm.

Die beiden Arten der Lumineszenz heißen Fluoreszenz und Phosphoreszenz.



c) Erläutern Sie, warum bei der einen Art ein derart langes Nachleuchten möglich ist.

Bei der Phosphoreszenz ist ein Nachleuchten aufgrund von eigentlich „verbotenen" – und dadurch unwahrscheinlichen – Singulett-Triplett-Spinübergängen möglich. Phosphoreszenz kann aufgrund der geringen Wahrscheinlichkeit der Emission eines Photons sehr lange anhalten, wenn das Molekül keine andere Möglichkeit hat, die gespeicherte Energie wieder abzugeben.

Phosphor kommt in mehreren Modifikationen vor die sehr unterschiedliche Reaktivitäten zeigen. Fein verteilter weißer Phosphor entzündet sich spontan an Luft, roter Phosphor wird hingegen für die Reibeflächen von Sicherheitszündhölzern verwendet.

d) Erläutern Sie, warum weißer Phosphor eine derartig hohe Reaktivität zeigt.

Die P-P-Bindungen in weißem Phosphor weisen eine sehr hohe Ringspannung auf (Bindungswinkel: 60°). Dadurch ist das Molekül sehr instabil und reaktiv.

Phosphor findet sich in der Natur ausschließlich in gebundener Form. Minerale der sogenannten Apatitgruppe stellen eine wesentliche Ressource des bergbaulich gewonnenen Phosphors dar. Jährlich werden etwa 200 Millionen Tonnen phosphorhaltiger Mineralien abgebaut und aufbereitet.

e) Nennen Sie diejenige Anwendung, für die der Hauptteil der abgebauten Phosphormineralien verwendet wird.

Der Hauptteil der abgebauten Phosphormineralien wird als Düngemittel verwendet.

Apatite kommen nicht nur in Lagerstätten, sondern auch in unserem Körper vor. Ein bestimmter Apatit, der **X**-Apatit, ist der Hauptbestandteil von Zähnen und Knochen. **X**-Apatit besteht zu 39,90 % aus Calcium, zu 56,72 % aus Phosphat und zu 3,39 % aus dem zweiatomigen Ion **X**, wobei das Verhältnis von Phosphat zu **X** 3:1 entspricht.

*f) Bestimmen Sie die Summenformel, den Namen und die Ladung des Ions **X**. Geben Sie die Summenformel von **X**-Apatit an.*

Die molaren Massen der Bestandteile sind:

M_{Ca} = 40,08 g/mol

M_{PO_4} = 30,97 g/mol + 4 · 16,00 g/mol = 94,97 g/mol

Die Stoffmengenverhältnisse an **X**-Apatit ergeben sich durch die Division der Massenprozente. Durch die molaren Massen. Bezogen auf eine Probe von $m = 100$ g gilt folglich:

$\frac{39{,}90\ \mathrm{g}}{40{,}08\mathrm{g/mol}} = 0{,}9955\ \mathrm{mol} \approx 1\ \mathrm{mol}$ $\frac{56{,}72\ \mathrm{g}}{94{,}97\mathrm{g/mol}} = 0{,}5972\ \mathrm{mol} \approx 0{,}6\ \mathrm{mol}$

Die Anteile von Calcium zu Phosphat verhalten sich wie 5 : 3 (5 · 1 zu 5 · 0,6). Folglich verhalten sich die drei Bestandteile Calcium, Phosphat und **X** (5 · 0,2) wie 5 : 3 : 1. Die molare Masse von **X** lässt sich also über $\frac{3{,}39\ \mathrm{g}}{M_X} = 0{,}2\ \mathrm{mol}$
berechnen. Es ergibt sich: M_X = 16,95 g/mol ≈ 17 g/mol. Außerdem ergibt sich die Ladung des Ions X zu –1, da Calcium die Ladung +2 und Phosphat die Ladung –3 trägt und die Verbindung insgesamt neutral sein muss: 5·(+2) + 3·(–3) + x = 0 → x = –1

Ein Abgleich mit dem PSE ergibt, dass lediglich OH^- die genannten Bedingungen erfüllt.

Bei dem Ion **X** handelt es sich folglich um ein Hydroxid-Anion OH^-.

Die Verhältnisformel des Hydroxylapatit lautet $Ca_5(PO_4)_3OH$.

Die Gefahr von Cola, Limonaden und Fruchtsäften für unsere Zahngesundheit beruht nicht nur auf den enthaltenen Zuckern, sondern auch auf den enthaltenen (Frucht-)Säuren. Diese greifen den Zahnschmelz (**X**-Apatit) an und zersetzen ihn in einer Säure-Base-Reaktion.

g) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Zersetzung von Zahnschmelz durch Säuren.

$Ca_5(PO_4)_3OH + 7\ H_3O^+ \rightarrow 5\ Ca^{2+} + 3\ H_2PO_4^- + 8\ H_2O$

Andere Protonierungsstufen des Phosphats sind ebenfalls korrekt.

Eine mögliche Vorbeugung dieser Zersetzung kann durch die Verwendung von Zahnpasta erfolgen, die Fluorid-Ionen (F^-) enthält. Fluorid-Ionen ersetzen in einer Ionenaustauschreaktion eine Komponente des Zahnschmelzes, in dem dieser zu **Y**-Apatit reagiert. **Y**-Apatit ist resistenter gegen die Zersetzung durch Säuren als Zahnschmelz.

*h) Formulieren Sie die Summenformel von **Y**-Apatit.*

Die Verhältnisformel von Fluorapatit lautet $Ca_5(PO_4)_3F$.

Apatite lassen sich formal, wie viele andere anorganische Verbindungen, auf die Kombination mehrerer Verbindungen zurückführen. Ein Beispiel ist Eisen(II,III)-oxid Fe_3O_4, das sich formell korrekt als $FeO \cdot Fe_2O_3$ formulieren lässt.

i) Formulieren Sie die Summenformeln der entsprechenden Kombinationen für 1. X-Apatit und 2. Y-Apatit.

Hydroxylapatit lässt sich auch als $Ca(OH)_2 \cdot 3\ Ca_3(PO_4)_2$ schreiben.

Fluorapatit lässt sich auch als $CaF_2 \cdot 3\ Ca_3(PO_4)_2$ schreiben.

Aufgabe 2-03 Die Pnictogene rauf und runter 29 Punkte

Die Elemente der Stickstoffgruppe werden auch als Pnictogene bezeichnet. Das Pnictogen **X** wird im Röstreduktionsverfahren aus dem Sulfid $\mathbf{X}_2S_3$ hergestellt: Zunächst wird das Sulfid geröstet („im Sauerstoff-/Luftstrom verbrannt"). Dabei entsteht Verbindung **A**, die **X** in zwei Oxidationsstufen („gemischter Valenz") enthält. Wird mit einem Unterschuss an Sauerstoff gearbeitet, bildet sich **B**, das **X** in nur einer Oxidationsstufe enthält. Durch Reduktion von **A** oder **B** mit Kohlenstoff wird **X** erhalten. Verbindung **B** reagiert sowohl mit konz. Salzsäure als auch mit konz. Kaliumhydroxidlösung. Durch Reaktion mit Salzsäure bildet sich das Salz **C**, dessen Chlorgehalt 20,5 Massen-% beträgt, und durch Reaktion mit Kaliumhydroxidlösung entsteht die Komplexverbindung **D** (Kaliumgehalt: 17,1 Massen-%). Der Gehalt an **X** in **B** beträgt 83,5 Massen-%.

a) *Um welches Pnictogen **X** handelt es sich? Geben Sie auch die Formeln der Verbindungen **A** bis **D** an.*

b) *Benennen Sie die Eigenschaft, die erklärt, dass **B** sowohl mit 1. Salzsäure als auch 2. Kaliumhydroxidlösung reagiert und formulieren Sie diese beiden Reaktionsgleichungen.*

Fluoride der Pnictogene, insbesondere von Antimon, finden verbreitet Anwendung als Fluorierungsmittel und zur Herstellung von Supersäuren.

c) Erklären Sie den Begriff Supersäure.

Eine bekannte Supersäure lässt sich aus Antimonpentafluorid und Flusssäure herstellen.

d) Formulieren Sie die Bildungsgleichung dieser Supersäure.

Antimonfluoride besitzen einen hohen kovalenten Bindungsanteil.

e) Entscheiden Sie, welche Geometrien SbF_3 und SbF_5 gemäß VSEPR-Modell aufweisen. Begründen Sie außerdem für beide Substanzen, ob sie Lewis-Basen oder Lewis-Säuren sind.

SbF_3 ist ein weißgrauer Feststoff, der bei etwa 290 °C schmilzt. Die Schmelze zeigt überraschenderweise eine elektrische Leitfähigkeit.

f) Begründen Sie diese Beobachtung mithilfe einer Säure-Base-Reaktion nach Lewis.

Die relative Stabilität der Pnictate(V) gegenüber den Pnictaten(III) nimmt, wie in anderen Hauptgruppen auch, von oben nach unten ab. Daher ist $NaBiO_3$ ein sehr starkes Oxidationsmittel. Diese Eigenschaft kann man sich für die quantitative Bestimmung von Mn(II)-Ionen zunutze machen: Die Reinheit Ihres käuflich erworbenen Mangan(II)-sulfats ($MnSO_4$) soll überprüft werden. Dafür werden 1,0000 g der Probe eingewogen und in 100,0 mL demineralisiertem Wasser gelöst. 10 mL dieser Lösung werden anschließend mit einem Überschuss von $NaBiO_3$ in heißer Schwefelsäure behandelt. Nicht abreagiertes $NaBiO_3$ wird abfiltriert. Das Filtrat ist durch MnO_4^--Ionen tief violett gefärbt und wird unter CO_2-Freisetzung mit Natriumoxalat-Maßlösung ($c(Na_2C_2O_4)$ = 0,2 mol/L) bis zur Farblosigkeit der Lösung titriert. Der Verbrauch beträgt 7,85 mL.

g) Formulieren Sie die beiden der indirekten Bestimmung zugrundeliegenden Reaktionsgleichungen. Nehmen Sie dabei an, dass keine polynuklearen Bismutspezies (Bismutyl-Kationen) gebildet werden.

h) Bestimmen Sie, welche Reinheit Ihr Mangansulfat $MnSO_4$ aufweist. Nehmen Sie dazu an, dass keine der Verunreinigungen die Analyse verfälscht.

Aufgabe 2-03 Die Pnictogene rauf und runter 29 Punkte

Die Elemente der Stickstoffgruppe werden auch als Pnictogene bezeichnet. Das Pnictogen **X** wird im Röstreduktionsverfahren aus dem Sulfid $\mathbf{X}_2S_3$ hergestellt: Zunächst wird das Sulfid geröstet („im Sauerstoff-/Luftstrom verbrannt"). Dabei entsteht Verbindung **A**, die **X** in zwei Oxidationsstufen („gemischter Valenz") enthält. Wird mit einem Unterschuss an Sauerstoff gearbeitet, bildet sich **B**, das **X** in nur einer Oxidationsstufe enthält. Durch Reduktion von **A** oder **B** mit Kohlenstoff wird **X** erhalten. Verbindung **B** reagiert sowohl mit konz. Salzsäure als auch mit konzentrierter Kaliumhydroxidlösung. Durch Reaktion mit Salzsäure bildet sich das Salz **C**, dessen Chlorgehalt 20,5 Massen-% beträgt, und durch Reaktion mit Kaliumhydroxidlösung entsteht die Komplexverbindung **D** (Kaliumgehalt: 17,1 Massen-%). Der Gehalt an **X** in **B** beträgt 83,5 Massen-%.

*a) Um welches Pnictogen **X** handelt es sich? Geben Sie auch die Formeln der Verbindungen **A** bis **D** an.*

Bei **B** handelt es sich um ein Oxid ohne gemischte Valenz, das heißt, dass **X** nur in der Oxidationsstufe +III oder +V vorkommt. Stickstoff und Phosphor werden nicht aus Sulfiden dargestellt. Durch systematische Berechnung der Massenanteile von **X** in Oxiden für Arsen, Antimon und Bismut findet man, dass **B** Sb_2O_3 sein muss. Darüber hinaus ist Sb_2O_3 das einzige Oxid mit ausgeprägter Amphoterie. Dementsprechend ist **X** Antimon.

	ω(**X** in $\mathbf{X}_2O_3$)	ω(**X** in $\mathbf{X}_2O_5$)
As	0,757	0,652
Sb	**0,835**	0,753
Bi	0,897	0,839

Die weiteren Verbindungen sind: **A** = Sb_2O_4, **C** = SbOCl, **D** = $K[Sb(OH)_4]$.

*b) Benennen Sie die Eigenschaft, die erklärt, dass **B** sowohl mit i) Salzsäure als auch ii) Kaliumhydroxidlösung reagiert und formulieren Sie die beiden Reaktionsgleichungen.*

Die Eigenschaft sowohl mit Basen als auch Säuren zu reagieren, wird Amphoterie genannt.

$Sb_2O_3 + 2\ HCl \longrightarrow 2\ SbOCl + H_2O$

$Sb_2O_3 + 2\ KOH + 3\ H_2O \longrightarrow 2\ K[Sb(OH)_4]$

Fluoride der Pnictogene, insbesondere von Antimon, finden verbreitet Anwendung als Fluorierungsmittel und zur Herstellung von Supersäuren.

c) Erklären Sie den Begriff Supersäure.

Eine Säure wird als Supersäure bezeichnet, wenn ihre Stärke größer als die von 100 %iger Schwefelsäure ist.

Eine bekannte Supersäure lässt sich aus Antimonpentafluorid und Flusssäure gewinnen.

d) Formulieren Sie die Bildungsgleichung dieser Supersäure.

$2\ HF + SbF_5 \longrightarrow H_2F^+ + SbF_6^-$

Antimonfluoride besitzen einen hohen kovalenten Bindungsanteil.

e) Entscheiden Sie, welche Geometrien SbF_3 und SbF_5 gemäß VSEPR-Modell aufweisen. Begründen Sie außerdem für beide Substanzen, ob sie Lewis-Basen oder Lewis-Säuren sind.

SbF_3: trigonal-pyramidal, Lewis-Base und Lewis-Säure, da ein freies Elektronenpaar am Antimon vorhanden ist und die Fluoratome durch die hohe Elektronegativität trotz des freien Elektronenpaars Elektronendichte vom Antimon abziehen

SbF_5: trigonal-bipyramidal, Lewis-Säure, weil elektronenarmes Sb durch die Fluorsubstituenten.

SbF_3 ist ein weißgrauer Feststoff, der bei etwa 290 °C schmilzt. Die Schmelze zeigt überraschenderweise eine elektrische Leitfähigkeit.

f) Begründen Sie diese Beobachtung mithilfe einer Säure-Base-Reaktion nach Lewis.

SbF_3 autodissoziiert im flüssigen Zustand, wodurch eine ionische Leitfähigkeit gegeben ist.

$2\ SbF_3 \rightleftharpoons SbF_4^- + SbF_2^+$

Die relative Stabilität der Pnictate(V) gegenüber den Pnictaten(III) nimmt, wie in anderen Hauptgruppen auch, von oben nach unten ab. Daher ist $NaBiO_3$ ein sehr starkes Oxidationsmittel.

Diese Eigenschaft kann man sich für die quantitative Bestimmung von Mn(II)-Ionen zunutze machen: Die Reinheit Ihres käuflich erworbenen Mangan(II)-sulfats ($MnSO_4$) soll überprüft werden. Dafür werden 1,0000 g der Probe eingewogen und in 100,0 mL demineralisiertem Wasser gelöst. 10 mL dieser Lösung werden anschließend mit einem Überschuss von $NaBiO_3$ in heißer Schwefelsäure behandelt. Nicht abreagiertes $NaBiO_3$ wird abfiltriert. Das Filtrat ist durch MnO_4^--Ionen tief violett gefärbt und wird unter CO_2-Freisetzung mit Natriumoxalat-Maßlösung ($c(Na_2C_2O_4)$ = 0,2 mol/L) bis zur Farblosigkeit der Lösung titriert. Der Verbrauch beträgt 7,85 mL.

g) Formulieren Sie die beiden der indirekten Bestimmung zugrundeliegenden Reaktionsgleichungen. Nehmen Sie dabei an, dass keine polynuklearen Bismutspezies (Bismutyl-Kationen) gebildet werden.

$2\ Mn^{2+} + 5\ BiO_3^- + 14\ H^+ \longrightarrow 2\ MnO_4^- + 5\ Bi^{3+} + 7\ H_2O$

$2\ MnO_4^- + 5\ C_2O_4^{2-} + 16\ H^+ \longrightarrow 2\ Mn^{2+} + 10\ CO_2 + 8\ H_2O$

h) Bestimmen Sie, welche Reinheit Ihr Mangansulfat $MnSO_4$ aufweist. Nehmen Sie dazu an, dass keine der Verunreinigungen die Analyse verfälscht.

$n_{\text{exp}}(\text{Mn}) = \frac{2}{5} \cdot n(\text{Ox}) = \frac{2}{5} \cdot c(\text{Ox}) \cdot V(\text{Ox}) = 0{,}628$ mmol in 10 mL Lösung

$n_{\text{theo}}(\text{Mn}) = \frac{m(\text{MnSO}_4)}{M(\text{MnSO}_4)} = \frac{1\text{g}}{151{,}00\text{g/mol} \cdot 10} = 0{,}6623$ mmol in 10 mL Lösung

Für die Reinheit ω gilt: $\omega = \frac{n_{\text{exp}}(\text{Mn})}{n_{\text{theo}}(\text{Mn})} = \mathbf{94{,}8}$ **%**

Aufgabe 2-04 Ganz viele Konstanten 24 Punkte

Das Modell des idealen Gases geht auf verschiedene Untersuchungen zum Verhalten von Gasen bei unterschiedlichen äußeren Einwirkungen im 18. Jahrhundert zurück. Dabei wurden folgende phänomenologische Zusammenhänge für die Zustandsgrößen Druck, Temperatur und Volumen eines Gases gefunden:

- Der Druck *p* einer Gasportion ist bei konstantem Volumen proportional zur absoluten Temperatur *T*. Die absolute Temperatur hat die Einheit Kelvin (K), wobei deren Skala einen *absoluten Nullpunkt* besitzen muss.
- Das Volumen *V* einer Gasportion ist bei konstantem Druck ebenfalls proportional zur absoluten Temperatur *T*.
- Druck und Volumen eines Gases sind bei konstanter Temperatur umgekehrt proportional.

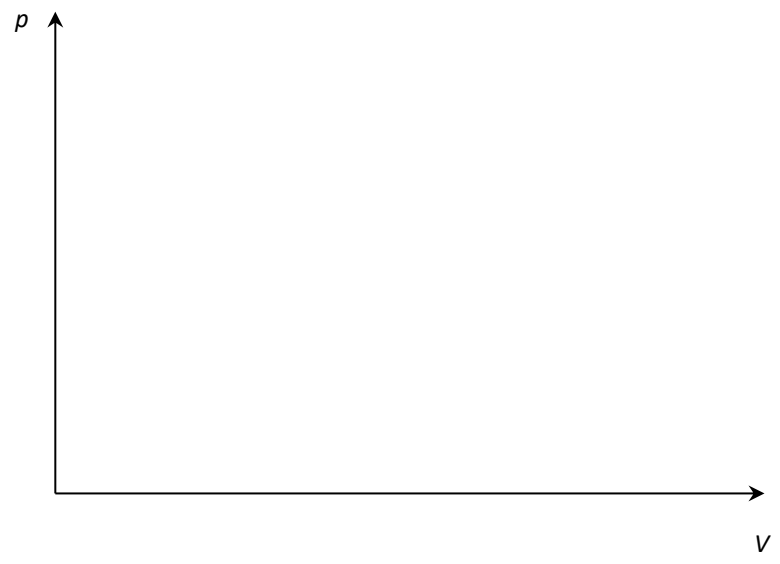
Das Verhalten eines Gases wird als ideal bezeichnet, wenn diese Zusammenhänge exakt gelten.

a) Kreuzen Sie diejenige/n der folgenden Zustandsgleichungen an, die im Einklang mit den beobachteten Zusammenhängen im idealen Gas steht/stehen, wenn k eine beliebige Konstante bezeichnet.

- ○ $pVT = k$
- ○ $pV = kT$
- ○ $pTk = V$
- ○ $\frac{p}{V} = Tk$
- ○ $\frac{pV}{T} = k$

b) Skizzieren Sie ein pV-Diagramm mit folgenden Prozessen:

1. *isobare (p = const.) Erwärmung von T_1 auf T_2*
2. *isochore (V = const.) Abkühlung von T_2 auf T_1*
3. *isotherme (T = const.) Kompression von p_2 auf p_1*



In der Proportionalitätskonstanten k ist neben der Stoffmenge des Gases die ideale Gaskonstante R enthalten:

$$k = nR$$

Um die ideale Gaskonstante zu bestimmen, wurde ein zuvor evakuierter 1 L-Kolben mit angeschlossenem Manometer (Gerät zur Druckmessung im Kolben) und Thermometer bei 20 °C mit Helium bis zu einem Druck von $p_{\mathrm{He}} = 101{,}3\ \mathrm{kPa}$ gefüllt. Bei diesen Bedingungen beträgt die Dichte $\rho_{\mathrm{He}} = 0{,}1663\ \mathrm{kg/m^3}$. Anschließend wurde der Kolben langsam und gleichmäßig erwärmt und in Schritten von jeweils 10 °C der Druck abgelesen. (Tab. 1).

Tabelle 1: Druck des Heliums in Abhängigkeit von der Temperatur

θ / °C	p / kPa
20,0	101,3
30,0	104,4
40,0	108,4
50,0	111,5
60,0	114,8
80,0	121,8
100,0	128,9

c) *Tragen Sie die Messwerte in einem θ-p-Diagramm graphisch auf und bestimmen Sie anhand Ihrer Auftragung den absoluten Nullpunkt in Grad Celsius.*

Die Massenzunahme beim Füllen des evakuierten Kolbens mit Helium beträgt 168,8 mg.

d) Berechnen Sie das Volumen des Kolbens und die Stoffmenge des enthaltenen Heliums.

e) Bestimmen Sie den Wert der idealen Gaskonstanten in diesem Experiment. (Sollten Sie in c) und d) kein Ergebnis haben, nehmen Sie $V = 0{,}996\ \mathrm{L}, n(\mathrm{He}) = 42{,}97\ \mathrm{mmol}$ *und eine Geradengleichung von* $f(x) = 0{,}320x + 80{,}3$ *an.)*

Im Vergleich zum Volumen eines Feststoffs oder einer Flüssigkeit ist das Volumen derselben Stoffmenge eines Gases wesentlich größer. Daraus ergibt sich ein großes Potential für Explosionen und einen beliebten „Chemikerstreich“: Patricia gibt an einem Kieler Sommertag 280 mg Trockeneis (festes CO_2, ρ = 1560 kg/m³) in ein Plastikgefäß von 1,60 mL Volumen. Im Labor werden an diesem Tag 19,8 °C und ein Druck von 99,8 kPa gemessen. Sie verschließt das Gefäß und versteckt es in einer Ecke des Labors. In wenigen Augenblicken erfolgt dann das lautstarke „Öffnen“ des Gefäßes.

f) Berechnen Sie den maximalen Druck, der vor dem Platzen im Gefäß geherrscht haben kann. Verwenden Sie für den absoluten Nullpunkt und die ideale Gaskonstante die Werte aus der Formelsammlung!

Aufgabe 2-04 Ganz viele Konstanten 24 Punkte

Das Modell des idealen Gases geht auf verschiedene Untersuchungen zum Verhalten von Gasen bei unterschiedlichen äußeren Einwirkungen im 18. Jahrhundert zurück. Dabei wurden folgende phänomenologische Zusammenhänge für die Zustandsgrößen Druck, Temperatur und Volumen eines Gases gefunden:

- Der Druck *p* einer Gasportion ist bei konstantem Volumen proportional zur absoluten Temperatur *T*. Die absolute Temperatur hat die Einheit Kelvin (K), wobei deren Skala einen *absoluten Nullpunkt* besitzen muss.
- Das Volumen *V* einer Gasportion ist bei konstantem Druck ebenfalls proportional zur absoluten Temperatur *T*.
- Druck und Volumen eines Gases sind bei konstanter Temperatur umgekehrt proportional.

Das Verhalten eines Gases wird als ideal bezeichnet, wenn diese Zusammenhänge exakt gelten.

a) *Kreuzen Sie diejenige/n der folgenden Zustandsgleichungen an, die im Einklang mit den beobachteten Zusammenhängen im idealen Gas steht/stehen, wenn k eine beliebige Konstante bezeichnet.*

○ $pVT = k$

X $pV = kT$

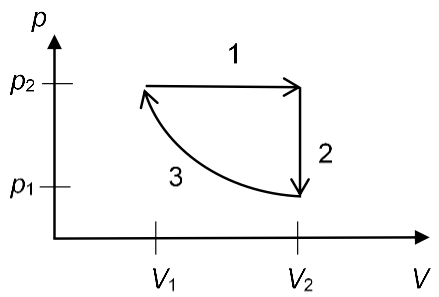
○ $pTk = V$

○ $\frac{p}{V} = Tk$

X $\frac{pV}{T} = k$

b) *Skizzieren Sie ein pV-Diagramm mit folgenden Prozessen:*

1. *isobare (p = const.) Erwärmung von T_1 auf T_2*
2. *isochore (V = const.) Abkühlung von T_2 auf T_1*
3. *isotherme (T = const.) Kompression von p_2 auf p_1*



In der Proportionalitätskonstanten *k* ist neben der Stoffmenge des Gases die ideale Gaskonstante *R* enthalten:

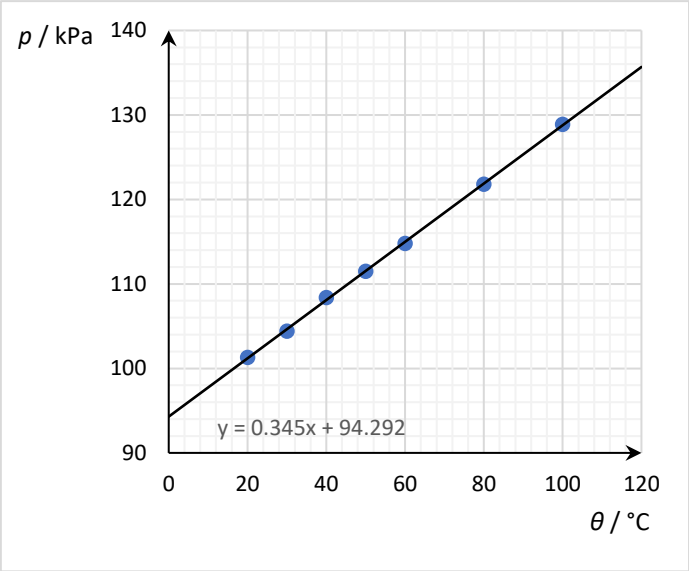
$$k = nR$$

Um die ideale Gaskonstante zu bestimmen, wurde ein zuvor evakuierter 1 L-Kolben mit angeschlossenem Manometer (Gerät zur Druckmessung im Kolben) und Thermometer bei 20 °C mit Helium bis zu einem Druck von 101,3 kPa gefüllt. Die Dichte von Helium beträgt bei diesen Bedingungen 0,1663 kg/m³. Anschließend wurde der Kolben langsam und gleichmäßig erwärmt und alle 10 °C der Druck abgelesen. (Tab. 1).

Tabelle 2: Heliumdruck in Abhängigkeit von der Temperatur

θ / °C	p / kPa
20,0	101,3
30,0	104,4
40,0	108,4
50,0	111,5
60,0	114,8
80,0	121,8

c) *Tragen Sie die Messwerte in einem θ-p-Diagramm graphisch auf und bestimmen Sie anhand Ihrer Auftragung den absoluten Nullpunkt in Grad Celsius.*



Auftragung x: θ, y: p. Ausgleichsgerade $0{,}345\,\frac{\text{kPa}}{°\text{C}} \cdot x + 94{,}3\ \text{kPa}$

Absoluter Nullpunkt wird extrapoliert als Nullstelle der Geraden:

$0 = 0{,}345\,\frac{\text{kPa}}{°\text{C}} \cdot T_0 + 94{,}3\ \text{kPa} \rightarrow T_0 = -\frac{94{,}3}{0{,}345}\,°\text{C} = -273\ °\text{C}$

$(-285\ °\text{C bis} - 260\ °)$

Die Massenzunahme beim Füllen des evakuierten Kolbens mit Helium beträgt 168,8 mg.

d) *Berechnen Sie das Volumen des Kolbens und die Stoffmenge des enthaltenen Heliums.*

$\varrho = \frac{m}{V} \leftrightarrow V = \frac{m}{\varrho} = \frac{0{,}1688\ \text{g}}{0{,}1663\ \frac{\text{g}}{\text{L}}} = 1{,}015\ \text{L}$

$n = m/M = \frac{0{,}1688\ \text{g}}{4{,}0026\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 42{,}17\ \text{mmol}$

e) Bestimmen Sie den Wert der idealen Gaskonstanten in diesem Experiment. (Sollten Sie in c) und d) kein Ergebnis haben, nehmen Sie $V = 0{,}996\ \mathrm{L}, n(\mathrm{He}) = 42{,}97\ \mathrm{mmol}$ *und eine Geradengleichung von* $f(x) = 0{,}320x + 80{,}3$ *an.)*

Die ideale Gaskonstante ergibt sich aus der Steigung, die genau *a* = *k/V* = *nR/V* entspricht.

Damit ist $R = a\frac{V}{n} = 0{,}345\,\frac{\mathrm{kPa}}{\mathrm{K}} \cdot \frac{1{,}015\ \mathrm{L}}{0{,}04217\ \mathrm{mol}} = 8{,}30\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}}$. ($8{,}15\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}}$ bis $8{,}45\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}}$)

Im Vergleich zum Volumen eines Feststoffs oder einer Flüssigkeit ist das Volumen derselben Stoffmenge eines Gases wesentlich größer. Daraus ergibt sich ein großes Potential für Explosionen und einen beliebten „Chemikerstreich“: Patricia gibt an einem Kieler Sommertag 280 mg Trockeneis (festes CO_2, ρ = 1560 kg/m³) in ein Plastikgefäß von 1,60 mL Volumen. Im Labor werden an diesem Tag 19,8 °C und ein Druck von 99,8 kPa gemessen. Sie verschließt das Gefäß und versteckt es in einer Ecke des Labors. In wenigen Augenblicken erfolgt dann das lautstarke „Öffnen“ des Gefäßes.

f) Berechnen Sie den maximalen Druck, der vor dem Platzen im Gefäß geherrscht haben kann. Verwenden Sie für den absoluten Nullpunkt und die ideale Gaskonstante die Werte aus der Formelsammlung!

Der maximale Druck wird dann im Gefäß erreicht, wenn das gesamte Trockeneis verdampft und auf Raumtemperatur aufgewärmt worden ist.

$$n(\mathrm{CO_2}) = \frac{m}{M} = \frac{280\ \mathrm{mg}}{44{,}01\ \frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{mmol}}} = 6{,}36\ \mathrm{mmol}$$

$$p(\mathrm{CO_2}) = \frac{nRT}{V} = \frac{6{,}36\ \mathrm{mmol} \cdot 8{,}3145\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}} \cdot 292{,}95\ \mathrm{K}}{1{,}60\ \mathrm{mL}} = 9{,}68 \cdot 10^3\ \mathrm{kPa}$$

Hinzu kommt der Partialdruck der Luft, die mit eingeschlossen wurde. Diese beeinflusst den Gesamtdruck ebenfalls.

$$V(\mathrm{CO_2}) = \frac{m}{\varrho} = \frac{0{,}280\ \mathrm{g}}{1{,}56\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mL}}} = 0{,}179\ \mathrm{mL}$$

$$\frac{V_1(\mathrm{Luft})}{V_0(\mathrm{Luft})} = \frac{1{,}60\ \mathrm{mL}}{1{,}60\ \mathrm{mL} - 0{,}179\ \mathrm{mL}} = 1{,}126 = \frac{p_0(\mathrm{Luft})}{p_1(\mathrm{Luft})}$$

$$p_1(\mathrm{Luft}) = \frac{p_0(\mathrm{Luft})}{1{,}126} = \frac{99{,}8\ \mathrm{kPa}}{1{,}126} = 88{,}6\ \mathrm{kPa}$$

Der maximale Gesamtdruck beträgt also:

$$9{,}68 \cdot 10^3\ \mathrm{kPa} + 88{,}6\ \mathrm{kPa} = 9{,}77 \cdot 10^3\ \mathrm{kPa}$$

Alternativ darf argumentiert werden, dass der Luftdruck vernachlässigbar klein ist.

Aufgabe 2-05 Was ist schon ideal? 22 Punkte

Als ideales Gas wird in der Physik und physikalischen Chemie ein Modell bezeichnet, das aus theoretischen Überlegungen für das Verhalten eines Gases unter bestimmten Näherungen abgeleitet werden kann.

a) *Kreuzen Sie an, welche der folgenden Näherungen dem Modell des idealen Gases zugrunde liegen.*

- ○ Gasmoleküle haben kein eigenes Volumen.
- ○ Gasmoleküle bestehen aus maximal zwei Atomen.
- ○ Alle Stöße zwischen Gasmolekülen sind elastisch.
- ○ Stöße mit der Gefäßwand sind unelastisch.
- ○ Die Gasmoleküle stoßen sich gegenseitig ab.

Das Verhalten realer Gase stimmt oft in guter Näherung mit dem eines idealen Gases überein. Dennoch zeigen reale Gase unter bestimmten Bedingungen ein abweichendes Verhalten.

b) *Entscheiden Sie jeweils, unter welcher Bedingung sich ein reales Gas eher wie ein ideales Gas verhält. Geben Sie jeweils eine kurze Begründung!*

1. ○ geringe Molekülgröße oder ○ hohe Molekülgröße
2. ○ geringe Temperatur oder ○ hohe Temperatur
3. ○ geringer Druck oder ○ hoher Druck

Jedoch zeigen nicht alle realen Gase in gleichem Maße Abweichungen vom Verhalten eines idealen Gases.

c) Begründen Sie, welches der zwei Gase jeweils besser die Vorhersagen des idealen Gasgesetzes erfüllt.

1. ○ Helium oder ○ Argon
2. ○ Sauerstoff oder ○ gasförmiges Wasser

d) Das Deacon-Verfahren ist eine vom gleichnamigen Chemiker entwickelte Methode zur Gewinnung von Chlorgas aus Salzsäure.
Dieses Verfahren lässt sich mit folgender Reaktionsgleichung beschreiben:

$$__\ HCl\ (g) + __\ O_2\ (g) \rightarrow __\ Cl_2\ (g) + __\ H_2O\ (g)$$

Ergänzen Sie die stöchiometrischen Faktoren in der Reaktionsgleichung!

e) Berechnen Sie das Volumen an Chlor, das freigesetzt wird, wenn 100 L einer Salzsäurelösung mit pH = 1,0 bei einem Druck von 10,0 bar und einer Temperatur von 353,15 K mit Sauerstoff reagieren.
Nehmen Sie dabei an, dass sich Cl_2 wie ein ideales Gas verhält!

Im Folgenden wird nun das Dimerisierungsgleichgewicht zwischen Stickstoffdioxid und Distickstofftetroxid betrachtet:

$$2\ NO_2\ (g) \rightleftharpoons N_2O_4\ (g)$$

f) Vervollständigen Sie folgende Tabelle mit den Partialdrücken der beteiligten Stoffe bzw. dem Gesamtdruck bei einer Temperatur von 50 °C:

$p(NO_2)$ in kPa	$p(N_2O_4)$ in kPa	p_{ges} in kPa
48,4	4,5	
	0,2	
		506,5

In einem Gefäß mit einem Volumen von 0,100 L befinden sich 3,20 mmol N_2O_4 bei einer Temperatur von 298,15 K. Nachdem sich das Zerfallsgleichgewicht eingestellt hat, beträgt der Gesamtdruck im Gefäß noch 121,5 kPa.

g) Berechnen Sie K_p bei 298,15 K!

Aufgabe 2-05 Was ist schon ideal? 22 Punkte

Als ideales Gas wird in der Physik und physikalischen Chemie ein Modell bezeichnet, das aus theoretischen Überlegungen für das Verhalten eines Gases unter bestimmten Näherungen abgeleitet werden kann.

a) *Kreuzen Sie an, welche der folgenden Näherungen dem Modell des idealen Gases zugrunde liegen.*

X Gasmoleküle haben kein eigenes Volumen.

○ Gasmoleküle bestehen aus maximal zwei Atomen.

X Alle Stöße zwischen Gasmolekülen sind elastisch.

○ Stöße mit der Gefäßwand sind unelastisch.

○ Die Gasmoleküle stoßen sich gegenseitig ab.

Das Verhalten realer Gase stimmt oft in guter Näherung mit dem eines idealen Gases überein. Dennoch zeigen reale Gase unter bestimmten Bedingungen ein abweichendes Verhalten.

b) *Entscheiden Sie jeweils, unter welcher Bedingung sich ein reales Gas eher wie ein ideales Gas verhält. Geben Sie jeweils eine kurze Begründung!*

1. X geringe Molekülgröße oder ○ hohe Molekülgröße
2. ○ geringe Temperatur oder X hohe Temperatur
3. X geringer Druck oder ○ hoher Druck

geringe Molekülgröße: Je kleiner die Moleküle, desto genauer wird die Näherung des Massepunktes. (Das Ausschlussvolumen ist geringer.)

hohe Temperatur: Mit höherer Temperatur steigt die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle (kinetische Energie), während die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen (potentielle Energie) gleich bleibt. Der Einfluss der intermolekularen Wechselwirkungen auf die Bewegung der Moleküle nimmt ab, womit sich das Gas idealer verhält.

geringer Druck: Bei geringem Druck gibt es weniger Wechselwirkungen, außerdem wird der Einfluss des Eigenvolumens der Teilchen geringer.

Jedoch zeigen nicht alle realen Gase in gleichem Maße Abweichungen vom Verhalten eines idealen Gases.

c) *Begründen Sie, welches der zwei Gase jeweils besser die Vorhersagen des idealen Gasgesetzes erfüllt.*

1. X Helium oder ○ Argon
2. X Sauerstoff oder ○ gasförmiges Wasser

Ein Gas verhält sich umso idealer, je geringer die intermolekularen Wechselwirkungen sind. Bei Edelgasen sind dies v. a. van der Waals-Kräfte, die mit steigender Atomgröße und damit Polarisierbarkeit stärker werden. Daher verhält sich He idealer als Ar.

Zusätzliche Wechselwirkungen sind Wasserstoffbrücken, die beispielweise in Wasserdampf auftreten und H_2O damit weniger ideal als Sauerstoff machen.

d) Das Deacon-Verfahren ist eine vom gleichnamigen Chemiker entwickelte Methode zur Gewinnung von Chlorgas aus Salzsäure.
Dieses Verfahren lässt sich mit folgender Reaktionsgleichung beschreiben, ergänzen Sie die stöchiometrischen Faktoren in der Reaktionsgleichung!

$$\mathbf{4}\ HCl\ (g) + (\mathbf{1})\ O_2\ (g) \rightarrow \mathbf{2}\ Cl_2\ (g) + \mathbf{2}\ H_2O\ (g)$$

e) Berechnen Sie das Volumen an Chlor, das freigesetzt wird, wenn 100 L einer Salzsäurelösung mit pH = 1,0 bei einem Druck von 10,0 bar und einer Temperatur von 353,15 K mit Sauerstoff reagieren.
Nehmen Sie dabei an, dass sich Cl_2 wie ein ideales Gas verhält!

$$V(\mathrm{Cl_2}) = \frac{n(\mathrm{Cl_2}) \cdot R \cdot T}{p}$$

$$n(\mathrm{Cl_2}) = \frac{1}{2}\, n(\mathrm{HCl})$$

$$\text{mit } n(\mathrm{HCl}) = V \cdot c = V \cdot 10^{-\mathrm{pH}} \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$$

$$V(\mathrm{Cl_2}) = \frac{\frac{1}{2} \cdot V \cdot 10^{-\mathrm{pH}} \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} \cdot R \cdot T}{p}$$

$$V(\mathrm{Cl_2}) = \frac{\frac{1}{2} \cdot 100\ \mathrm{L} \cdot 10^{-1} \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} \cdot R \cdot 353{,}15\ \mathrm{K}}{1000\ \mathrm{kPa}}$$

$$V(\mathrm{Cl_2}) = 14{,}7\ \mathrm{L}$$

Im Folgenden wird nun das Dimerisierungsgleichgewicht zwischen Stickstoffdioxid und Distickstofftetroxid betrachtet:

$$2\ NO_2\ (g) \rightleftharpoons N_2O_4\ (g)$$

f) Vervollständigen Sie folgende Tabelle mit den Partialdrücken der beteiligten Stoffe bzw. dem Gesamtdruck bei einer Temperatur von 50 °C:

$p(NO_2)$ in kPa	$p(N_2O_4)$ in kPa	p_{ges} in kPa
48,4	4,5	52,9
10,2	0,2	10,4
315,3	191,2	506,5

In einem Gefäß mit einem Volumen von 0,100 L befinden sich 3,20 mmol N_2O_4 bei einer Temperatur von 298,15 K. Nachdem sich das Zerfallsgleichgewicht eingestellt hat, beträgt der Gesamtdruck im Gefäß noch 121,5 kPa.

g) Berechnen Sie K_p bei 298,15 K!

$$K_p = \frac{p^2(\mathrm{NO_2})}{p(\mathrm{N_2O_4}) \cdot p^0}$$

$$p_\mathrm{E} = p(\mathrm{NO_2}) + p(\mathrm{N_2O_4})$$

$$\text{mit } p(\mathrm{N_2O_4}) = p_0 - \frac{1}{2}\, p(\mathrm{NO_2})$$

$$p_\mathrm{E} = p_0 + \frac{1}{2} p(\mathrm{NO_2})$$

$$\rightarrow p(\mathrm{NO_2}) = 2(p_\mathrm{E} - p_0)$$

$$\rightarrow p(\mathrm{N_2O_4}) = p_0 - \tfrac{1}{2}\, p(\mathrm{NO_2}) = p_0 - (p_\mathrm{E} - p_0) = 2p_0 - p_\mathrm{E}$$

$$K_p = \frac{4(p_\mathrm{E} - p_0)^2}{(2p_0 - p_\mathrm{E}) \cdot p^0}$$

$$\text{mit } p_0 = \frac{n_0 RT}{V}$$

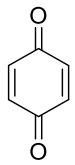
$$K_p = \frac{4 \cdot \left(p_\mathrm{E} - \frac{n_0 RT}{V}\right)^2}{(2 \cdot \frac{n_0 RT}{V} - p_\mathrm{E}) \cdot p^0}$$

$$K_p = \frac{1}{100\ kPa} \cdot \frac{4 \cdot \left(121{,}5\ \mathrm{kPa} - \frac{3{,}2\ \mathrm{mmol} \cdot \mathrm{R} \cdot 298{,}15\mathrm{K}}{0{,}1\ \mathrm{L}}\right)^2}{2 \cdot \frac{3{,}2\ \mathrm{mmol} \cdot \mathrm{R} \cdot 298{,}15\mathrm{K}}{0{,}1\ \mathrm{L}} - 121{,}5\ \mathrm{kPa}}$$

$$K_p = 1{,}92$$

Aufgabe 2-06 Chinone 27 Punkte

Bei Redoxreaktionen im Labor und in der Natur spielen Chinone eine wichtige Rolle, wobei sie als Akzeptoren für Elektronen und Protonen dienen können. Ein bekanntes Beispiel ist 1,4-Benzochinon (**W**), welches von Bombardierkäfern als Waffe gegen Feinde verwendet wird. Das 1,4-Benzochinon wird dabei unmittelbar in einer stark exothermen Reaktion aus **A** (Trivialname: Hydrochinon) und Wasserstoffperoxid erzeugt.



W

Abbildung 1: Strukturformel von 1,4-Benzochinon.

a) *Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von 1,4-Benzochinon aus **A** und Wasserstoffperoxid sowie die Oxidationszahlen aller an der Redoxreaktion beteiligten Atome an.*

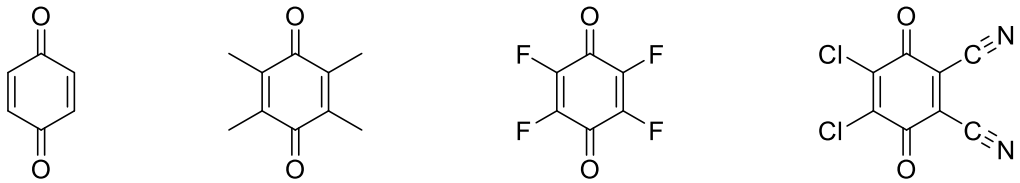
b) *Benennen Sie **A** nach der IUPAC-Nomenklatur.*

Nimmt 1,4-Benzochinon nur ein Proton und ein Elektron auf, entsteht ein verhältnismäßig stabiles Radikal, das als Semichinon bezeichnet wird.

c) *Zeichnen Sie die vier mesomeren Grenzstrukturen von Semichinon.*

d) Nennen Sie eine Methode, mit der Radikale nachgewiesen werden können.

Das Ein-Elektronen-Reduktionspotential von Chinonen lässt sich durch Substituenten beeinflussen. Abb. 2 zeigt einige Beispiele von möglichen Derivaten.



W **X** **Y** **Z**

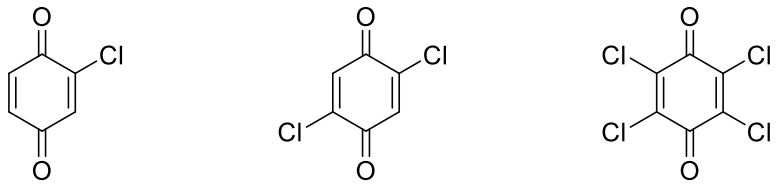
Abbildung 2: Strukturformeln ausgewählter 1,4-Benzochinone.

e) Kreuzen Sie in der folgenden Tabelle für die oben gezeigten Beispiele an, welche Einflüsse durch die Substituenten auf die Elektronenstruktur der 1,4-Chinonsysteme jeweils zu erwarten sind (es können beliebige Anzahlen an Antworten korrekt sein).

	+M-Effekt	–M-Effekt	+I-Effekt	–I-Effekt
W				
X				
Y				
Z				

*f) Ordnen Sie die Chinone **W**, **X**, **Y** und **Z** in Richtung aufsteigender Halbstufenpotentiale.*

Neben der Ein-Elektronen-Reduktion ist auch ein konzertierter Transfer von zwei Elektronen und zwei Protonen möglich. Die Werte für chlorsubstituierte Chinone sind in Tabelle 1 aufgeführt:



K **L** **M**

Abbildung 3: Strukturformeln chlorsubstituierter 1,4-Benzochinone

Tabelle 1: Abhängigkeit der Reduktionspotentiale vom Chlorierungsgrad von 1,4-Benzochinonen.

	E° in V (vs. NHE) Ein-Elektronen-Reduktion	*E°* in V (vs. NHE) Zwei-Elektronen/Zwei-Protonen-Reduktion
W	– 0,252	0,643
K	– 0,093	0,676
L	0,069	0,699
M	0,273	0,699

g) Kreuzen Sie alle richtigen Aussagen über die Einflüsse der Chlorsubstituenten auf die Redoxpotentiale der Chinone an.

□	i) Das Produkt der Ein-Elektronen-Reduktion ist negativ geladen, bei der Zwei-Elektronen/Zwei-Protonen-Reduktion ist das Produkt neutral geladen.
□	ii) Bei der Ein-Elektronen-Reduktion wird ein Radikalkation gebildet, während bei der Zwei-Elektronen/Zwei-Protonen-Reduktion ein Anion entsteht.
□	iii) Chlorsubstituenten haben einen –I-Effekt und sind sterisch anspruchsvoll, insbesondere, wenn mehrere Substituenten vorhanden sind. Insgesamt verringern sie die Elektronendichte im Ring.
□	iv) Chlorsubstituenten haben einen negativen induktiven Effekt und einen schwachen elektronenschiebenden mesomeren Effekt. Insgesamt verringern sie die Elektronendichte im Ring.
□	v) Mit zunehmender Anzahl an Chlorsubstituenten steigt *E°* bei der Ein-Elektronen-Reduktion, da das gebildete Radikalanion durch den mesomeren Effekt stabilisiert wird.
□	vi) Je mehr Chlorsubstituenten vorhanden sind, desto elektronenärmer ist der Ring. Daher wird die Aufnahme eines Elektrons erleichtert, und *E°* steigt.
□	vii) Im Falle der Zwei-Elektronen/Zwei-Protonen-Reduktion ändert sich *E°* nur wenig, da zwar die Aufnahme von Elektronen durch die elektronegativen Chlorsubstituenten begünstigt wird, aber gleichzeitig die Aufnahme von Protonen erschwert wird.
□	iix) Die Aufnahme von Elektronen wird durch eine erhöhte Anzahl an Chlorsubstituenten aufgrund des –I-Effekts begünstigt. Da Elektronen sehr klein sind, spielen sterische Effekte keine Rolle, im Gegensatz zu Protonen, die viel größer sind. Daher ist die Protonierung bei mehrfacher Chlorsubstitution sterisch gehindert. Insgesamt ändert sich dadurch *E°* bei der Zwei-Elektronen/Zwei-Protonen-Reduktion nicht.

Die Fähigkeit von Chinonen, schrittweise Elektronen und Protonen aufzunehmen, wird in der organischen Synthese für Radikalreaktionen verwendet. Ein Beispiel ist die Synthese von 2,3-Dihydrobenzofuranen aus Phenolen und Alkenen.

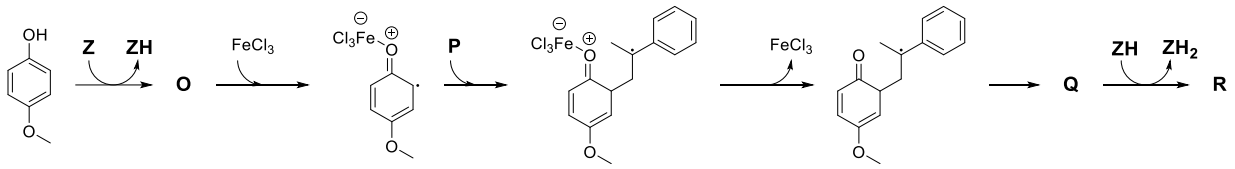


Abbildung 4: Reaktionsschema für die Bildung von 5-Methoxy-2-methyl-2-phenyl-2,3-dihydrobenzofuran (**R**).

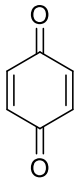
Hinweise:
- Bei Verbindung **Z** handelt es sich um 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon.
- Bei dieser Reaktion werden Wasserstoffradikale (H·) schrittweise auf **Z** übertragen.
- Eisen(III)-chlorid ($FeCl_3$) führt zum Verschieben der Radikalfunktion vom Sauerstoff in den Ring.
- **O** und **Q** sind Radikale.
- Bei der Bildung von **Q** findet eine intramolekulare Zyklisierung statt.
- **R** hat die Summenformel $C_{16}H_{16}O_2$ und enthält 3 Ringe.

*h) Geben Sie die Strukturformeln von **O**, **P**, **Q** und **R** an.*

O	**P**
Q	**R**

Aufgabe 2-06 Chinone 27 Punkte

Bei Redoxreaktionen im Labor und in der Natur spielen Chinone eine wichtige Rolle, wobei sie als Akzeptoren für Elektronen und Protonen dienen können. Ein bekanntes Beispiel ist 1,4-Benzochinon (**W**), welches von Bombardierkäfern als Waffe gegen Feinde verwendet wird. Das 1,4-Benzochinon wird dabei unmittelbar in einer stark exothermen Reaktion aus **A** (Trivialname: Hydrochinon) und Wasserstoffperoxid erzeugt.

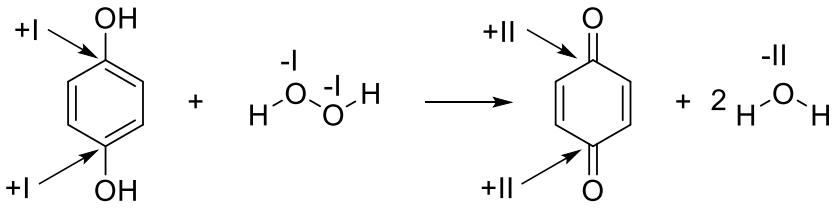


W

Abbildung 1: Strukturformel von 1,4-Benzochinon.

a) *Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von 1,4-Benzochinon aus **A** und Wasserstoffperoxid sowie die Oxidationszahlen aller an der Redoxreaktion beteiligten Atome an.*

Hinweis: bei H_2O_2 und Wasser müssen die Strukturformeln nicht ausgezeichnet werden.



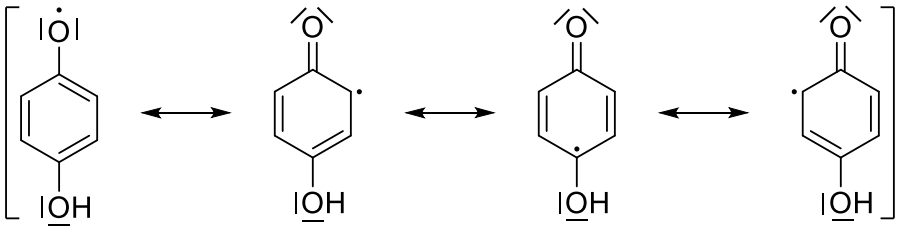
A

b) *Benennen Sie **A** nach der IUPAC-Nomenklatur.*

1,4-Dihydroxybenzol/benzen

Nimmt 1,4-Benzochinon nur ein Proton und ein Elektron auf, entsteht ein verhältnismäßig stabiles Radikal, das als Semichinon bezeichnet wird.

c) *Zeichnen Sie die vier mesomeren Grenzstrukturen von Semichinon.*



d) Nennen Sie eine Methode, mit der Radikale nachgewiesen werden können.

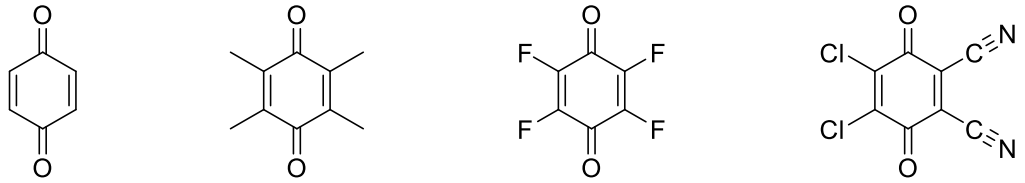
mögliche Methoden:
- ESR-Spektroskopie
- SQUID-Magnetometrie
- magnetische Waagen (Faraday-, Evans-, Gouy-Waage)
- Abfangreagenzien wie Nitroxide oder Nitrone

Anmerkung: die instrumentellen Methoden machen sich die paramagnetischen Eigenschaften von Radikalen (ungepaartes Elektron) zunutze. Volle Punktzahl bei der Nennung einer geeigneten Methode.

Das Ein-Elektronen-Reduktionspotential von Chinonen lässt sich durch Substituenten beeinflussen. Abb. 2 zeigt einige Beispiele von möglichen Derivaten.

Abbildung 2: Strukturformeln ausgewählter 1,4-Benzochinone.

e) Kreuzen Sie in der folgenden Tabelle für die oben gezeigten Beispiele an, welche Einflüsse durch die Substituenten auf die Elektronenstruktur der 1,4-Chinonsysteme jeweils zu erwarten sind (es können beliebige Anzahlen an Antworten korrekt sein.)



W **X** **Y** **Z**

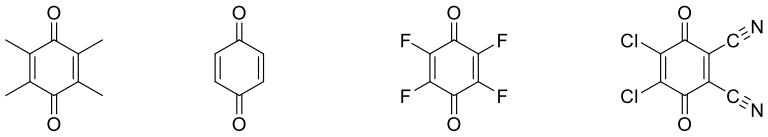
	+M-Effekt	–M-Effekt	+I-Effekt	–I-Effekt
W				
X			X	
Y	X			X
Z	X	X		X

*f) Ordnen Sie die Chinone **W**, **X**, **Y** und **Z** in Richtung aufsteigender Halbstufenpotentiale.*

Zusätzliche Erläuterungen:
- Durch Aufnahme eines Elektrons entsteht ein Radikalanion.
- Negative Ladung muss stabilisiert werden.
- Das Reduktionspotential gibt an, wie einfach ein Stoff Elektronen aufnimmt, je niedriger, desto schwieriger ist es, ihn zu reduzieren.
- Die Stabilisierung erfolgt vor allem durch elektronenziehende Substituenten, die das Ein-Elektronen Reduktionspotential erhöhen.
- Bei elektronenschiebenden Substituenten tritt der umgekehrte Effekt ein.
- Mesomere Effekte sind stärker als induktive Effekte.
- Nur bei Halogenen ist der –I-Effekt stärker als der +M-Effekt. Die Elektronendichte im Ring wird erniedrigt.
- **X**: Methylgruppen haben einen +I-Effekt
- **W**: unsubstituiert
- **Y**: F-Substituenten sind sehr elektronegativ (–I-Effekt)
- **Z**: Cyanogruppen haben einen starken –M-Effekt

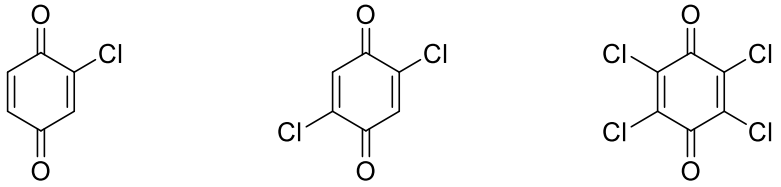
niedriges

hohes Ein-Elektronen -Reduktionspotential



X **W** **Y** **Z**

Neben der Ein-Elektronen-Reduktion ist auch ein konzertierter Transfer von zwei Elektronen und zwei Protonen möglich. Die Werte für chlorsubstituierte Chinone sind in Tabelle 1 aufgeführt:



K **L** **M**

Abbildung 3: Strukturformeln chlorsubstituierter 1,4-Benzochinone

Tabelle 1: Abhängigkeit der Reduktionspotentiale vom Chlorierungsgrad von 1,4-Benzochinonen.

	E° in V (vs. NHE) Ein-Elektronen-Reduktion	*E°* in V (vs. NHE) Zwei-Elektronen/Zwei-Protonen-Reduktion
W	- 0,252	0,643
K	- 0,093	0,676
L	0,069	0,699
M	0,273	0,699

g) Kreuzen Sie alle richtigen Aussagen über die Einflüsse der Chlorsubstituenten auf die Redoxpotentiale der Chinone an.

X	i) Das Produkt der Ein-Elektronen-Reduktion ist negativ geladen, bei der Zwei-Elektronen/Zwei-Protonen-Reduktion ist das Produkt neutral geladen.
□	ii) Bei der Ein-Elektronen-Reduktion wird ein Radikalkation gebildet, während bei der Zwei-Elektronen/Zwei-Protonen-Reduktion ein Anion entsteht.
□	iii) Chlorsubstituenten haben einen –I-Effekt und sind sterisch anspruchsvoll, insbesondere, wenn mehrere Substituenten vorhanden sind. Insgesamt verringern sie die Elektronendichte im Ring.
X	iv) Chlorsubstituenten haben einen negativen induktiven Effekt und einen schwachen elektronenschiebenden mesomeren Effekt. Insgesamt verringern sie die Elektronendichte im Ring.
□	v) Mit zunehmender Anzahl an Chlorsubstituenten steigt *E°* bei der Ein-Elektronen-Reduktion, da das gebildete Radikalanion durch den mesomeren Effekt stabilisiert wird.
X	vi) Je mehr Chlorsubstituenten vorhanden sind, desto elektronenärmer ist der Ring. Daher wird die Aufnahme eines Elektrons erleichtert, und *E°* steigt.
X	vii) Im Falle der Zwei-Elektronen/Zwei-Protonen-Reduktion ändert sich *E°* nur wenig, da zwar die Aufnahme von Elektronen durch die elektronegativen Chlorsubstituenten begünstigt wird, aber gleichzeitig die Aufnahme von Protonen erschwert wird.
□	iix) Die Aufnahme von Elektronen wird durch eine erhöhte Anzahl an Chlorsubstituenten aufgrund des –I-Effekts begünstigt. Da Elektronen sehr klein sind, spielen sterische Effekte keine Rolle, im Gegensatz zu Protonen, die viel größer sind. Daher ist die Protonierung bei mehrfacher Chlorsubstitution sterisch gehindert. Insgesamt ändert sich dadurch *E°* bei der Zwei-Elektronen/Zwei-Protonen-Reduktion nicht.

Die Fähigkeit von Chinonen, schrittweise Elektronen und Protonen aufzunehmen, wird in der organischen Synthese für Radikalreaktionen verwendet. Ein Beispiel ist die Synthese von 2,3-Dihydrobenzofuranen aus Phenolen und Alkenen.

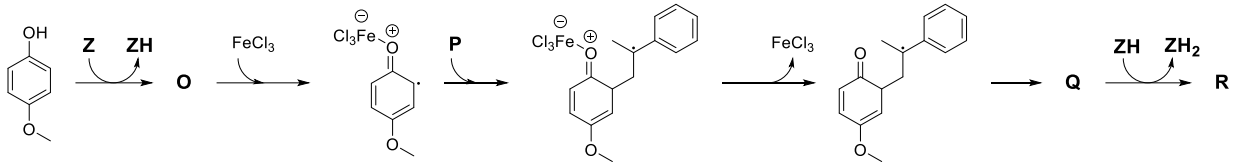
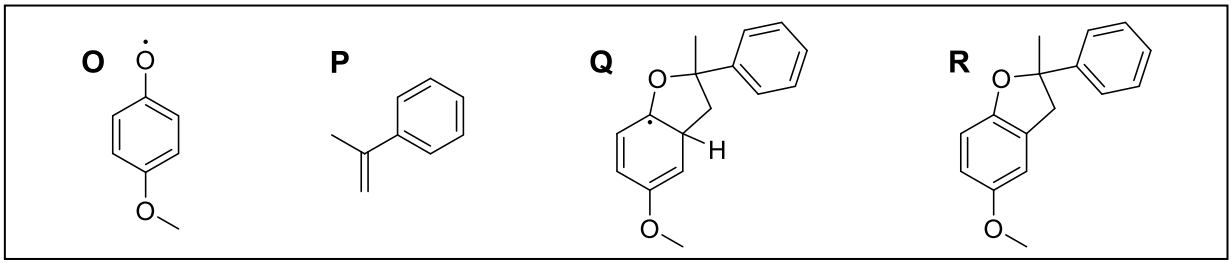


Abbildung 4: Reaktionsschema für die Bildung von 5-Methoxy-2-methyl-2-phenyl-2,3-dihydrobenzofuran (**R**).

Hinweise:

- Bei Verbindung **Z** handelt es sich um 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon.
- Bei dieser Reaktion werden Wasserstoffradikale (H·) schrittweise auf **Z** übertragen.
- Eisen(III)-chlorid ($FeCl_3$) führt zum Verschieben der Radikalfunktion vom Sauerstoff in den Ring.
- **O** und **Q** sind Radikale.
- Bei der Bildung von **Q** findet eine intramolekulare Zyklisierung statt.
- **R** hat die Summenformel $C_{16}H_{16}O_2$ und enthält 3 Ringe.

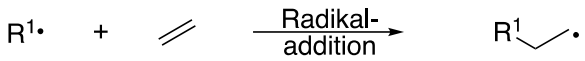
*h) Geben Sie die Strukturformeln von **O**, **P**, **Q** und **R** an.*



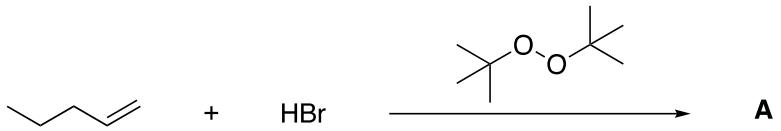
Aufgabe 2-07 Radikale Ansichten 40 Punkte

Radikalische Spezies sind attraktive Intermediate in organischen Reaktionen, da sie aufgrund ihrer hohen Reaktivität eine Vielzahl an Reaktionen eingehen können. Diese hohe Reaktivität geht jedoch häufig mit einer verringerten Selektivität einher. Grund hierfür ist, dass Radikale „ungeduldige Spezies" sind und meist schnell mit dem nächstbesten Molekül reagieren.
Im Allgemeinen gibt es zwei Typen von Reaktionsschritten radikalischer Reaktionen: Atomtransferreaktionen sowie Radikaladditionen.

$$R^1\bullet + X{-}R^2 \xrightarrow[\text{transfer}]{\text{Atom-}} R^1{-}X + \bullet R^2$$



Unter geeigneten Bedingungen lassen sich Radikalreaktionen jedoch sehr gu steuern. Wird beispielsweise 1-Penten mit Bromwasserstoff sowie Di-*tert*-butylperoxid umgesetzt, so wird Produkt **A** selektiv und in guten Ausbeuten erhalten.



a) *Geben Sie die Struktur von Produkt A an.*

b) *Formulieren Sie den vollständigen Mechanismus der Radikalkettenreaktion inklusive Kettenstart, Kettenfortpflanzung sowie Kettenabbruch. Für letzteren nennen Sie mindestens zwei Beispiele. Ordnen Sie die Kettenfortpflanzungsschritte den Reaktionsklassen Radikaladdition bzw. Atomtransferreaktion zu.*

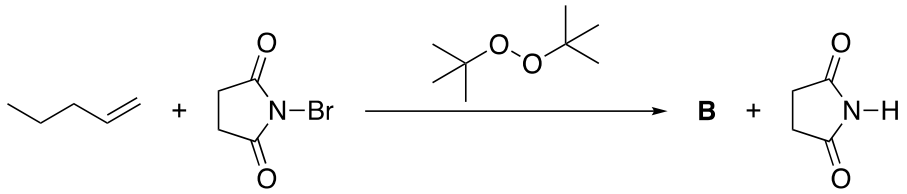
Kettenstart

Kettenfortpflanzung

Kettenabbruch

c) *Begründen Sie kurz, warum Produkt A regioselektiv gebildet wird, und geben Sie die Struktur des möglichen Nebenproduktes an.*

Wird unter ansonsten identischen Bedingungen *N*-Bromsuccinimid anstelle von HBr als Reaktionspartner verwendet, so wird ein alternatives Produkt **B** (molare Masse: 149,0 g/mol) erhalten.



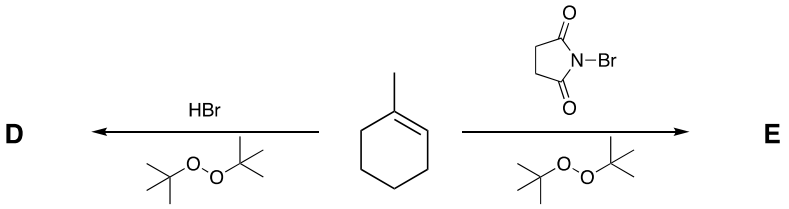
d) Geben Sie die Struktur von B an.

e) Formulieren Sie die Kettenfortpflanzungsschritte der Reaktion, die zur Bildung von Produkt B führen. Beginnen Sie ausgehend von Br •. Kennzeichnen Sie außerdem, wenn es sich bei dem jeweiligen Reaktionsschritt um eine Radikaladdition bzw. eine Atomtransferreaktion handelt.

Tipp: *N*-Bromsuccinimid reagiert in einem Reaktionsschritt via einer Syn-/Komproportionierungsreaktion.

f) Begründen Sie unter Zuhilfenahme geeigneter Strukturen, welches Nebenprodukt C in kleinen Mengen gebildet wird.

Wird 1-Methylcyclohexen unter den genannten Bromierungsbedingungen umgesetzt, so werden zwei Hauptprodukte **D** und **E** erhalten.

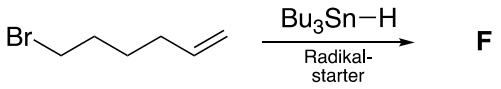


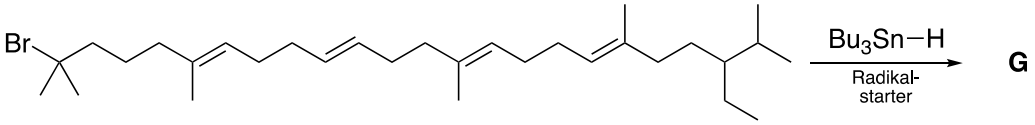
g) Geben Sie die Strukturen von D und E an.

D	**E**

Besonders elegant lassen sich radikalische Reaktionen in Form von Atomtransfer-Radikaladditions-Kaskaden verwirklichen.

h) Geben Sie die Produkte der folgenden Radikalkaskaden an:





Tipp: Intramolekulare Reaktionen sind meistens schneller als intermolekulare Reaktionen.

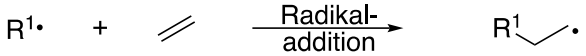
F
G

Aufgabe 2-07 Radikale Ansichten 40 Punkte

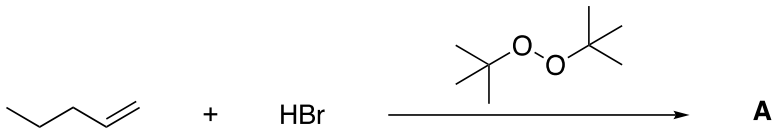
Radikalische Spezies sind attraktive Intermediate in organischen Reaktionen, da sie aufgrund ihrer hohen Reaktivität eine Vielzahl an Reaktionen eingehen können. Diese hohe Reaktivität geht jedoch häufig mit einer verringerten Selektivität einher. Grund hierfür ist, dass Radikale „ungeduldige Spezies" sind und meist schnell mit dem nächstbesten Molekül reagieren.

Im Allgemeinen gibt es zwei Typen von Reaktionsschritten radikalischer Reaktionen: Atomtransferreaktionen sowie Radikaladditionen.

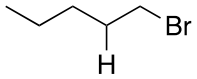
$$R^1\bullet + X{-}R^2 \xrightarrow[\text{transfer}]{\text{Atom-}} R^1{-}X + \bullet R^2$$



Unter geeigneten Bedingungen lassen sich Radikalreaktionen jedoch sehr gut steuern. Wird beispielsweise 1-Penten mit Bromwasserstoff sowie Di-*tert*-butylperoxid umgesetzt, so wird Produkt **A** selektiv und in guten Ausbeuten erhalten.



a) Geben Sie die Struktur von Produkt A an.



A

b) Formulieren Sie den vollständigen Mechanismus der Radikalkettenreaktion inklusive Kettenstart, Kettenfortpflanzung sowie Kettenabbruch. Für letzteren nennen Sie mindestens zwei Beispiele. Ordnen Sie die Kettenfortpflanzungsschritte den Reaktionsklassen Radikaladdition bzw. Atomtransferreaktion zu.

Kettenstart:

Homolytische Bindungsspaltung, Br• Erzeugung

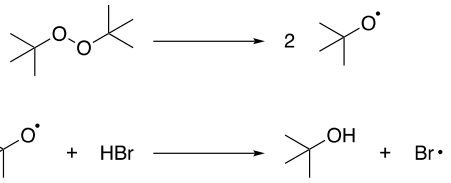
Kettenfortpflanzung:

Radikaladdition, Atom-Transfer, HBr als Reagenz, Organische Radikal-Spezies

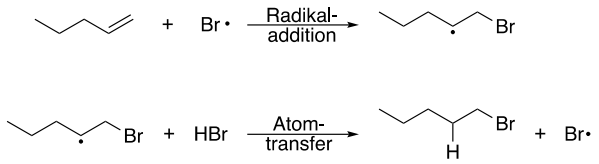
Kettenabbruch:

Abbruch durch Rekombination von Radikalen, 2 Strukturen

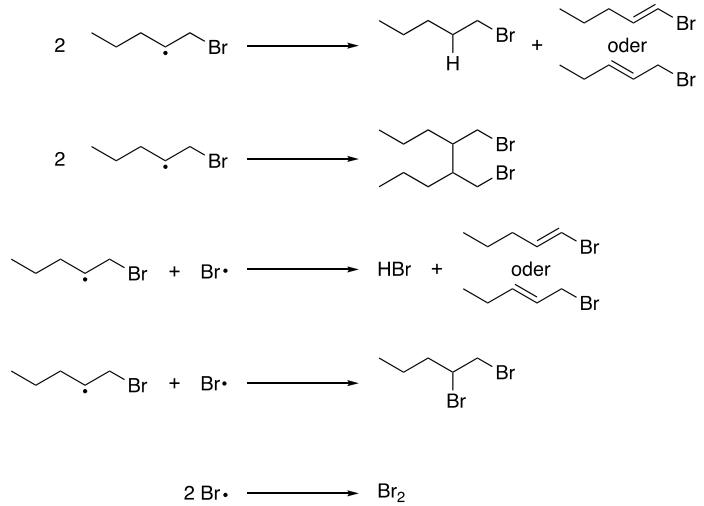
Kettenstart:



Kettenfortpflanzung:

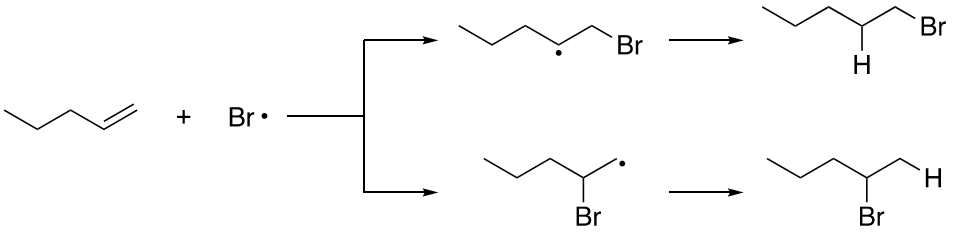


Kettenabbruch (z. B.):

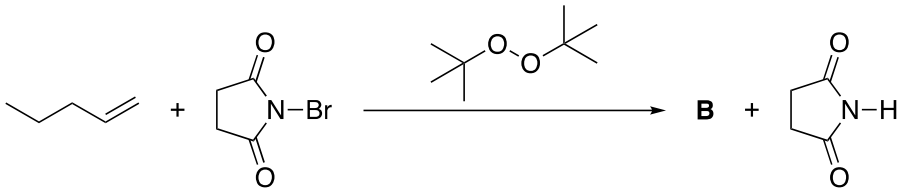


c) Begründen Sie kurz, warum Produkt A regioselektiv gebildet wird, und geben Sie die Struktur des möglichen Nebenproduktes an.

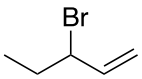
Bei der Radikaladdition könnten prinzipiell zwei Alkylradikale gebildet werden. Es wird selektiv das stabilere sekundäre Alkylradikal (Stabilisierung durch Hyperkonjugation) gebildet, welches anschließend zu Produkt **A** reagiert.



Wird unter ansonsten identischen Bedingungen *N*-Bromsuccinimid anstelle von HBr als Reaktionspartner verwendet, so wird ein alternatives Produkt **B** (molare Masse: 149,0 g/mol) erhalten.



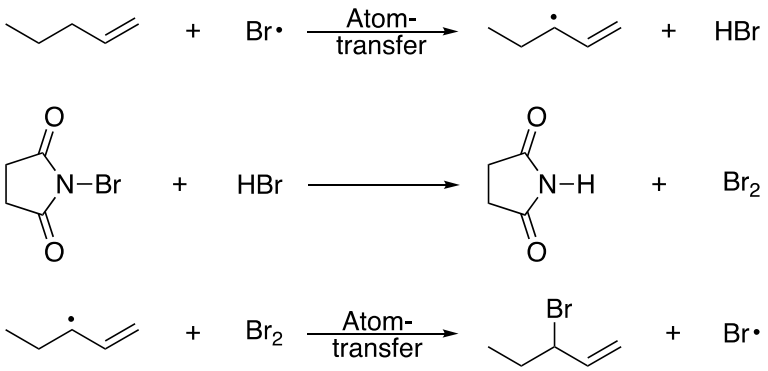
d) Geben Sie die Struktur von B an.



e) Formulieren Sie die Kettenfortpflanzungsschritte der Reaktion, die zur Bildung von Produkt B führen. Beginnen Sie ausgehend von Br •. Kennzeichnen Sie außerdem, wenn es sich bei dem jeweiligen Reaktionsschritt um eine Radikaladdition bzw. eine Atomtransferreaktion handelt.

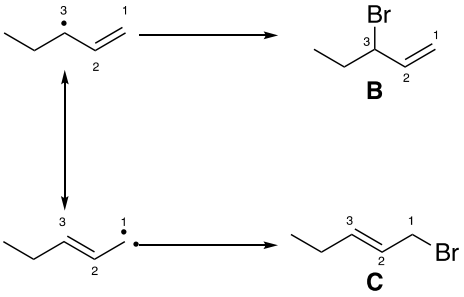
Tipp: *N*-Bromsuccinimid reagiert in einem Reaktionsschritt via einer Syn-/Komproportionierungsreaktion.

Kettenfortpflanzung:

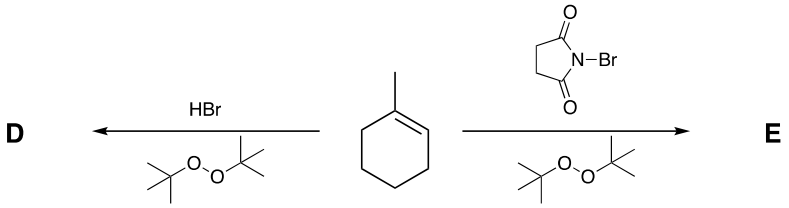


f) Begründen Sie unter Zuhilfenahme geeigneter Strukturen, welches Nebenprodukt C in kleinen Mengen gebildet wird.

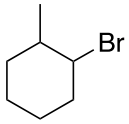
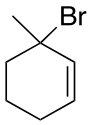
Die Reaktion verläuft über ein mesomeriestabilisiertes Allylradikal. In diesem Allylradikal ist das ungepaarte Elektron über die Kohlenstoffatome C1 und C3 delokalisiert, wobei das Radikal aufgrund der zusätzlichen Hyperkonjugation eher am C3-Kohlenstoff zu lokalisieren ist. Aus diesem Grund wird 3-Brompent-1-en (**B**) als Hauptprodukt sowie 1-Brompent-2-en (**C**) als Nebenprodukt gebildet.



Wird 1-Methylcyclohexen unter den genannten Bromierungsbedingungen umgesetzt, so werden zwei Hauptprodukte **D** und **E** erhalten.

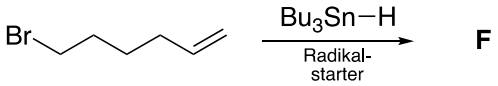


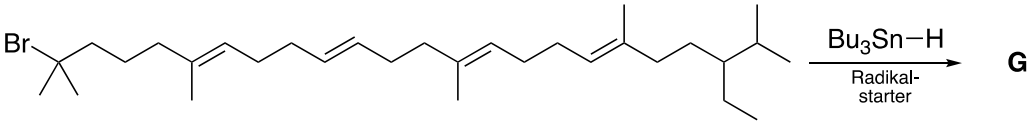
g) Geben Sie die Strukturen von D und E an.

D	E
 **D**	 **E**

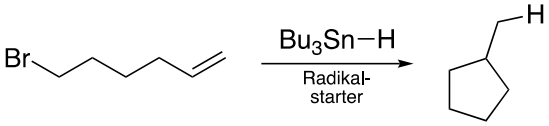
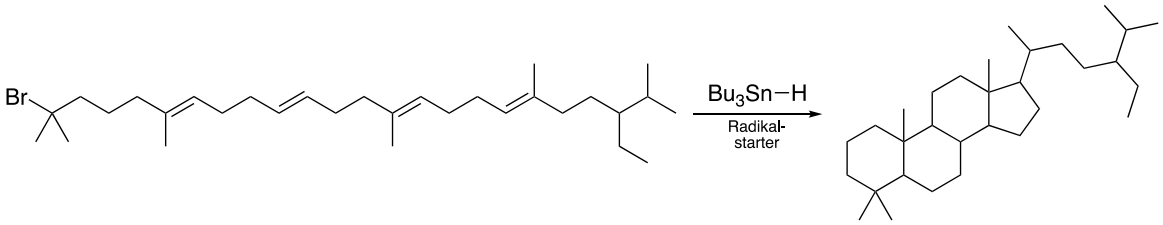
Besonders elegant lassen sich radikalische Reaktionen in Form von Atomtransfer-Radikaladditions-Kaskaden verwirklichen.

h) Geben Sie die Produkte der folgenden Radikalkaskaden an:





Tipp: Intramolekulare Reaktionen sind meistens schneller als intermolekulare Reaktionen.

F

G 

Internationale ChemieOlympiade

Auswahlverfahren 3. Runde 2020 Klausur 1

Vorname:	**«Vorname»**
Nachname:	**«Nachname»**
Geburtsdatum:	**«Geburtsdatum»**
Bundesland:	**«Bundesland_KS»**
Klausurcode:	**«Klausurcode»**

Beginnen Sie erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

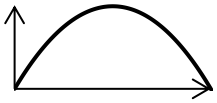
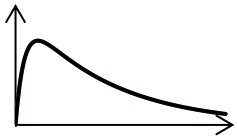
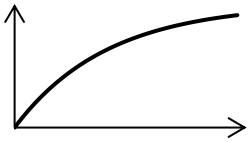
Zeit	240 min.
Nötige Berechnungen	Schreiben Sie sie in die zugehörigen Kästen, ohne Rechnungen gibt es keine Punkte.
Atommassen	Benutzen Sie nur das gegebene Periodensystem.
Konstanten	Benutzen Sie nur die Werte aus der Formelsammlung.
Ergebnisse	Nur in die zugehörigen Kästen in der Klausur, nichts anderes wird korrigiert.
Schmierpapier	Benutzen Sie die freien Rückseiten. Das dort Geschriebene wird allerdings nicht bewertet.

Viel Erfolg!

Aufgabe 3-01 **Multiple Choice** **10 Punkte**

Es können mehrere Antworten korrekt sein. Kreuzen Sie an!

a) Welcher Kurvenverlauf zeigt den Konzentrationsverlauf des Zwischenproduktes einer zweistufigen Reaktion, bei der der zweite Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist?

			
☐	☐	☐	☐

b) Wie ist das Kohlenstoffatom in Ameisensäure (HCO_2H) hybridisiert?

sp	sd^5	sp^2	p^2	sp^3d^2
☐	☐	☐	☐	☐

c) Welche Molekülgeometrie weist Schwefelhexaflourid (SF_6) auf?

tetraedrisch	trigonal-pyramidal	quadratisch-planar	oktaedrisch	bisphenoidal
☐	☐	☐	☐	☐

d) Welche Elektronenkonfiguration weist metallisches Silber auf?

$[Kr]4d^65s^25p^3$	$[Ar]\ 3d^94s^2$	$[Kr]4d^{10}5s^1$	$[Kr]5s^24d^9$	$[Xe]\ 5d^{10}6s^1$
☐	☐	☐	☐	☐

e) In welcher Größenordnung liegt die Wellenlänge von Röntgenstrahlung?

1 m	1 cm	1 mm	1 nm	1 µm
☐	☐	☐	☐	☐

f) Welches Kation hat den größten Ionenradius?

Al^{3+}	Cu^+	Zn^{2+}	Sr^{2+}	K^+
☐	☐	☐	☐	☐

g) Thermodynamik: Der Hess'sche Satz besagt, dass…

☐	die Enthalpieänderung eines Gesamtprozesses gleich der Summe der Enthalpieänderungen der Teilprozesse ist.
☐	die Reaktionsenthalpie vom Reaktionsweg abhängig ist.
☐	die Reaktionsenthalpie von der Anzahl der Reaktions-schritte abhängig ist.
☐	die Bildungsenthalpie eines Stoffes immer konstant ist.
☐	die Reaktionsenthalpie nicht vom Reaktionsweg abhängig ist.

h) Eine Zustandsänderung, bei der sich das Volumen des Systems nicht ändert, ist…?

adiabatisch	isochor	isotherm	isobar	isentropisch
☐	☐	☐	☐	☐

i) Welche(-r) der folgenden Substituenten weisen einen +M-Effekt auf?

$-CH_3$	$-NH_2$	$-Cl$	$-SO_3H$	$-NO_2$
☐	☐	☐	☐	☐

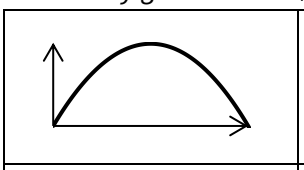
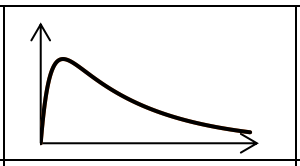
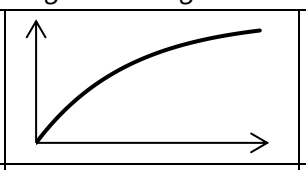
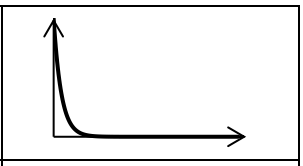
j) Was besagt die Hückel-Regel (für planare, durchkonjugierte monocyclische Moleküle)?

Verbindungen mit [4n]-π-Elektronen sind besonders stabil	Verbindungen mit [4n+2]-π-Elektronen sind besonders stabil	Monocyclische Moleküle sind immer besonders stabil	Verbindungen mit [4n]-π-Elektronen sind instabil	Verbindungen mit [4n+2]-π-Elektronen sind instabil
☐	☐	☐	☐	☐

Aufgabe 3-01 **Multiple Choice** **10 Punkte**

Es können mehrere Antworten korrekt sein. Kreuzen Sie an!

a) Welcher Kurvenverlauf zeigt den Konzentrationsverlauf des Zwischenproduktes einer zweistufigen Reaktion, bei der der zweite Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist?

			
☐	X	☐	☐

b) Wie ist das Kohlenstoffatom in Ameisensäure (HCO_2H) hybridisiert?

sp	sd^5	sp^2	p^2	sp^3d^2
☐	☐	X	☐	☐

c) Welche Molekülgeometrie weist Schwefelhexaflourid (SF_6) auf?

tetraedrisch	trigonal-pyramidal	quadratisch-planar	oktaedrisch	bisphenoidal
☐	☐	☐	X	☐

d) Welche Elektronenkonfiguration weist metallisches Silber auf?

$[Kr]4d^65s^25p^3$	$[Ar]\ 3d^94s^2$	$[Kr]4d^{10}5s^1$	$[Kr]5s^24d^9$	$[Xe]\ 5d^{10}6s^1$
☐	☐	X	☐	☐

e) In welcher Größenordnung liegt die Wellenlänge von Röntgenstrahlung?

1 m	1 cm	1 mm	1 nm	1 µm
☐	☐	☐	X	☐

f) Welches Kation hat den größten Ionenradius?

Al^{3+}	Cu^+	Zn^{2+}	Sr^{2+}	K^+
☐	☐	☐	☐	X

g) Thermodynamik: Der Hess'sche Satz besagt, dass…

X	die Enthalpieänderung eines Gesamtprozesses gleich der Summe der Enthalpieänderungen der Teilprozesse ist.
☐	die Reaktionsenthalpie vom Reaktionsweg abhängig ist.
☐	die Reaktionsenthalpie von der Anzahl der Reaktions-schritte abhängig ist.
☐	die Bildungsenthalpie eines Stoffes immer konstant ist.
X	die Reaktionsenthalpie nicht vom Reaktionsweg abhängig ist.

h) Eine Zustandsänderung, bei der sich das Volumen des Systems nicht ändert, ist…?

adiabatisch	isochor	isotherm	isobar	isentropisch
☐	X	☐	☐	☐

i) Welche(-r) der folgenden Substituenten weisen einen +M-Effekt auf?

$-CH_3$	$-NH_2$	-Cl	$-SO_3H$	$-NO_2$
☐	X	X	☐	☐

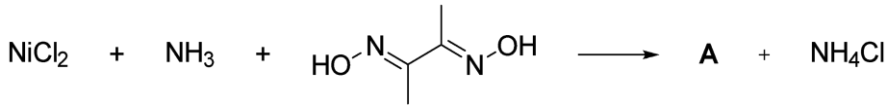
j) Was besagt die Hückel-Regel (für planare, durchkonjugierte, monocyclische Moleküle)?

Verbindungen mit [4n]-π-Elektronen sind besonders stabil	Verbindungen mit [4n+2]-π-Elektronen sind besonders stabil	Monocyclische Moleküle sind immer besonders stabil	Verbindungen mit [4n]-π-Elektronen sind instabil	Verbindungen mit [4n+2]-π-Elektronen sind instabil
☐	X	☐	X	☐

3-02 Schwerer Ni(e)derschlag 26 Punkte

Als Gravimetrie wird ein quantitatives Analyseverfahren bezeichnet, welches auf der Bestimmung von Stoffmengen durch Bestimmung der Masse eines Niederschlages beruht. Im Allgemeinen gibt es drei Arten der Gravimetrie: Fällungsanalyse, Elektrogravimetrie und Thermogravimetrie.

Bei der Fällungsanalyse wird das zu bestimmende Ion in eine Fällungsform gebracht. Ein Beispiel dazu ist die Fällung von Ni^{2+}-Ionen mit dem spezifischen Komplexbildner Diacetyldioxim (DAD). Zur Konzentrationsbestimmung einer Probe von $NiCl_2$ werden 50,00 mL dieser Lösung mit 240 mL ethanolischer DAD-Lösung (w = 0,5 %) versetzt und durch Zugabe von 10 mL verdünnter Ammoniaklösung leicht alkalisch eingestellt.



*a) Vervollständigen Sie die Reaktionsgleichung der Fällung von $NiCl_2$ mit DAD stöchiometrisch korrekt und zeichnen Sie die Strukturformel des Nickelkomplexes **A**.*

Bei der gravimetrischen Analyse wird ein Tiegel leer eingewogen, der gesamte gefällte Niederschlag darin aufgefangen, zur Massenkonstanz getrocknet und anschließend gewogen. Das Leergewicht des Tiegels beträgt 60,3852 g. Nach dem Erreichen der Massenkonstanz wiegt der Tiegel 60,6168 g.

b) Berechnen Sie die Konzentration der $NiCl_2$-Lösung ($M(Ni) = 58{,}69\,\frac{g}{mol}$, $M(DAD) = 116{,}12\,\frac{g}{mol}$).

Vor der Fällung von Ni^{2+} mit DAD kann die Probenlösung z. B. mit Tartrat oder Citrat versetzt werden.

c) Erläutern Sie kurz und prägnant, wozu die Zugabe von Tartrat oder Citrat dienen kann.

Das Verhältnis zwischen der molaren Masse des zu analysierenden Ions und der molaren Masse des gefällten Komplexes wird als gravimetrischer Faktor f bezeichnet. Für drei unterschiedliche Ni(II)-Komplexe werden die gravimetrischen Faktoren f_1 = 0,05, f_2 = 0,10 und f_3 = 0,50 erhalten.

d) Bestimmen Sie, für welchen gravimetrischen Faktor die gravimetrische Bestimmung am genauesten erfolgt und begründen Sie Ihre Entscheidung.

Die Konzentrationsbestimmung derselben $NiCl_2$-Lösung kann auch mittels Coulometrie erfolgen. Dazu werden 50,00 mL dieser Lösung mittels eines Ammoniak/Ammoniumnitrat-Puffers auf einen pH von ca. 10 eingestellt, wodurch sich der oktaedrische Ni-Komplex **B** bildet. Anschließend wird bei einer Stromstärke von 0,2500 A für zehn Minuten vollständig elektrolysiert. Dabei wird die umgesetzte elektrische Ladung an einer Arbeitselektrode gemessen.

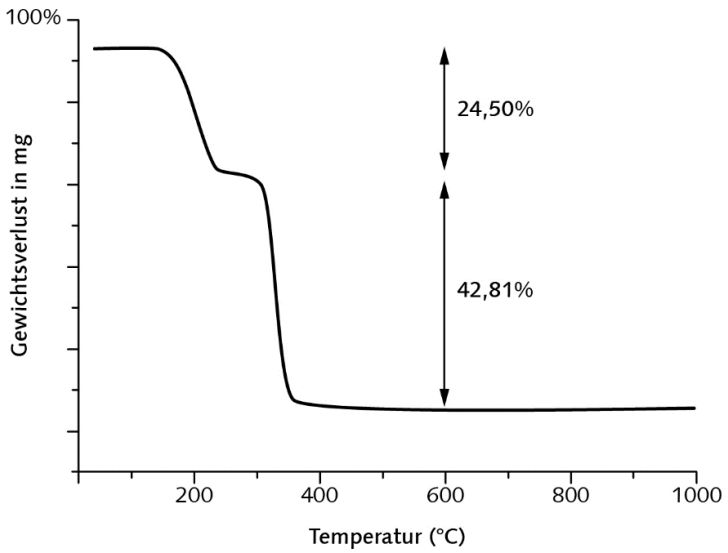
Bei dem zweiten Verfahren, der Elektrogravimetrie, wird dieselbe Lösung unter denselben Bedingungen für 15 Minuten mittels zweier zuvor eingewogener Platinelektroden (m = 15,7998 g) elektrolysiert. Anschließend wird die Kathode gründlich mit Wasser abgespült, getrocknet und zur Massenkonstanz bei 15,8460 g gewogen.

*e) Geben Sie die Reaktionsgleichung der Bildung des Komplexes **B** an.*

f) Geben Sie an, welche Reaktionen an der Anode und der Kathode ablaufen.

g) Vergleichen Sie die Werte der Masse von Nickel nach der coulometrischen und der elektrogravimetrischen Bestimmung.

Für weitere Analysen wird aus einer Probe derselben $NiCl_2$-Lösung ein Oxalatkomplex der Form $K_2[Ni(C_2O_4)_2] \cdot x\ H_2O$ ausgefällt. Der Gehalt an Kristallwasser dieses Komplexes wird mittels Thermogravimetrie bestimmt. Dazu wird der Komplex langsam erhitzt und der experimentell bestimmte Massenverlust gegen die Temperatur aufgetragen.



Graphik nach *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18447-18453.

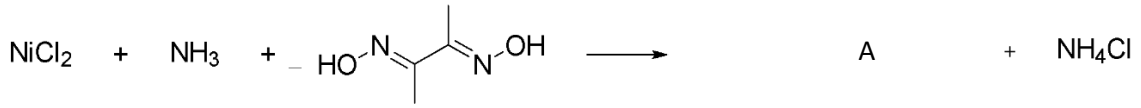
h) Bestimmen Sie den stöchiometrischen Faktor x.
($M(K_2[Ni(C_2O_4)_2]) = 312{,}93\ \frac{g}{mol}$, $M(H_2O) = 18{,}016\ \frac{g}{mol}$).

i) *Vergleichen Sie den experimentell ermittelten Massenverlust an Kristallwasser und Oxalat mit dem theoretischen Massenverlust und berechnen Sie die jeweilige relative Abweichung.*

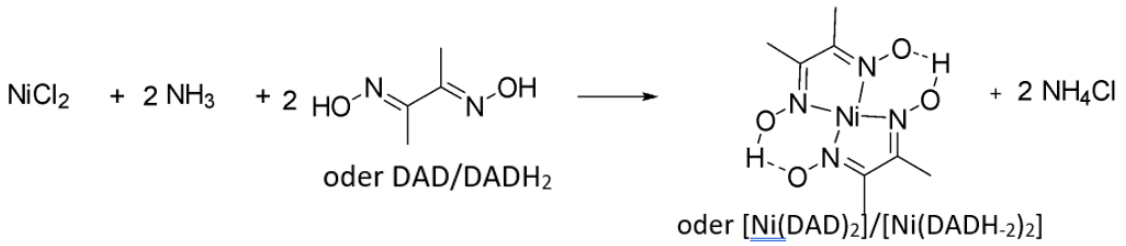
3-02 Schwerer Ni(e)derschlag 26 Punkte

Als Gravimetrie wird ein quantitatives Analyseverfahren bezeichnet, welches auf der Bestimmung von Stoffmengen durch Bestimmung der Masse eines Niederschlages beruht. Im Allgemeinen gibt es drei Arten der Gravimetrie: Fällungsanalyse, Elektrogravimetrie und Thermogravimetrie.

Bei der Fällungsanalyse wird das zu bestimmende Ion in eine Fällungsform gebracht. Ein Beispiel dazu ist die Fällung von Ni^{2+}-Ionen mit dem spezifischen Komplexbildner Diacetyldioxim (DAD). Zur Konzentrationsbestimmung einer Probe von $NiCl_2$ werden 50,00 mL dieser Lösung mit 240 mL ethanolischer DAD-Lösung (w = 0,5 %) versetzt und durch Zugabe von 10 mL verdünnter Ammoniaklösung leicht alkalisch eingestellt.



*a) Vervollständigen Sie die Reaktionsgleichung der Fällung von $NiCl_2$ mit DAD stöchiometrisch korrekt und zeichnen Sie die Strukturformel des Nickelkomplexes **A**.*



Bei der gravimetrischen Analyse wird ein Tiegel leer eingewogen, der gesamte gefällte Niederschlag darin aufgefangen, zur Massenkonstanz getrocknet und anschließend gewogen. Das Leergewicht des Tiegels beträgt 60,3852 g. Nach dem Erreichen der Massenkonstanz wiegt der Tiegel 60,6168 g.

b) Berechnen Sie die Konzentration der $NiCl_2$-Lösung ($M(Ni) = 58{,}69\,\frac{g}{mol}$, $M(DAD) = 116{,}12\,\frac{g}{mol}$).

$$m(\text{Komplex}) = 60{,}6168\ \text{g} - 60{,}3852\ \text{g} = 0{,}2316\ \text{g}$$

$$f = \frac{M(\text{Ni})}{M(\text{Komplex})} = \frac{58{,}69\,\frac{\text{g}}{\text{mol}}}{288{,}91\,\frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0{,}203$$

$$m(\text{Ni}) = f \cdot m(\text{Komplex}) = 0{,}203 \cdot 0{,}2316\ \text{g} = 0{,}04701\ \text{g}$$

$$c(\text{NiCl}_2) = \frac{m(\text{Ni})}{M(\text{Ni}) \cdot V} = \frac{0{,}04701\ \text{g}}{58{,}69\,\frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0{,}050\ \text{L}} = 0{,}0160\,\frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Vor der Fällung von Ni^{2+} mit DAD kann die Probenlösung z. B. mit Tartrat oder Citrat versetzt werden.

c) Erläutern Sie kurz und prägnant, wozu die Zugabe von Tartrat oder Citrat dienen kann.

Tartrat oder Citrat können dazu dienen, andere Ionen, die die Analyse von Ni^{2+} stören würden, als Tartrat- bzw. Citrat-Komplexe zu maskieren und so die gravimetrische Analyse zu ermöglichen.

Das Verhältnis zwischen der molaren Masse des zu analysierenden Ions und der molaren Masse des gefällten Komplexes wird als gravimetrischer Faktor f bezeichnet. Für drei unterschiedliche Ni(II)-Komplexe werden die gravimetrischen Faktoren f_1 = 0,05, f_2 = 0,10 und f_3 = 0,50 erhalten.

d) Bestimmen Sie, für welchen gravimetrischen Faktor die gravimetrische Bestimmung am genauesten erfolgt und begründen Sie Ihre Entscheidung.

Bei der Gravimetrie, muss wie bei jeder quantitativen Analyse, exakt gearbeitet werden, da schon kleine Ungenauigkeiten einen signifikanten Einfluss auf das Analyseergebnis haben können. Je kleiner der gravimetrische Faktor, desto größer die Molmassendifferenz zwischen zu analysierendem Ion und dem Komplex. Bei einem kleinen Faktor f fallen Ungenauigkeiten z. B. beim Wiegen oder einem Transfer des Niederschlags weniger ins Gewicht als bei einem größeren Faktor f.

Die Konzentrationsbestimmung derselben $NiCl_2$-Lösung kann auch mittels Coulometrie erfolgen. Dazu werden 50,00 mL dieser Lösung mittels eines Ammoniak/Ammoniumnitrat-Puffers auf einen pH von ca. 10 eingestellt, wodurch sich der oktaedrische Ni-Komplex **B** bildet. Anschließend wird bei einer Stromstärke von 0,2500 A für zehn Minuten vollständig elektrolysiert. Dabei wird die umgesetzte elektrische Ladung an einer Arbeitselektrode gemessen.

Bei dem zweiten Verfahren, der Elektrogravimetrie, wird dieselbe Lösung unter denselben Bedingungen für 15 Minuten mittels zweier zuvor eingewogener Platinelektroden (m = 15,7998 g) elektrolysiert. Anschließend wird die Kathode gründlich mit Wasser abgespült, getrocknet und zur Massenkonstanz bei 15,8460 g gewogen.

*e) Geben Sie die Reaktionsgleichung der Bildung des Komplexes **B** an.*

$$NiCl_2 + 6\,NH_3 \longrightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2\,Cl^-$$

f) Geben Sie an, welche Reaktionen an der Anode und der Kathode ablaufen.

Kathode:

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Ni + 6\,NH_3$$

Anode:

$$4\,OH^- \longrightarrow 2\,H_2O + O_2 + 4\,e^- \text{ oder } 2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\,e^-$$

g) Vergleichen Sie die Werte der Masse von Nickel nach der coulometrischen und der elektrogravimetrischen Bestimmung.

Coulometrie:

$$Q = I \cdot t = 0{,}25\ \mathrm{A} \cdot 600\ \mathrm{s} = 150\ \mathrm{C}$$

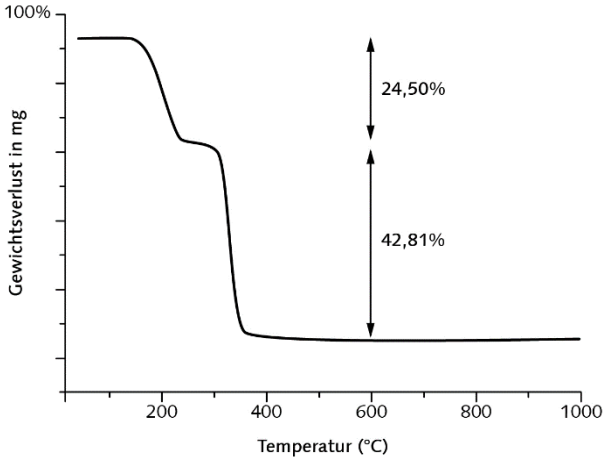
$$m(\mathrm{Ni})_C = \mathrm{M} \cdot \frac{Q}{z \cdot F} = 58{,}69\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}} \cdot \frac{150\ \mathrm{C}}{2 \cdot 96485\,\frac{\mathrm{C}}{\mathrm{mol}}} = 0{,}0456\ \mathrm{g}$$

Elektrogravimetrie:

$$m(\mathrm{Ni})_E = m_{\text{Elektrode nachher}} - m_{\text{Elektrode vorher}} = 15{,}8460\ \mathrm{g} - 15{,}7998\ \mathrm{g} = 0{,}0462\ \mathrm{g}$$

Der Wert der coulometrischen Bestimmung ist kleiner als der der elektrogravimetrischen

Für weitere Analysen wird aus einer Probe derselben $NiCl_2$-Lösung ein Oxalatkomplex der Form $K_2[Ni(C_2O_4)_2] \cdot x\ H_2O$ ausgefällt. Der Gehalt an Kristallwasser dieses Komplexes wird mittels Thermogravimetrie bestimmt. Dazu wird der Komplex langsam erhitzt und der experimentell bestimmte Massenverlust gegen die Temperatur aufgetragen.



Graphik nach *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18447-18453.

h) Bestimmen Sie den stöchiometrischen Faktor x.
($M(K_2[Ni(C_2O_4)_2]) = 312{,}93\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$, $M(H_2O) = 18{,}016\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$).

$M_{ges} = M(\text{Komplex}) + x \cdot M(H_2O)$

1. Schritt entspricht Verlust an Wasser:

$x \cdot M(H_2O) = 0{,}245 \cdot M_{\text{ges}} = 0{,}245 \cdot \big(M(\text{Komplex}) + x \cdot M(H_2O)\big)$

$0{,}755 \cdot x \cdot M(H_2O) = 0{,}245 \cdot M(\text{Komplex})$

$$x = \frac{0{,}245 \cdot M(\text{Komplex})}{0{,}755 \cdot M(H_2O)} = \frac{0{,}245 \cdot 312{,}93\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}}{0{,}755 \cdot 18{,}016\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}} = 5{,}64 \approx 6$$

i) Vergleichen Sie den experimentell ermittelten Massenverlust an Kristallwasser und Oxalat mit dem theoretischen Massenverlust und berechnen Sie die jeweilige relative Abweichung.

H_2O:

$$w_{\text{theor}} = \frac{6 \cdot M(\text{H}_2\text{O})}{M_{ges}} = \frac{6 \cdot 18{,}016\,\frac{\text{g}}{\text{mol}}}{421{,}02\,\frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 25{,}67\ \%$$

$$\frac{\Delta w}{w_{\text{exp}}} = \frac{25{,}67\ \% - 24{,}50\ \%}{24{,}50\ \%} = 4{,}78\ \%$$

Oxalat

$$w_{\text{theor}} = \frac{2 \cdot M(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) - 2 \cdot M(\text{O})}{M_{ges}} = \frac{2 \cdot 88{,}02\,\frac{\text{g}}{\text{mol}} - 2 \cdot 16{,}00\,\frac{\text{g}}{\text{mol}}}{312{,}93\,\frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 46{,}03\ \%$$

$$\frac{\Delta w}{w_{\text{exp}}} = \frac{46{,}03\ \% - 42{,}81\ \%}{42{,}81\ \%} = 7{,}52\ \%$$

3-03 pH-Wert, Oxoniumion? ...und mehr! 34 Punkte

Im Folgenden wird $c_{\mathrm{GG}}(X)$ für die Konzentration im Gleichgewicht und $c_0(X)$ für die Anfangskonzentration der Substanz X verwendet.

250 mL HI-Lösung werden aus 62,0 mL Iodwasserstoff bei 25 °C und 10^5 Pa hergestellt.

a) Berechnen Sie den pH-Wert dieser Lösung. $\left(V_m = 24{,}79 \cdot 10^{-3}\ \frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{mol}}\right)$

Bei sehr kleiner Konzentration einer Säure muss allerdings die Autoprotolyse des Wassers betrachtet werden: $\mathrm{H_2O} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{OH^-} + \mathrm{H_3O^+}$. Die gesamte Konzentration von $\mathrm{H_3O^+}$ setzt sich aus der Dissoziation der Säure und des Wassers zusammen.

b) Modifizieren Sie die Gleichung für eine starke Säure, $c_{GG}(\mathrm{H_3O^+}) = c_0(\mathrm{HA})$*, so, dass ein Ausdruck für* $c_{GG}(\mathrm{H_3O^+})$ *bei kleiner Konzentration mit Berücksichtigung der Autoprotolyse des Wassers erhalten wird.*

100 mL einer 0,1 M NaOH-Lösung wird mit einer 0,10 M HCl-Maßlösung titriert.

c) Skizzieren Sie die Titrationskurve und markieren Sie den Äquivalenzpunkt.

Titriert man allerdings 100 mL einer 0,10 M Ammoniaklösung ($pK_b = 4{,}74$) anstatt der NaOH-Lösung, wird die Titrationskurve etwas anders aussehen.

d) Skizzieren Sie diese und berechnen Sie den pH-Wert vor der Titration und am Äquivalenzpunkt.

Skizze:

Vor der Titration:

pH=_____

Am Äquivalenzpunkt:

e) Erläutern Sie, welches chemische System am Halbäquivalenzpunkt gebildet wird.

Am Halbäquivalenzpunkt gibt es eine einfache Beziehung zwischen pH-Wert und pK_s-Wert: pH = pK_s.

f) Leiten Sie diese ausgehend von der Definition der Säurekonstante und des Halbäquivalenzpunkts her.

Titration ist eine schnelle quantitative Analysemethode. Diese hat jedoch Einschränkungen: Eine davon ist, dass wässrige Lösungen von sehr schwachen Säuren/Basen nicht titriert werden können, da sie keinen signifikanten pH-Sprung um den Äquivalenzpunkt zeigen. Durch das Austauschen des Lösungsmittels kann diese Einschränkung jedoch behoben werden.

Ein amphoteres Lösungsmittel LH kann Autoprotolyse eingehen:

$\mathrm{LH} + \mathrm{LH} \rightleftharpoons \mathrm{L^-} + \mathrm{LH_2}^+$ mit der Autoprotolysekonstanten $K_{\mathrm{ap}} = c(\mathrm{L^-}) \cdot c(\mathrm{LH_2}^+)$. In einem anderen Lösungsmittel als Wasser mit pK_{ap} = 14 muss die Definition des pH-Wertes angepasst werden: Anstatt $c(\mathrm{H_3O^+})$ wird $c(\mathrm{LH_2}^+)$ logarithmiert. Durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels kann der pH-Sprung deutlich vergrößert werden.

Dimethylsulfoxid (DMSO) ist ein oft verwendetes Lösungsmittel mit pK_{ap} = 33. Es werden 20,0 mL einer Pyrrolidiniumsalz-Lösung mit $c_{\mathrm{Py}} = 0{,}1\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$

a) in Wasser mit Natriumhydroxid-Maßlösung der Konzentration $c_{\mathrm{NaOH}} = 0{,}10\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$,

b) in DMSO mit 0,10 molarer NaDMSO-Maßlösung titriert.

NaDMSO in DMSO ist das Analogon zu NaOH in Wasser.

g) Berechnen Sie für beide Systeme die pH-Werte nach Zugabe von 19,98 mL und 20,02 mL Maßlösung und den pH-Sprung (Differenz aus den beiden pH-Werten). Geben Sie die pH-Werte mit 4 Nachkommastellen an.
Hinweis: ($pK_s\,(Pyrrolidinium)_{Wasser} = 11{,}4$; $pK_s\,(Pyrrolidinium)_{DMSO} = 10{,}8$).

pH-Wert in Wasser nach Zugabe von 20,02 mL:

pH-Wert in Wasser nach Zugabe von 19,98 mL:

pH-Wert in DMSO nach Zugabe von 19,98 mL:

pH=_____

pH-Wert in DMSO nach Zugabe von 20,02 mL:

pH=_____

3-03 pH-Wert, Oxoniumion? …und mehr! 34 Punkte

Im Folgenden wird $c_{\mathrm{GG}}(X)$ für die Konzentration im Gleichgewicht und $c_0(X)$ für die Anfangskonzentration der Substanz X verwendet.

250 mL HI-Lösung werden aus 62,0 mL Iodwasserstoff bei 25 °C und 10^5 Pa hergestellt.

a) Berechnen Sie den pH-Wert dieser Lösung. $\left(V_m = 24{,}79 \cdot 10^{-3}\ \frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{mol}}\right)$

$$n(\mathrm{H}^+) = n(\mathrm{HI}) = \frac{V}{V_m} = \frac{62{,}0\ \mathrm{mL}}{24{,}79 \frac{\mathrm{L}}{\mathrm{mol}}} = 0{,}00250\ \mathrm{mol}$$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0{,}00250\ \mathrm{mol}}{0{,}250\ \mathrm{L}} = 0{,}0100\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$$

$$\mathrm{p}H = -\lg\frac{c}{c^0} = -\lg\frac{0{,}0100\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}}{1\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}} = 2$$

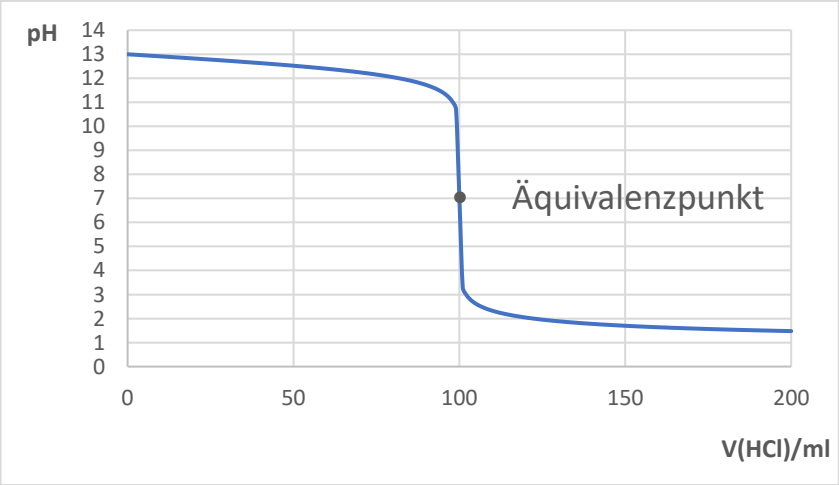
Bei sehr kleiner Konzentration einer Säure muss allerdings die Autoprotolyse des Wassers betrachtet werden: $\mathrm{H_2O} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{OH^-} + \mathrm{H_3O^+}$. Die gesamte Konzentration von $\mathrm{H_3O^+}$ setzt sich aus der Dissoziation der Säure und des Wassers zusammen.

b) Modifizieren Sie die Gleichung für eine starke Säure, $c_{GG}(\mathrm{H_3O^+}) = c_0(\mathrm{HA})$, so, dass ein Ausdruck für $c_{GG}(\mathrm{H_3O^+})$ bei kleiner Konzentration mit Berücksichtigung der Autoprotolyse des Wassers erhalten wird.

$$c_{GG}(\mathrm{H_3O^+}) = c_0(\mathrm{HA}) + c_{GG}(\mathrm{OH^-})$$

100 mL einer 0,1 M NaOH-Lösung wird mit einer 0,10 M HCl-Maßlösung titriert.

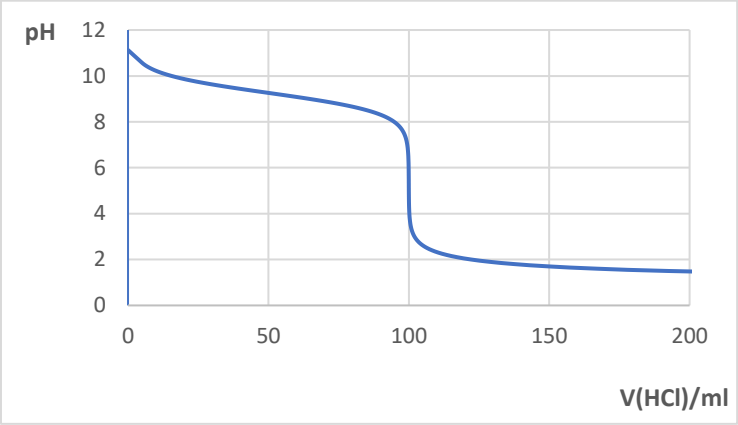
c) Skizzieren Sie die Titrationskurve und markieren Sie den Äquivalenzpunkt.



Eine qualitative Skizze ist ausreichend.

Titriert man allerdings 100 mL einer 0,10 M Ammoniaklösung ($pK_b = 4{,}74$) anstatt der NaOH-Lösung, wird die Titrationskurve etwas anders aussehen.

d) Skizzieren Sie diese und berechnen Sie den pH-Wert vor der Titration und am Äquivalenzpunkt.



Vor der Titration: mittelstarke Base, $c(\mathrm{OH^-}) = -\frac{K_b}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_b}{2}\right)^2 + K_b \cdot c_0(\mathrm{Base})}$

$$= -\frac{10^{-4{,}74}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}}{2} + \sqrt{\left(\frac{10^{-4{,}74}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}}{2}\right)^2 + 10^{-4{,}74}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} \cdot 0{,}10\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}} \approx 1{,}340 \cdot 10^{-3}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$$

$$\mathrm{p}OH = -\lg\frac{c(\mathrm{OH^-})}{c^0} = -\lg\left(\frac{1{,}340 \cdot 10^{-3}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}}{1\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}}\right) \approx 2{,}873$$

$$\mathrm{p}H = 14 - \mathrm{p}OH \approx 11{,}13$$

Am Äquivalenzpunkt: Ammoniak ist nahezu quantitativ zum Ammonium-Ion überführt worden. In der Lösung liegt eine schwache Säure vor. Das Volumen der Lösung hat sich geändert.

$$n(\mathrm{NH_4^+}) = c_0(\mathrm{NH_3}) \cdot V_0 = 0{,}10\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} \cdot 0{,}100\ \mathrm{L} = 0{,}010\ \mathrm{mol}$$

$$c_0(\mathrm{NH_4^+}) = \frac{n(\mathrm{NH_4^+})}{V} = \frac{n(\mathrm{NH_4^+})}{V_0 + V(\mathrm{HCl})} = \frac{0{,}010\ \mathrm{mol}}{0{,}100\ \mathrm{L} + 0{,}100\ \mathrm{L}} = 0{,}050\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$$

$$c(\mathrm{H_3O^+}) = \sqrt{K_a \cdot c_0(\mathrm{NH_4^+})} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot c_0(\mathrm{NH_4^+})} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-4{,}74}} \cdot 0{,}050\ \frac{\mathrm{mol}^2}{\mathrm{L}^2}}$$

$$\approx 5{,}242 \cdot 10^{-6}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$$

$$pH = -\lg\frac{c(\mathrm{H_3O^+})}{c^0} = -\lg\left(\frac{5{,}242 \cdot 10^{-6}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}}{1\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}}\right) \approx 5{,}28$$

der Zugabe der Maßlösung → Plateau am Halbäquivalentpunkt.

e) Erläutern Sie, welches chemische System am Halbäquivalenzpunkt gebildet wird.

Am Halbäquivalenzpunkt liegen Ammoniak und Ammonium-Ionen zu gleichen Teilen vor. Es entsteht ein Puffersystem: Bei der Zugabe von mehr Säure (Base) kann das Puffersystem diese abfangen. Deshalb ändert sich der pH-Wert relativ langsam.

Am Halbäquivalenzpunkt gibt es eine einfache Beziehung zwischen pH-Wert und pK_s-Wert: pH = pK_s.

f) Leiten Sie diese ausgehend von der Definition der Säurekonstante und des Halbäquivalenzpunkts her.

Beziehung: $pH = pK_s$

Eine schwache Säure dissoziiert: $\mathrm{HA} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{A^-} + \mathrm{H_3O^+}$ mit $K_s = \frac{c(\mathrm{A^-})\cdot c(\mathrm{H_3O^+})}{c(\mathrm{HA})\cdot}$

Am Halbäquivalenzpunkt ist die Hälfte der Säure HA verbraucht: $c_{H\ddot{A}P}(\mathrm{HA}) = \frac{1}{2}c_0 \qquad (I)$

Die verbrauchte Säure wird in die korrespondierende Base A^- überführt:

$c_{H\ddot{A}P}(\mathrm{A^-}) = 1 - c_{H\ddot{A}P}(\mathrm{HA}) = c_0 - \frac{1}{2}c_0 = \frac{1}{2}c_0 \qquad (II)$

(I) und (II) in K_s einsetzen: $K_s(H\ddot{A}P) = \frac{c_{H\ddot{A}P}(\mathrm{A^-})\cdot c_{H\ddot{A}P}(\mathrm{H_3O^+})}{c_{H\ddot{A}P}(\mathrm{HA})} = \frac{\frac{1}{2}c_0\cdot c(\mathrm{H_3O^+})}{\frac{1}{2}c_0} = c(\mathrm{H_3O^+})$

$pK_s(H\ddot{A}P) = -\lg\left(\frac{K_s(H\ddot{A}P)}{c^0}\right) = -\lg\left(\frac{c(\mathrm{H_3O^+})}{c^0}\right) = pH$, also $pH = pK_s$. q.e.d.

Titration ist eine schnelle quantitative Analysemethode. Diese hat jedoch Einschränkungen: Eine davon ist, dass wässrige Lösungen von sehr schwachen Säuren/Basen nicht titriert werden können, da sie keinen signifikanten pH-Sprung um den Äquivalenzpunkt zeigen. Durch das Austauschen des Lösungsmittels kann diese Einschränkung jedoch behoben werden.

Ein amphoteres Lösungsmittel LH kann Autoprotolyse eingehen:

$\mathrm{LH} + \mathrm{LH} \rightleftharpoons \mathrm{L^-} + \mathrm{LH_2}^+$ mit der Autoprotolysekonstanten $K_{\mathrm{ap}} = c(\mathrm{L^-}) \cdot c(\mathrm{LH_2}^+)$. In einem anderen Lösungsmittel als Wasser mit pK_{ap} = 14 muss die Definition des pH-Wertes angepasst werden: Anstatt $c(\mathrm{H_3O^+})$ wird $c(\mathrm{LH_2}^+)$ logarithmiert. Durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels kann der pH-Sprung deutlich vergrößert werden.

Dimethylsulfoxid (DMSO) ist ein oft verwendetes Lösungsmittel mit pK_{ap} = 33. Es werden 20,0 mL einer Pyrrolidiniumsalz-Lösung mit $c_{\mathrm{Py}} = 0{,}1\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$

a) in Wasser mit Natriumhydroxid-Maßlösung der Konzentration $c_{\mathrm{NaOH}} = 0{,}10\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$,

b) in DMSO mit 0,10 molarer NaDMSO-Maßlösung titriert.

NaDMSO in DMSO ist das Analogon zu NaOH in Wasser.

g) Berechnen Sie für beide Systeme die pH-Werte nach Zugabe von 19,98 mL und 20,02 mL Maßlösung und den pH-Sprung (Differenz aus den beiden pH-Werten). Geben Sie die pH-Werte mit 4 Nachkommastellen an. Hinweis: ($pK_s\,(Pyrrolidinium)_{Wasser} = 11{,}4$; $pK_s\,(Pyrrolidinium)_{DMSO} = 10{,}8$).

In Wasser nach Zugabe von 20,02 mL:

Konzentration der Hydroxidionen wird bestimmt durch die überschüssige Natronlauge und die Reaktion $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$, deshalb gilt:

$c(OH^-) = c_{ex}(NaOH) + c(HA) \quad (I)$

$$c_{ex}(NaOH) = \frac{n_{ex}(NaOH)}{V} = \frac{c(NaOH)\cdot V_{ex}(NaOH)}{V_0 + V(NaOH)} = \frac{0{,}1\,\frac{mol}{L}\cdot 0{,}02\,ml}{20{,}0\,mL + 20{,}02\,mL} \approx 4{,}9975\cdot 10^{-5}\,\frac{mol}{L}$$

$$c(HA) = \delta_1 \cdot c_0(HA) = \frac{c(H_3O^+)}{c(H_3O^+) + K_s}\cdot c_0(HA) \qquad (II)$$

Wobei $c_0(HA) = \frac{n_0(HA)}{V} = \frac{c_{Py}\cdot V_0}{V_0 + V(NaOH)} = \frac{0{,}1\,\frac{mol}{L}\,20{,}0\,mL}{20{,}0\,mL + 20{,}02\,mL} \approx 0{,}049975\,\frac{mol}{L}$

(II) in (I): $c(OH^-) = c_{ex}(NaOH) + \frac{c(H_3O^+)}{c(H_3O^+)+K_s}\cdot c_0(HA)$

$$\frac{K_w}{c(H_3O^+)} = c_{ex}(NaOH) + \frac{c(H_3O^+)}{c(H_3O^+) + K_s}\cdot c_0(HA) \quad | \cdot c(H_3O^+)\cdot(c(H_3O^+) + K_s)$$

$\Leftrightarrow K_w \cdot (c(H_3O^+) + K_s) = c_{ex}(NaOH)\cdot c(H_3O^+)\cdot(c(H_3O^+) + K_s) + c^2(H_3O^+)\cdot c_0(HA)$

$\Leftrightarrow (c_{ex}(NaOH) + c_0(HA))\cdot c^2(H_3O^+) + (K_s \cdot c_{ex}(NaOH) - K_w)\cdot c(H_3O^+) - K_s \cdot K_w = 0$

Einsetzen und Lösen: $c(H_3O^+) \approx 9{,}9541\cdot 10^{-13}\,\frac{mol}{L}$; $pH \approx 12{,}0020$

In DMSO nach Zugabe von 19,98 mL:

$c_0(HA) \approx 5{,}0025\cdot 10^{-5}\,\frac{mol}{L}$; $c_0(A^-) \approx 0{,}049975\,\frac{mol}{L}$

Hier gilt: $c(LH_2{}^+) = K_s \cdot \frac{c_0(HA)+c(L^-)}{c_0(A^-)-c(L^-)}$; $c(L^-) = \frac{K_{ap}}{c(LH_2{}^+)}$

und $c(LH_2{}^+) = \frac{(K_{ap} + K_s\cdot c_0(HA)) + \sqrt{(K_{ap} + K_s\cdot c_0(HA))^2 + 4\cdot c_0(A^-)\cdot K_s\cdot K_{ap}}}{2\cdot c_0(A^-)}$

Einsetzen: $c(LH_2{}^+) \approx 1{,}5865\cdot 10^{-14}\,\frac{mol}{L}$; $pH \approx 13{,}7996$

($pK_s = 10{,}8$; Da $pK_{ap} = 33$ ist, ist $pH = 16{,}5$ neutral)

In DMSO nach Zugabe von 20,02 mL:

$c_{ex}(NaDMSO) \approx 4{,}9975\cdot 10^{-5}\,\frac{mol}{L}$; $c_0(HA) \approx 0{,}049975\,\frac{mol}{L}$

$(c_{ex}(NaDMSO) + c_0(HA))\cdot c^2(LH_2{}^+) + (K_s \cdot c_{ex}(NaDMSO) - K_{ap})\cdot c(LH_2{}^+) - K_s \cdot K_{ap} = 0$

Einsetzen und Lösen: $c(LH_2{}^+) \approx 2{,}0010\cdot 10^{-29}\,\frac{mol}{L}$

$$pH = -\lg\left(\frac{c(LH_2{}^+)}{c^0}\right) = -\lg\left(\frac{2{,}0010\cdot 10^{-29}\,\frac{mol}{L}}{1\,\frac{mol}{L}}\right) \approx 28{,}6988$$

pH-Sprung: $\Delta pH = 28{,}6988 - 13{,}7996 = 14{,}8992$

In Wasser nach Zugabe von 19,98 mL:

19,98 mL: $n_1(\mathrm{HA}) = n_{\mathrm{Py}} - n(\mathrm{NaOH}) = c_{\mathrm{Py}} \cdot V_{\mathrm{Py}} - c(\mathrm{NaOH}) \cdot V(\mathrm{NaOH})$

$= 0{,}10\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} \cdot 0{,}0200\ \mathrm{L} - 0{,}10\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} \cdot 0{,}01998\ \mathrm{L} = 2{,}00 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{mol}$

$n_1(\mathrm{A^-}) = n_{\mathrm{Py}} - n(\mathrm{HA}) = 0{,}10\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} \cdot 0{,}0200\ \mathrm{L} - 2{,}00 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{mol}$

$= 1{,}998 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol}$

$c_1(\mathrm{HA}) = \frac{n(\mathrm{HA})}{V} = \frac{n(\mathrm{HA})}{V_0 + V(\mathrm{NaOH})} = \frac{2{,}00 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{mol}}{0{,}020\ \mathrm{L} + 0{,}01998\ \mathrm{L}} \approx 5{,}0025 \cdot 10^{-5}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$

$c_1(\mathrm{A^-}) = \frac{n(\mathrm{A^-})}{V} = \frac{n(\mathrm{HA})}{V_0 + V(\mathrm{NaOH})} = \frac{1{,}998 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol}}{0{,}020\ \mathrm{L} + 0{,}01998\ \mathrm{L}} \approx 0{,}049975\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$

$c(\mathrm{H_3O^+}) = K_s \cdot \frac{c_1(\mathrm{HA}) + c(\mathrm{OH^-})}{c_1(\mathrm{A^-}) - c(\mathrm{OH^-})} = K_s \cdot \frac{c_1(\mathrm{HA}) + \frac{K_w}{c(\mathrm{H_3O^+})}}{c_1(\mathrm{A^-}) - \frac{K_w}{c(\mathrm{H_3O^+})}} \quad \Big| \cdot \left(c_1(\mathrm{A^-}) - \frac{K_w}{c(\mathrm{H_3O^+})}\right)$

$c(\mathrm{H_3O^+}) \cdot \left(c_1(\mathrm{A^-}) - \frac{K_w}{c(\mathrm{H_3O^+})}\right) = K_s \cdot \left(c_1(\mathrm{HA}) + \frac{K_w}{c(\mathrm{H_3O^+})}\right) \quad | \cdot c(\mathrm{H_3O^+})$

$c^2(\mathrm{H_3O^+}) \cdot \left(c_1(\mathrm{A^-}) - \frac{K_w}{c(\mathrm{H_3O^+})}\right) = K_s \cdot c(\mathrm{H_3O^+}) \cdot \left(c_1(\mathrm{HA}) + \frac{K_w}{c(\mathrm{H_3O^+})}\right)$

$c^2(\mathrm{H_3O^+}) \cdot c_1(\mathrm{A^-}) - c(\mathrm{H_3O^+}) \cdot K_w = K_s \cdot c(\mathrm{H_3O^+}) \cdot c_1(\mathrm{HA}) + K_s \cdot K_w$

$c_0(\mathrm{A^-}) \cdot c^2(\mathrm{H_3O^+}) - \left(K_w + K_s \cdot c_1(\mathrm{HA})\right) \cdot c(\mathrm{H_3O^+}) - K_s \cdot K_w = 0$

$c(\mathrm{H_3O^+}) = \frac{\left(K_w + K_s \cdot c_1(\mathrm{HA})\right) \underset{(-)}{+} \sqrt{\left(K_w + K_s \cdot c_1(\mathrm{HA})\right)^2 + 4 \cdot c_1(\mathrm{A^-}) \cdot K_s \cdot K_w}}{2 \cdot c_0(\mathrm{A^-})}$

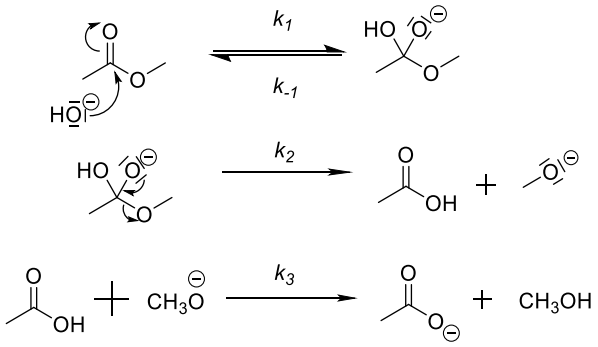
Werte einsetzen: $c(\mathrm{H_3O^+}) \approx 1{,}0004 \cdot 10^{-12}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$; $pH \approx 11{,}9998$

pH-Sprung in Wasser:

pH-Sprung: $\Delta pH = 12{,}0020 - 11{,}9998 = 0{,}0022$

3-04 Kinetik der alkalischen Verseifung 29 Punkte

In einem Experiment soll die Geschwindigkeitskonstante der alkalischen Verseifung von Essigsäuremethylester bestimmt werden. Für die alkalische Verseifung dieses Esters ist folgender Reaktionsmechanismus bekannt:



Der erste Schritt des Mechanismus ist geschwindigkeitsbestimmend. Hier addiert das Hydroxidion in einer Gleichgewichtsreaktion an den Carboxylkohlenstoff des Esters. Die dabei gebildete instabile Spezies zersetzt sich einerseits zum Edukt, dem Ester, als auch zu Essigsäure und einem Methanolat-Ion. Im letzten Schritt deprotoniert das Methanolat-Ion die schwache Säure Essigsäure und bildet dabei ein Acetatanion. Dieser Schritt ist irreversibel. Basierend auf diesem Mechanismus lässt sich ein vereinfachtes Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung des Acetat-Ions aufstellen. Daraus lässt sich eine Reaktion 2. Ordnung ablesen:

$$\frac{\mathrm{d}\,c(\mathrm{AcO^-})}{\mathrm{d}\,t} = k \cdot c(\mathrm{E}) \cdot c(\mathrm{OH^-})$$

$c(\mathrm{OH^-})$: Konzentration der Hydroxid-Ionen zum Zeitpunkt t

$c(\mathrm{E})$: Konzentration des Esters zum Zeitpunkt t

$c(\mathrm{AcO^-})$: Konzentration der Acetat-Ionen zum Zeitpunkt t

k: Bruttogeschwindigkeitskonstante

a) *Leiten Sie das Geschwindigkeitsgesetz mithilfe der Quasistationaritätsannahme her!*

b) Geben Sie an, unter welchen Umständen die Bruttogeschwindigkeitskonstante k in die Konstante k_1 übergeht.

c) Erläutern Sie, warum sich für die saure Verseifung kein analoges Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung (mit c(H^+) statt c(OH^-)) aufstellen lässt.

Um den Reaktionsfortschritt der alkalischen Verseifung zu verfolgen, wird die Leitfähigkeit der Reaktionslösung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit gemessen. Die Leitfähigkeit σ gibt dabei an, wie gut ein Stoff den elektrischen Strom leiten kann.

d) Wählen Sie aus folgenden Größen diejenigen aus, die bei einer Elektrolytlösung einen Einfluss auf die molare Leitfähigkeit haben.

- Ladungszahl
- Elektronegativität
- Valenzelektronen
- Dissoziationsgrad
- Viskosität
- Dielektrizitätskonstante des Elektrolyten

Es wurden sechs Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen an Natriumhydroxid und Natriumacetat angesetzt. Von diesen Lösungen wurde die Leitfähigkeit gemessen.

Lösung	*c*(NaOAc) in mol l^{-1}	*c*(NaOH) in mol l^{-1}	κ in mS cm^{-1}
1	0	0,125	2,180
2	0,025	0,100	1,861
3	0,050	0,075	1,574
4	0,075	0,050	1,271
5	0,100	0,025	0,976
6	0,125	0	0,689

e) Erläutern Sie, warum die Summe der Konzentrationen der beiden Spezies bei diesem Versuch konstant sein muss.

f) Erklären Sie die Beobachtung, dass Lösung 1 eine deutlich höhere Leitfähigkeit als Lösung 6 aufweist.

g) Bestimmen Sie durch geeignete Auftragung einen linearen Zusammenhang zwischen der Konzentration der Hydroxid-Ionen und der Leitfähigkeit κ. Geben Sie den erhaltenen Ausdruck an.

Nun werden 20 ml einer 0,25 M Essigsäuremethylester-Lösung zu 20 ml einer 0,25 M Natronlauge gegeben. In einem Abstand von 30 s wird die Leitfähigkeit der Reaktionslösung gemessen.

h) Berechnen Sie mit der in g) bestimmten Funktionsgleichung die Konzentration an Natriumhydroxid zu den verschiedenen Zeitpunkten.

Hinweis: Sollten Sie kein Ergebnis bei g) erhalten haben, können Sie die folgende Gleichung nutzen:

$$\kappa = 12\,\frac{\mathrm{L{\cdot}mS}}{\mathrm{mol{\cdot}cm}} \cdot c(\mathrm{OH^-}) + 2{,}15\,\frac{\mathrm{mS}}{\mathrm{cm}}$$

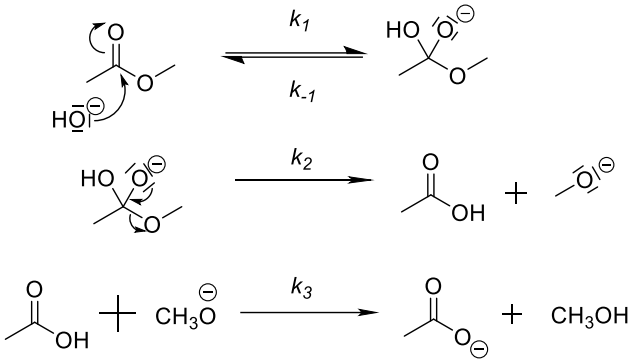
t in s	κ in mS·cm^{-1}	c in mol L^{-1}
0	2,17	
30	2,11	
60	2,03	
90	1,97	
120	1,90	
150	1,85	
180	1,81	
210	1,76	

i) Bestimmen Sie durch geeignete Auftragung der Konzentration der Hydroxid-Ionen über der Zeit die Geschwindigkeitskonstante der Verseifung des Essigsäuremethylesters.

j) Begründen Sie, ob Sie bei der Verseifung des Essigsäure-n-propylesters eine höhere oder geringere Geschwindigkeitskonstante erwarten.

3-04 Kinetik der alkalischen Verseifung 29 Punkte

In einem Experiment soll die Geschwindigkeitskonstante der alkalischen Verseifung von Essigsäuremethylester bestimmt werden. Für die alkalische Verseifung dieses Esters ist folgender Reaktionsmechanismus bekannt:



Der erste Schritt des Mechanismus ist geschwindigkeitsbestimmend. Hier addiert das Hydroxidion in einer Gleichgewichtsreaktion an den Carboxylkohlenstoff des Esters. Die dabei gebildete instabile Spezies zersetzt sich einerseits zum Edukt, dem Ester, als auch zu Essigsäure und einem Methanolat-Ion. Im letzten Schritt deprotoniert das Methanolat-Ion die schwache Säure Essigsäure und bildet dabei ein Acetatanion. Dieser Schritt ist irreversibel. Basierend auf diesem Mechanismus lässt sich ein vereinfachtes Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung des Acetat-Ions aufstellen. Daraus lässt sich eine Reaktion 2. Ordnung ablesen:

$$\frac{\mathrm{d}\,c(\mathrm{AcO^-})}{\mathrm{d}\,t} = k \cdot c(\mathrm{E}) \cdot c(\mathrm{OH^-})$$

$c(\mathrm{OH^-})$: Konzentration der Hydroxidionen zum Zeitpunkt t

$c(\mathrm{E})$: Konzentration des Esters zum Zeitpunkt t

$c(\mathrm{AcO^-})$: Konzentration der Acetat-Ionen zum Zeitpunkt t

k: Bruttogeschwindigkeitskonstante

a) *Leiten Sie das Geschwindigkeitsgesetz mithilfe der Quasistationaritätsannahme her!*

$$\frac{\mathrm{d}\,c(\mathrm{AcO^-})}{\mathrm{d}\,t} = k_3 \cdot c(\mathrm{HOAc}) \cdot c(\mathrm{H_3CO^-}) \qquad (1\text{-}1)$$

$$0 = \frac{\mathrm{d}\,c(\mathrm{ZS})}{\mathrm{d}\,t} = k_1 \cdot c(\mathrm{OH^-}) \cdot c(\mathrm{E}) - k_{-1}[\mathrm{ZS}] - k_2[\mathrm{ZS}] \qquad (1\text{-}2)$$

$$0 = \frac{\mathrm{d}\,c(HOAc)}{\mathrm{d}\,t} = k_2 \cdot c(\mathrm{ZS}) - k_3 \cdot c(\mathrm{HOAc}) \cdot c(\mathrm{H_3CO^-}) \qquad (1\text{-}3)$$

Umstellen von (1-3) ergibt: $k_2 \cdot c(\mathrm{ZS}) = k_3 \cdot c(\mathrm{HOAc}) \cdot c(\mathrm{H_3CO^-})$ (1-4)

Umstellen von (1-2) ergibt: $c(\mathrm{ZS}) = \frac{k_1}{k_{-1}+k_2} c(\mathrm{OH^-}) \cdot c(\mathrm{E})$ (1-5)

Über Gleichsetzen von (1-1) und (1-4) lässt sich folgende Gleichung herleiten:

$$\frac{\mathrm{d}\,c(\mathrm{AcO^-})}{\mathrm{d}\,t} = k_2 \cdot c(\mathrm{ZS}) \qquad (1\text{-}6)$$

In Gleichung (1-6) lässt sich nun mit Gleichung (1-5) $c(\mathrm{ZS})$ ersetzen und man erhält das gewünschte Ergebnis:

$$\frac{\mathrm{d}\,c(\mathrm{AcO^-})}{\mathrm{d}\,t} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}+k_2} \cdot c(\mathrm{OH^-}) \cdot c(\mathrm{E}) \text{ mit } k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}+k_2}$$

b) Geben Sie an, unter welchen Umständen die Bruttogeschwindigkeitskonstante k in die Konstante k_1 übergeht.

Wenn $k_{-1} << k_2$ ist, gilt: $k_{-1} + k_2 \approx k_2$.

Im Zähler und Nenner kürzen sich jetzt k_2 und es bleibt k_1 stehen. (Näherungsweise für alle $k_{-1} > 0$, exakt für $k_{-1} = 0$, also den Fall keines Gleichgewichts.)

c) Erläutern Sie, warum sich für die saure Verseifung kein analoges Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung (mit c(H^+) statt c(OH^-)) aufstellen lässt.

Bei der sauren Verseifung wird auch die Rückreaktion von der Säure zum Ester beobachtet. Darüber hinaus ändert sich die Konzentration der Säure nicht, da sie nur katalytisch wirkt.

Um den Reaktionsfortschritt der alkalischen Verseifung zu verfolgen, wird die Leitfähigkeit der Reaktionslösung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit gemessen. Die Leitfähigkeit σ gibt dabei an, wie gut ein Stoff den elektrischen Strom leiten kann.

d) Wählen Sie aus folgenden Größen diejenigen aus, die bei einer Elektrolytlösung einen Einfluss auf die molare Leitfähigkeit haben.

- x Ladungszahl
- o Elektronegativität
- o Valenzelektronen
- x Dissoziationsgrad
- x Viskosität
- x Dielektrizitätskonstante des Elektrolyten

Es wurden sechs Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen an Natriumhydroxid und Natriumacetat angesetzt. Von diesen Lösungen wurde die Leitfähigkeit gemessen.

Lösung	*c*(NaOAc) in mol l^{-1}	*c*(NaOH) in mol l^{-1}	κ in mS cm^{-1}
1	0	0,125	2,180
2	0,025	0,100	1,861
3	0,050	0,075	1,574
4	0,075	0,050	1,271
5	0,100	0,025	0,976
6	0,125	0	0,689

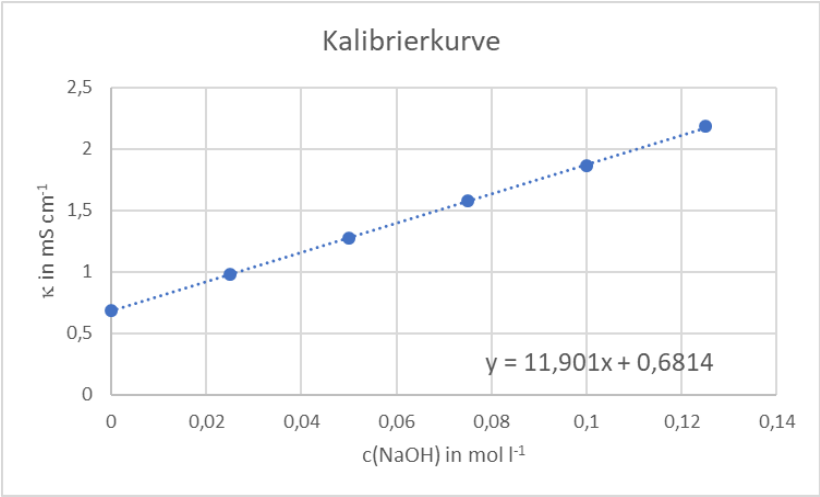
e) Erläutern Sie, warum die Summe der Konzentrationen der beiden Spezies bei diesem Versuch konstant sein muss.

Mit dieser Kalibrierkurve werden tatsächlich vorkommende Konzentrationen beim späteren Versuch „simuliert". Der Umsatz von Hydroxid-Ionen zu Acetat-Ionen ist 1:1, deshalb wird die Summe der Konzentrationen der Spezies in der Lösung konstant gehalten. Die Gesamtelektrolytkonzentration kann zudem einen wesentlichen Einfluss auf die einzelnen Leitfähigkeiten haben.

f) Erklären Sie die Beobachtung, dass Lösung 1 eine deutlich höhere Leitfähigkeit als Lösung 6 aufweist.

Die Hydroxidionen haben eine höhere molare Leitfähigkeit als die Acetationen, da erstere über den Grotthußmechanismus Protonen mit umgebenden Wassermolekülen austauschen können. Es wandert also nicht das einzelne Hydroxid-Ion, sondern ein Proton wird von einem benachbarten Wassermolekül übertragen und es entsteht ein neues Hydroxid-Ion. Die Acetationen müssen als Ganzes durch die Lösung wandern und sind so deutlich langsamer als Hydroxid-Ionen bzw. die Übertragung der Protonen.

g) Bestimmen Sie durch geeignete Auftragung einen linearen Zusammenhang zwischen der Konzentration der Hydroxid-Ionen und der Leitfähigkeit κ. Geben Sie den erhaltenen Ausdruck an.



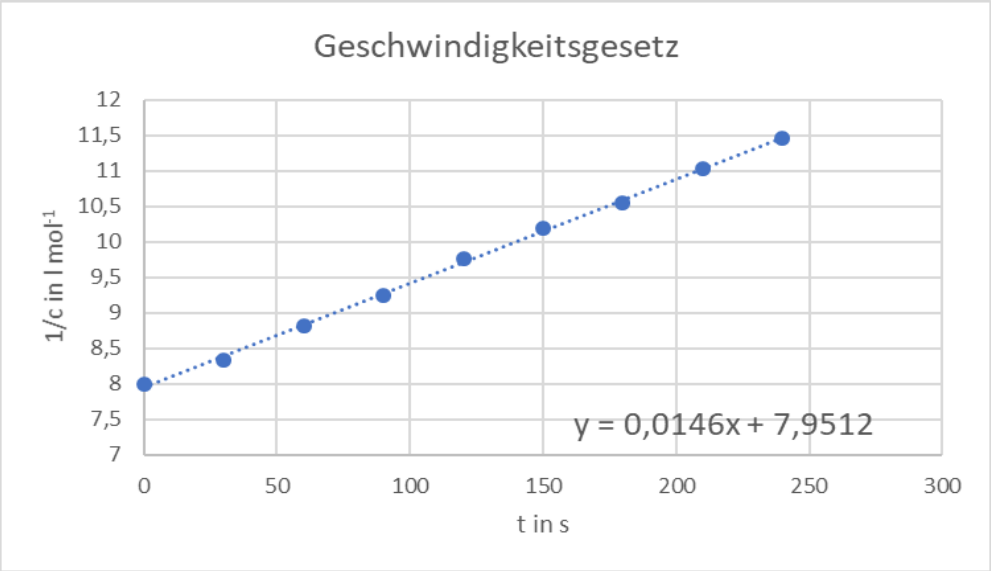
$$\kappa = 11{,}901\,\frac{\mathrm{mS \cdot L}}{\mathrm{cm \cdot mol}}\,c(\mathrm{OH^-}) + 0{,}6814\,\frac{\mathrm{mS}}{\mathrm{cm}}$$

Nun werden 20 ml einer 0,25 M Essigsäuremethylester-Lösung zu 20 ml einer 0,25 M Natronlauge gegeben. In einem Abstand von 30 s wird die Leitfähigkeit der Reaktionslösung gemessen.

h) Berechnen Sie mit der in g) bestimmten Funktionsgleichung die Konzentration an Natriumhydroxid zu den verschiedenen Zeitpunkten. Hinweis: Sollten Sie kein Ergebnis bei g) erhalten haben, können Sie die folgende Gleichung nutzen: $\kappa = 12\,\frac{\mathrm{L \cdot mS}}{\mathrm{mol \cdot cm}} \cdot c(\mathrm{OH^-}) + 2{,}15\,\frac{\mathrm{mS}}{\mathrm{cm}}$.

t in s	κ in mS cm^{-1}	*c* in mol L^{-1}
0	2,17	0,1251
30	2,11	0,1200
60	2,03	0,1133
90	1,97	0,1083
120	1,90	0,1024
150	1,85	0,0982
180	1,81	0,0948
210	1,76	0,0906
240	1,72	0,0873

i) Bestimmen Sie durch geeignete Auftragung der Konzentration der Hydroxidionen über der Zeit die Geschwindigkeitskonstante der Verseifung des Essigsäuremethylesters.



$$\frac{1}{c} = 0{,}0146\,\frac{\mathrm{L}}{\mathrm{mol \cdot s}} \cdot t + 7{,}9512\,\frac{\mathrm{L}}{\mathrm{mol}}$$

$$k = 0{,}0146\,\frac{\mathrm{L}}{\mathrm{mol \cdot s}}$$

j) Begründen Sie, ob Sie bei der Verseifung des Essigsäure-n-propylesters eine höhere oder geringere Geschwindigkeitskonstante erwarten.

Beim Essigsäure-*n*-propylester ist eine geringere Geschwindigkeitskonstante zu erwarten, da die Propylgruppe einen stärkeren positiven induktiven Effekt (+I-Effekt) ausübt als die Methylgruppe im Essigsäuremethylester. Da es sich um einen nucleophilen Angriff im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt handelt, ist ein elektronenärmeres Kohlenstoffatom reaktiver.

Aufgabe 3-05 — Thermodynamik von nicht-kovalenten Wechselwirkungen in Biomolekülen — 35 Punkte

Biopolymere, wie z. B. Nukleinsäuren und Proteine, besitzen die erstaunliche Fähigkeit, sich selbständig in die richtige Konformation zu falten. Die entstehende dreidimensionale Struktur kann dabei hauptsächlich von nicht-kovalenten Wechselwirkungen stabilisiert werden. (Disulfidbrücken werden in dieser Aufgabe nicht betrachtet.)

a) Ordnen Sie folgende nicht-kovalente Wechselwirkungen aufsteigend nach ihrer Stärke (im Vakuum):

i. London-Dispersionswechselwirkung (zwei unpolare Teilchen)
ii. Coulomb-Wechselwirkung (zwei Ionen)
iii. Debye-Wechselwirkung (Dipol und unpolares Teilchen)
iv. Keesom-Wechselwirkung (zwei Dipole)

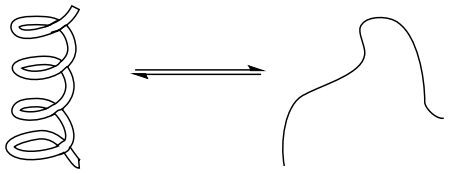
Biomoleküle sind in der Regel in Wasser gelöst. Die Faltung wird vor allem durch die Wechselwirkung der unpolaren Gruppen stabilisiert. Hauptverantwortlich dafür ist der hydrophobe Effekt.

b) Kreuzen Sie die richtigen Aussagen an.

- ☐ Der hydrophobe Effekt ist eine andere Bezeichnung für die van-der-Waals-Wechselwirkungen speziell in wässriger Umgebung. Durch fluktuierende Ladungsverteilung können sich auch unpolare Moleküle anziehen.
- ☐ Das Lösen von unpolaren Stoffen in Wasser hat immer eine positive Enthalpie. Der Grund ist, dass die polaren Wassermoleküle nicht mit unpolaren Molekülen wechselwirken können und nur repulsive Kräfte vorliegen. Der Lösungsvorgang ist damit energetisch ungünstig, weshalb sich "nur Gleiches in Gleichem löst".
- ☐ Wasser bildet immer Hydrathüllen um gelöste Teilchen. Lagern sich die unpolaren Teilchen zusammen, verringert sich insgesamt die hydrophobe Oberfläche und damit die Anzahl der Wassermoleküle, die an der entropisch ungünstigen Hydrathülle beteiligt sind.
- ☐ Unpolare Moleküle werden durch den hydrophoben Effekt in räumliche Nähe gebracht. Weiterhin befinden sich dann keine Wassermoleküle mehr zwischen ihnen, wodurch die London-Dispersionswechselwirkung nicht mehr behindert wird.

Eine Möglichkeit, die Faltung von Biomolekülen zu untersuchen, ist die Analyse der thermischen Denaturierung. Hierbei wird eine Lösung des Biomoleküls langsam erhitzt und bei verschiedenen Temperaturen der Anteil von gefaltetem Molekül (α) bestimmt. α kann mit verschieden Methoden wie UV/Vis-, CD- oder NMR-Spektroskopie bestimmt werden und nimmt Werte zwischen 1 (alles gefaltet) und 0 (alles denaturiert) an. Die Temperatur, bei der gleich viel gefaltetes wie ungefaltetes Biomolekül vorliegt, wird Schmelztemperatur T_m genannt.

Im einfachsten Fall besteht das Biomolekül aus einer gefalteten Kette, die sich mit zunehmender Temperatur reversibel entfaltet:



A (gefaltetes Biopolymer) **B** (denaturiertes Biopolymer)

Die Thermodynamik des reversiblen Denaturierungsvorgangs kann durch folgende Funktion (1) beschrieben werden:

$$\alpha(T) = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta H^{\circ\prime} - T \cdot \Delta S^{\circ\prime}}{R \cdot T}\right)} \qquad (1)$$

Hinweis: Der Strich ' gibt biologische Standardbedingungen an. Dies ist für die Berechnungen in dieser Aufgabe aber nicht weiter relevant.

c) Leiten Sie die Funktion 1 her.

d) Drücken Sie die Schmelztemperatur T_m in Abhängigkeit von $\Delta H^{\circ\prime}$ und $\Delta S^{\circ\prime}$ aus.

Bei der SH3-Domäne des humanen *c*-Crk Proteins wurden Daten für α bei verschiedenen Temperaturen ermittelt (Tabelle 1).

Tabelle 3: *Anteil an gefalteter SH3-Domäne in Abhängigkeit von der Temperatur.*

***T* in °C**	***α***
20	0,99
30	0,95
40	0,69
50	0,24
60	0,05

e) Fertigen Sie eine sinnvolle Auftragung der Daten an und bestimmen Sie $\Delta H°'$, $\Delta S°'$ und T_m durch eine Regressionsanalyse. Linearisieren Sie dazu Funktion 1.
Hinweis: Sie können den y-Achsenabschnitt nicht grafisch bestimmen, da er weit außerhalb des Wertebereichs liegt. Berechnen Sie ihn mithilfe eines beliebigen Punktes auf der Geraden. ***Wichtig****: Runden Sie alle Werte für die Auftragung auf 4 signifikante Stellen.*

f) Bestimmen Sie $\Delta G°'$ bei normaler (37 °C) und definitiv letaler Körpertemperatur (45 °C). Vergleichen Sie die Werte und erläutern Sie, warum starke Hyperthermie gefährlich ist. Falls Sie e) nicht gelöst haben, verwenden Sie bitte folgende Werte: $\Delta H°' = 164{,}0\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ und $\Delta S°' = 517{,}0\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K}}$.

Viele Biomoleküle liegen als Dimer vor. Das berühmteste Beispiel ist DNA, welche als Doppelhelix aus zwei komplementären Strängen vorliegt. Bei Dimeren ist T_m (Temperatur, bei der die Hälfte des Dimers in Monomere zerfallen ist) abhängig von der Konzentration des Dimers, wobei zwischen Homodimeren (Dimere aus je zwei gleichen Molekülen) und Heterodimeren (Dimere aus je zwei unterschiedlichen Molekülen) unterschieden wird.

Benennen Sie bitte in den folgenden Aufgaben das Dimer als A und die Monomere als B bzw. C.

g) Formulieren Sie für die Denaturierung von Homo- und Heterodimeren jeweils eine formale Reaktionsgleichung und das Massenwirkungsgesetz.

h) Geben Sie die Gleichgewichtskonstante beim Schmelzpunkt T_m in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration $c_0(A)$ des Homo- bzw. Heterodimers an.

Um die thermodynamischen Parameter der Denaturierung zu ermitteln, kann bei Dimeren der linearisierte van't Hoff-Plot verwendet werden, bei der $\frac{1}{T_m}$ (y-Achse) gegen $\ln\left(\frac{c_0(A)}{c_0}\right)$ (x-Achse) aufgetragen wird.

i) Leiten Sie die Gleichung für den van't-Hoff-Plot für Homo- und Heterodimere her und geben Sie an, wie $\Delta H°'$ und $\Delta S°'$ jeweils berechnet werden.

Aufgabe 3-05 — Thermodynamik von nicht-kovalenten Wechselwirkungen in Biomolekülen — 35 Punkte

Biopolymere, wie z. B. Nukleinsäuren und Proteine, besitzen die erstaunliche Fähigkeit, sich selbständig in die richtige Konformation zu falten. Die entstehende dreidimensionale Struktur kann dabei hauptsächlich von nicht-kovalenten Wechselwirkungen stabilisiert werden. (Disulfidbrücken werden in dieser Aufgabe nicht betrachtet.)

a) Ordnen Sie folgende nicht-kovalente Wechselwirkungen aufsteigend nach ihrer Stärke (im Vakuum):

i. London-Dispersionswechselwirkung (zwei unpolare Teilchen)
ii. Coulomb-Wechselwirkung (zwei Ionen)
iii. Debye-Wechselwirkung (Dipol und unpolares Teilchen)
iv. Keesom-Wechselwirkung (zwei Dipole)

i < iii < iv < ii

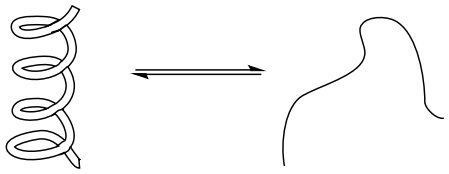
Biomoleküle sind in der Regel in Wasser gelöst. Die Faltung wird vor allem durch die Wechselwirkung der unpolaren Gruppen stabilisiert. Hauptverantwortlich dafür ist der hydrophobe Effekt.

b) Kreuzen Sie die richtigen Aussagen an.

- ☐ Der hydrophobe Effekt ist eine andere Bezeichnung für die van-der-Waals-Wechselwirkungen speziell in wässriger Umgebung. Durch fluktuierende Ladungsverteilung können sich auch unpolare Moleküle anziehen.
- ☐ Das Lösen von unpolaren Stoffen in Wasser hat immer eine positive Enthalpie. Der Grund ist, dass die polaren Wassermoleküle nicht mit unpolaren Molekülen wechselwirken können und nur repulsive Kräfte vorliegen. Der Lösungsvorgang ist damit energetisch ungünstig, weshalb sich "nur Gleiches in Gleichem löst".
- X Wasser bildet immer Hydrathüllen um gelöste Teilchen. Lagern sich die unpolaren Teilchen zusammen, verringert sich insgesamt die hydrophobe Oberfläche und damit die Anzahl der Wassermoleküle, die an der entropisch ungünstigen Hydrathülle beteiligt sind.
- X Unpolare Moleküle werden durch den hydrophoben Effekt in räumliche Nähe gebracht. Weiterhin befinden sich dann keine Wassermoleküle mehr zwischen ihnen, wodurch die London-Dispersionswechselwirkung nicht mehr behindert wird.

Eine Möglichkeit, die Faltung von Biomolekülen zu untersuchen, ist die Analyse der thermischen Denaturierung. Hierbei wird eine Lösung des Biomoleküls langsam erhitzt und bei verschiedenen Temperaturen der Anteil von gefaltetem Molekül (α) bestimmt. α kann mit verschieden Methoden wie UV/Vis-, CD- oder NMR-Spektroskopie bestimmt werden und nimmt Werte zwischen 1 (alles gefaltet) und 0 (alles denaturiert) an. Die Temperatur, bei der gleich viel gefaltetes wie ungefaltetes Biomolekül vorliegt, wird Schmelztemperatur T_m genannt.

Im einfachsten Fall besteht das Biomolekül aus einer gefalteten Kette, die sich mit zunehmender Temperatur reversibel entfaltet:



A (gefaltetes Biopolymer) **B** (denaturiertes Biopolymer)

Die Thermodynamik des reversiblen Denaturierungsvorgangs kann durch folgende Funktion (1) beschrieben werden:

$$\alpha(T) = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta H^{\circ\prime} - T \cdot \Delta S^{\circ\prime}}{R \cdot T}\right)} \qquad (1)$$

Hinweis: Der Strich ′ gibt biologische Standardbedingungen an. Dies ist für die Berechnungen in dieser Aufgabe aber nicht weiter relevant.

c) Leiten Sie die Funktion 1 her.

Massenwirkungsgesetz und Definition für α aufstellen:

$$K' = \frac{c(\mathrm{B})}{c(\mathrm{A})}$$

$$\alpha = \frac{c(\mathrm{A})}{c(\mathrm{A}) + c(\mathrm{B})}$$

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{c(\mathrm{B})}{c(\mathrm{A})}} = \frac{1}{1 + K'}$$

K' in Abhängigkeit von $\Delta H^{\circ\prime}$, $\Delta S^{\circ\prime}$ und T ausdrücken:

$$\Delta G^{\circ\prime} = -R \cdot T \cdot \ln(K')$$

$$K' = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ\prime}}{R \cdot T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H^{\circ\prime} - T \cdot \Delta S^{\circ\prime}}{R \cdot T}\right)$$

Einsetzen:

$$\alpha = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta H^{\circ\prime} - T \cdot \Delta S^{\circ\prime}}{R \cdot T}\right)}$$

d) Drücken Sie die Schmelztemperatur T_m in Abhängigkeit von $\Delta H^{\circ\prime}$ und $\Delta S^{\circ\prime}$ aus.

Bei T_m liegt per Definition gleich viel A wie B vor, d.h. $\alpha = 0.5$:

$$0.5 = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta H^{\circ\prime} - T_\mathrm{m} \cdot \Delta S^{\circ\prime}}{R \cdot T_\mathrm{m}}\right)}$$

Umformen:

$$\exp\left(-\frac{\Delta H^{\circ\prime} - T_\mathrm{m} \cdot \Delta S^{\circ\prime}}{R \cdot T_\mathrm{m}}\right) = 1$$

$$\Delta H^{\circ\prime} - T_\mathrm{m} \cdot \Delta S^{\circ\prime} = 0$$

$$T_\mathrm{m} = \frac{\Delta H^{\circ\prime}}{\Delta S^{\circ\prime}}$$

Alternativer Weg über das MWG ist auch richtig: Gleichviel A wie B → $K' = 1$, damit ist $\Delta G^{\circ\prime} = 0$, in Gibbs-Helmholtz-Gleichung einsetzen, umformen.

Bei der SH3-Domäne des humanen *c*-Crk Proteins wurden Daten für α bei verschiedenen Temperaturen ermittelt (Tabelle 1).

Tabelle 4: *Anteil an gefalteter SH3-Domäne in Abhängigkeit von der Temperatur.*

***T* in °C**	***α***
20	0,99
30	0,95
40	0,69
50	0,24
60	0,05

e) *Fertigen Sie eine sinnvolle Auftragung der Daten an und bestimmen Sie $\Delta H°'$, $\Delta S°'$ und T_m durch eine Regressionsanalyse. Linearisieren Sie dazu Funktion 1. Hinweis: Sie können den y-Achsenabschnitt nicht grafisch bestimmen, da er weit außerhalb des Wertebereichs liegt. Berechnen Sie ihn mithilfe eines beliebigen Punktes auf der Geraden.* ***Wichtig****: Runden Sie alle Werte für die Auftragung auf 4 signifikante Stellen.*

Linearisierung von Funktion 1:

$$\alpha = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta H°' - T \cdot \Delta S°'}{R \cdot T}\right)}$$

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + \exp\left(-\frac{\Delta H°' - T \cdot \Delta S°'}{R \cdot T}\right)$$

$$\ln\left(\frac{1}{\alpha} - 1\right) = -\frac{\Delta H°' - T \cdot \Delta S°'}{R \cdot T} = \frac{-\Delta H°' + T \cdot \Delta S°'}{R \cdot T} = \frac{-\Delta H°'}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S°'}{R}$$

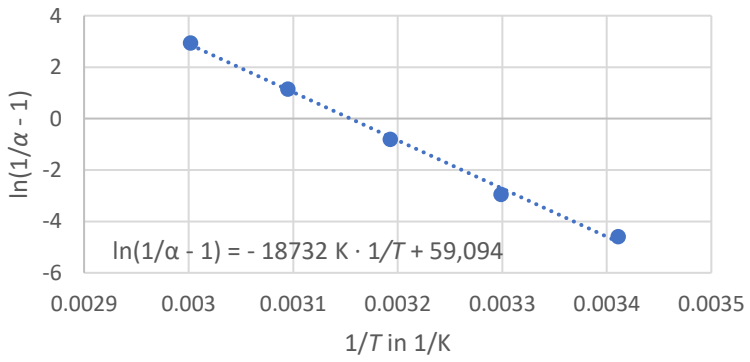
damit sind:

$$y = \ln\left(\frac{1}{\alpha} - 1\right) \quad ; \quad m = \frac{-\Delta H°'}{R} \quad ; \quad x = \frac{1}{T} \quad ; \quad b = \frac{\Delta S°'}{R}$$

Umrechnung:

$\frac{1}{T}\left[\frac{1}{K}\right]$	$\ln\left(\frac{1}{\alpha} - 1\right)$
0,003411	–4,595
0,003299	–2,944
0,003193	–0,8001
0,003095	1,153
0,003002	2,944

Auftragung und Regression:



Durch Einsetzen und Umformen in die oben erwähnten Formeln ergeben sich:

$\Delta H°'$ = 155,7 kJ/mol ; $\Delta S°'$ = 491,3 J/(mol · K) ; T_m = 43,76 °C

f) Bestimmen Sie $\Delta G°'$ bei normaler (37 °C) und definitiv letaler Körpertemperatur (45 °C). Vergleichen Sie die Werte und erläutern Sie, warum starke Hyperthermie gefährlich ist. Falls Sie e) nicht gelöst haben, verwenden Sie bitte folgende Werte: $\Delta H°' = 164{,}0\,\frac{kJ}{mol}$ und

Einsetzen in die Gibbs-Helmholtz-Gleichung ergibt für $\Delta G°'$:

	Werte aus e)	**gegebene Werte**
310,15 K	3323 J/mol	3652 J/mol
318,15 K	–607,1 J/mol	–483,6 J/mol

Bei normaler Körpertemperatur ist $\Delta G°'$ positiv. Die Entfaltung des Proteins ist endergon und findet damit nicht statt. Bei 45 °C hingegen wird $\Delta G°'$ negativ, sodass die Entfaltung nun exergon und damit energetisch günstig ist. Ein entfaltetes Protein kann seine biologische Funktion jedoch nicht mehr erfüllen. Alternativ: Bei 37°C liegt das Gleichgewicht auf der Seite des gefalteten Proteins, bei 45°C auf der Seite des entfalteten Proteins.

Weiterführendes: Obwohl 37 °C für Chemiker recht kühl ist, befinden wir uns damit schon fast am oberen Limit. Noch ein paar Grad mehr und die meisten Proteine unseres Körpers denaturieren. Es gibt aber auch Lebewesen (vor allem Einzeller) die in heißen Quellen

$\Delta S°' = 517{,}0\,\frac{J}{mol\,K}$.

Viele Biomoleküle liegen als Dimer vor. Das berühmteste Beispiel ist DNA, welche als Doppelhelix aus zwei komplementären Strängen vorliegt. Bei Dimeren ist T_m (Temperatur, bei der die Hälfte des Dimers in Monomere zerfallen ist) abhängig von der Konzentration des Dimers, wobei zwischen Homodimeren (Dimere aus je zwei gleichen Molekülen) und Heterodimeren (Dimere aus je zwei unterschiedlichen Molekülen) unterschieden wird.

Benennen Sie bitte in den folgenden Aufgaben das Dimer als A und die Monomere als B bzw. C.

g) Formulieren Sie für die Denaturierung von Homo- und Heterodimeren jeweils eine formale Reaktionsgleichung und das Massenwirkungsgesetz.

Homodimer:

Reaktionsgleichung: $A \rightleftharpoons 2\,B$

Massenwirkungsgesetz:

$K' = \frac{c(B)^2}{c(A)\cdot c_0}$ (oder $K = \frac{c(B)^2}{c(A)}$)

Heterodimer:

Reaktionsgleichung: $A \rightleftharpoons B + C$

Massenwirkungsgesetz:

$K' = \frac{c(B)\cdot c(C)}{c(A)\cdot c_0}$ (oder $K = \frac{c(B)\cdot c(C)}{c(A)}$)

h) Geben Sie die Gleichgewichtskonstante beim Schmelzpunkt T_m in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration $c_0(A)$ des Homo- bzw. Heterodimers an.

Homodimer: Bei T_m ist die Hälfte von A dissoziiert. Damit entspricht die Konzentration von A der Hälfte der Ursprungskonzentration $c_0(A)$. Da ein Dimer A zu zwei Monomeren B dissoziiert, ist die Konzentration von B doppelt so hoch wie A:

$$c(\mathrm{A}) = 0{,}5\, c_0(\mathrm{A}) \quad ; \quad c(\mathrm{B}) = 2\, c(\mathrm{A}) = c_0(\mathrm{A})$$

Damit ist die Gleichgewichtskonstante beim Schmelzpunkt:

$$K'(T_\mathrm{m}) = \frac{c_0(\mathrm{A})^2}{0{,}5\, c_0(\mathrm{A}) \cdot c_0} = \frac{2\, c_0(\mathrm{A})}{c_0}$$

Heterodimer: Bei T_m ist die Hälfte von A zu B und C dissoziiert, damit entspricht die Konzentration von A (sowie B und C) genau der Hälfte der Ursprungskonzentration $c_0(A)$:

$$c(\mathrm{A}) = c(\mathrm{B}) = c(\mathrm{C}) = 0{,}5\, c_0(\mathrm{A})$$

Damit ist die Gleichgewichtskonstante beim Schmelzpunkt:

$$K'(T_\mathrm{m}) = \frac{0{,}5\, c_0(\mathrm{A}) \cdot 0{,}5\, c_0(\mathrm{A})}{0{,}5\, c_0(\mathrm{A}) \cdot c_0} = \frac{0{,}5\, c_0(\mathrm{A})}{c_0}$$

Um die thermodynamischen Parameter der Denaturierung zu ermitteln, kann bei Dimeren der linearisierte van't Hoff-Plot verwendet werden, bei der $\frac{1}{T_\mathrm{m}}$ (y-Achse) gegen $\ln\left(\frac{c_0(A)}{c_0}\right)$ (x-Achse) aufgetragen wird.

i) Leiten Sie die Gleichung für den van't-Hoff-Plot für Homo- und Heterodimere her und geben Sie an, wie $\Delta H°'$ und $\Delta S°'$ jeweils berechnet werden.

Allgemein: Gleichsetzen und umformen nach $1/T$:

$$\Delta H°' - T \cdot \Delta S°' = -R \cdot T \cdot \ln(K')$$

$$\frac{1}{T} = \frac{-R \ln(K') + \Delta S°'}{\Delta H°'}$$

Dann die jeweiligen Ausdrücke für K' bei T_m einsetzen und umformen, sodass eine linearisierte Gleichung entsteht.

Homodimer:

$$\frac{1}{T_\mathrm{m}} = \frac{-R \ln\left(\frac{2\, c_0(\mathrm{A})}{c_0}\right) + \Delta S°'}{\Delta H°'} = \frac{-R}{\Delta H°'} \cdot \ln\left(\frac{c_0(\mathrm{A})}{c_0}\right) + \frac{-R \cdot \ln(2) + \Delta S°'}{\Delta H°'}$$

Für das Heterodimer ergibt sich damit analog:

$$\frac{1}{T_\mathrm{m}} = \frac{-R \ln\left(\frac{0{,}5\, c_0(\mathrm{A})}{c_0}\right) + \Delta S°'}{\Delta H°'} = \frac{-R}{\Delta H°'} \cdot \ln\left(\frac{c_0(\mathrm{A})}{c_0}\right) + \frac{+R \cdot \ln(2) + \Delta S°'}{\Delta H°'}$$

$\Delta H°'$ wird jeweils aus der Steigung m berechnet und ergibt bei beiden einen identischen Ausdruck:

$$\Delta H°' = \frac{-R}{m}$$

$\Delta S°'$ wird aus dem y-Achsenabschnitt b berechnet und ergibt bei beiden unterschiedliche Ausdrücke:

Homodimer: $\Delta S°' = b \cdot \Delta H°' + R \cdot \ln(2)$

Heterodimer: $\Delta S°' = b \cdot \Delta H°' - R \cdot \ln(2)$

Aufgabe 03-06 Redoxchemie! – Ist das dei NERNST? 36 Punkte

Ferrocen ist eine interessante, vielseitig einsetzbare Chemikalie. Es handelt sich bei Ferrocen um eine rote, kristalline Verbindung, die in den 50er-Jahren „versehentlich" bei einem organischen Syntheseversuch entstand. Neben Ferrocen existieren weitere sogenannte Metallocene wie Nickelocen, Cobaltocen, Zirconocen usw., deren chemische Stabilitäten sich je nach Metall unterscheiden. So ist Ferrocen beispielsweise an Luft stabil, während Cobaltocen an Luft spontan mit Sauerstoff reagiert. Die folgende Aufgabe beschäftigt sich mit einigen Vertretern dieser interessanten Verbindungsklasse.

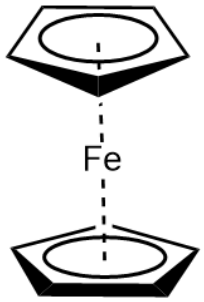


Abb.1: Struktur von Ferrocen (gestaffelte Konformation)

Während des Chemiestudiums muss ein Student unterschiedliche Metallocene herstellen. Als erstes steht das oben erwähnte Ferrocen auf dem Plan. Dazu sucht er sich eine Synthesevorschrift heraus, welche von Magnesium und 5-Brom-1,3-cyclopentadien (**A**) ausgeht.

a) *Stellen Sie eine Reaktionsgleichung für die Reaktion von Magnesium mit **A** unter Bildung von **B** auf. Geben sie alle relevanten Oxidationszahlen der beteiligten Atome an. Benennen Sie den Reaktionstyp.*

b) *Erläutern Sie, ob die Reaktion in Anwesenheit von Wasser durchgeführt werden kann.*

c) *Geben Sie an, welche Klasse an Lösungsmitteln häufig für diesen Reaktionstyp verwendet wird und begründen Sie kurz, warum.*

Als nächstes wird die Verbindung **B** mit Eisen(III)-chlorid umgesetzt. Dabei kommt es zur Bildung von drei Verbindungen: Ferrocen **F**, einem Magnesiumsalz, sowie der organischen Verbindung **Z**.

Hinweise: In Verbindung **Z** liegen C- und H-Atome im Verhältnis 1:1 vor. Es sind keine weiteren Atome außer Wasserstoff und Kohlenstoff vorhanden. Bei der Verbrennung von 1 mol der Verbindung Z entstehen bei Raumtemperatur etwa 367 L eines Gasgemisches aus Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid.

*d) Stellen Sie den Reaktionsweg zur Bildung von **Z** auf. (Er muss nicht stöchiometrisch ausgeglichen sein.)*

Diese Vorschrift ist relativ ineffizient. Ein anderer Chemiker hat Eisen(III)-chlorid und Eisenpulver in Tetrahydrofuran gemischt und die Mischung über Nacht gerührt. Dabei entstand ein Salz **E**.

e) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung und benennen Sie die Art der Redoxreaktion.

Anschließend wurde das gebildete Salz **E** mit Cyclopentadien und Diethylamin umgesetzt.

f) *Geben Sie die Reaktionsgleichung für die ablaufende Reaktion an. Verwenden Sie dabei Strukturformeln für beteiligte organische und metallorganische Verbindungen.*

g) Bestimmen Sie die Oxidationszahl des koordinierten Zentralatoms von Ferrocen.

h) Geben Sie die Zahl der Valenzelektronen an. Erklären Sie daran auch kurz, warum Ferrocen die gegebene Stabilität aufweist.

i) Geben Sie die Elektronenkonfiguration des bei Ferrocen als Zentralatom auftretenden Metallions an.

j) Bestimmen Sie die Anzahl der Valenzelektronen in den ebenfalls neutralen Verbindungen Cobaltocen und Nickelocen.

Die Metallocene Ferrocen, Cobaltocen und Nickelocen lassen sich unterschiedlich leicht zu den Metallocenium-Kationen oxidieren.

k) Sortieren Sie die Standardpotentiale $E^0(MCp_2/MCp_2^+)$ mit M = Fe,Co,Ni nach ihrer Größe! Begründen Sie ihre Entscheidung!

Ferrocen wird als Standardelektrode in nichtwässrigen Systemen verwendet, da sich das Potential des Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaars gegenüber der Standard-Wasserstoffelektrode in verschiedenen organischen Lösungsmitteln kaum ändert. Im Folgenden soll eine galvanische Zelle mit Ferrocen berechnet werden.

In einer Kammer eines galvanischen Elements liegt eine unbekannte Menge an Iod in 50,0 mL Acetonitril vor. In einer zweiten Kammer befindet sich eine Lösung von Ferrocen in 70,0 mL Acetonitril. Die beiden Kammern werden zum Zeitpunkt t_0 mit einer Ionenbrücke verbunden.

Zum Zeitpunkt t_1 wird die Ionenbrücke entfernt und der Iodgehalt der einen Kammer per Titration mit Natriumthiosulfatlösung der Konzentration $0{,}320\,\frac{mol}{L}$ bestimmt. Es werden 25,0 mL verbraucht. Zu diesem Zeitpunkt t_1 beträgt die Zellspannung des Vollelements $0{,}227\,\mathrm{V}$. Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur $T = 298\,\mathrm{K}$ ab.

l) *Stellen Sie die Reaktionsgleichungen der ablaufenden Reaktionen auf. Formulieren Sie hierfür auch die Teilgleichungen (Oxidation und Reduktion). Sie dürfen dabei die Abkürzungen Fc für Ferrocen und Fc^+ entsprechend für das Ferrocenium-Kation verwenden.*

m) *Bestimmen Sie die Masse an Ferrocen die dem anderen Halbelement zugesetzt wurde zum Zeitpunkt t_0, unter der Annahme, dass zum Zeitpunkt t_1 $c(\mathrm{Fc}) = 0{,}010\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$ und $c(\mathrm{I^-}) = 0{,}240\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$ ist. Angaben: $E^0(Fc^+/Fc) = 0{,}400$ V, $E^0(I_2/I^-) = 0{,}638$ V*

Aufgabe 03-06 Redoxchemie! – Ist das dei NERNST? 36 Punkte

Ferrocen ist eine interessante, vielseitig einsetzbare Chemikalie. Es handelt sich bei Ferrocen um eine rote, kristalline Verbindung, die in den 50er-Jahren „versehentlich" bei einem organischen Syntheseversuch entstand. Neben Ferrocen existieren weitere sogenannte Metallocene wie Nickelocen, Cobaltocen, Zirconocen usw., deren chemische Stabilitäten sich je nach Metall unterscheiden. So ist Ferrocen beispielsweise an Luft stabil, während Cobaltocen an Luft spontan mit Sauerstoff reagiert. Die folgende Aufgabe beschäftigt sich mit einigen Vertretern dieser interessanten Verbindungsklasse.

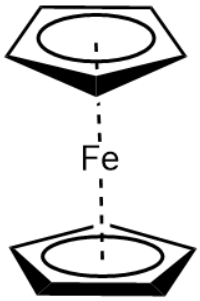
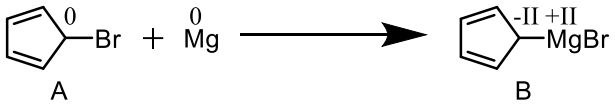


Abb.1: Struktur von Ferrocen (gestaffelte Konformation)

Während des Chemiestudiums muss ein Student unterschiedliche Metallocene herstellen. Als erstes steht das oben erwähnte Ferrocen auf dem Plan. Dazu sucht er sich eine Synthesevorschrift heraus, welche von Magnesium und 5-Brom-1,3-cyclopentadien (**A**) ausgeht.

a) *Stellen Sie eine Reaktionsgleichung für die Reaktion von Magnesium mit **A** unter Bildung von **B** auf. Geben sie alle relevanten Oxidationszahlen der beteiligten Atome an. Benennen Sie den Reaktionstyp.*



Es handelt sich um eine Redox-Reaktion.

b) *Erläutern Sie, ob die Reaktion in Anwesenheit von Wasser durchgeführt werden kann.*

Die Reaktion muss unter Wasserausschluss durchgeführt werden, da sonst die Grignard-Verbindung direkt zum korrespondierenden Alkan protoniert/hydrolysiert würde, was eine weitere Reaktion zum Ferrocen verhindern würde

Alternativ: Die Grignardverbindung würde sehr wahrscheinlich gar nicht erst gebildet).

c) *Geben Sie an, welche Klasse an Lösungsmitteln häufig für diesen Reaktionstyp verwendet wird und begründen Sie kurz, warum.*

Häufig werden Ether wie Diethylether oder Tetrahydrofuran verwendet, da diese unter Komplexierung des Mg-Atoms mit den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms zu einem Elektronenoktett führen.

Als nächstes wird die Verbindung **B** mit Eisen(III)-chlorid umgesetzt. Dabei kommt es zur Bildung von drei Verbindungen: Ferrocen **F**, einem Magnesiumsalz, sowie der organischen Verbindung **Z**.

Hinweise: In Verbindung **Z** liegen C- und H-Atome im Verhältnis 1:1 vor. Es sind keine weiteren Atome außer Wasserstoff und Kohlenstoff vorhanden. Bei der Verbrennung von 1 mol der Verbindung Z entstehen bei Raumtemperatur etwa 367 L eines Gasgemisches aus Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid.

*d) Stellen Sie den Reaktionsweg zur Bildung von **Z** auf. (Er muss nicht stöchiometrisch ausgeglichen sein.)*

Strukturaufklärung über Stöchiometrie

$$C_xH_x + \left(x + \frac{x}{4}\right) O_2 \rightarrow x\ CO_2 + \frac{x}{2}\ H_2O$$

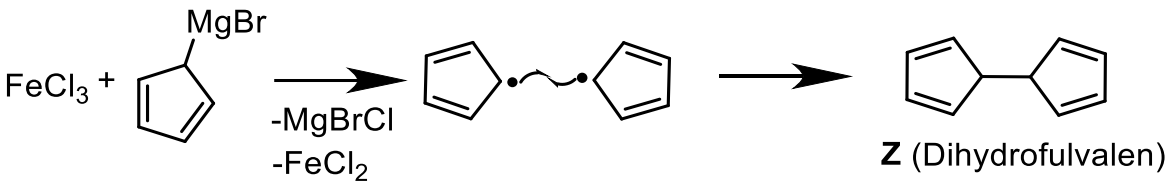
Außerdem:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101{,}325\ \text{kPa} \cdot 367\ \text{L}}{8{,}3145\ \frac{\text{L} \cdot \text{kPa}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298{,}15\ \text{K}} = 15{,}0\ \text{mol} \Rightarrow 15 = x + \frac{x}{2} \Rightarrow x = \frac{2}{3} \cdot 15 = 10$$

Es entstehen 15 mol Gas. Das führt bei einer 1:1 Verteilung von C und H im Molekül und unter Entstehung von CO_2 und H_2O zu einem Formelindex von 10. Die ablaufende Reaktion sieht schematisch wie nachfolgend angegeben aus.

*(Die Rechnung muss nicht ausgeführt werden, um die volle Punktzahl zu erreichen, sofern das Reaktionsschema inklusive Produkt **Z** korrekt dargestellt worden ist. Eine korrekte Rechnung gibt aber dennoch Teilpunkte, auch wenn das Reaktionsschema nicht korrekt ist.)*

Reaktionsschema



(Mechanistische Pfeile werden nicht erwartet. Die Darstellung von nur einem Cyclopentadienyl-Radikal wird auch als korrekt gewertet, sofern das Produkt stimmt.)

Diese Vorschrift ist relativ ineffizient. Ein anderer Chemiker hat Eisen(III)-chlorid und Eisenpulver in Tetrahydrofuran gemischt und die Mischung über Nacht gerührt. Dabei entstand ein Salz **E**.

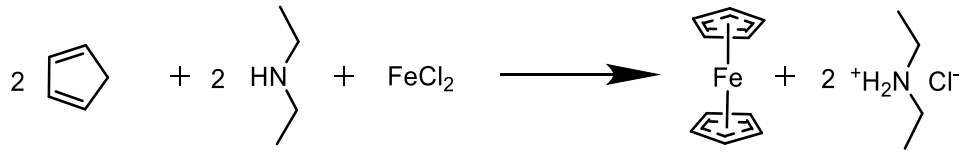
e) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung und benennen Sie die Art der Redoxreaktion.

Komproportionierung / Synproportionierung

$$2\ FeCl_3 + Fe \longrightarrow 3\ FeCl_2$$

Anschließend wurde das gebildete Salz **E** mit Cyclopentadien und Diethylamin umgesetzt.

f) *Geben Sie die Reaktionsgleichung für die ablaufende Reaktion an. Verwenden Sie dabei Strukturformeln für beteiligte organische und metallorganische Verbindungen.*



g) Bestimmen Sie die Oxidationszahl des koordinierten Zentralatoms von Ferrocen.

+II oder +2 gelten als korrekt

h) Geben Sie die Zahl der Valenzelektronen an. Erklären Sie daran auch kurz, warum Ferrocen die gegebene Stabilität aufweist.

$N_e(\mathrm{Fe}^{2+}) + 2 \cdot N_e(\mathrm{Cp}) = 6 + 2 \cdot 6 = 18$

Die Stabilität des Ferrocens liegt darin begründet, dass die 18-Elektronenregel erfüllt ist.

i) Geben Sie die Elektronenkonfiguration des bei Ferrocen als Zentralatom auftretenden Metallions an.

Fe^{2+}: [Ar] $3d^6$

j) Bestimmen Sie die Anzahl der Valenzelektronen in den ebenfalls neutralen Verbindungen Cobaltocen und Nickelocen.

$N_e(\mathrm{Co}^{2+}) + 2 \cdot N_e(\mathrm{Cp}) = 7 + 2 \cdot 6 = 19$ (sehr instabil an Luft)

$N_e(\mathrm{Ni}^{2+}) + 2 \cdot N_e(\mathrm{Cp}) = 8 + 2 \cdot 6 = 20$ (instabil an Luft)

Die Metallocene Ferrocen, Cobaltocen und Nickelocen lassen sich unterschiedlich leicht zu den Metallocenium-Kationen oxidieren.

k) Sortieren Sie die Standardpotentiale $E^0(MCp_2/MCp_2^+)$ mit M = Fe,Co,Ni nach ihrer Größe! Begründen Sie ihre Entscheidung!

$E°(CoCp_2^+/CoCp_2) < E°(NiCp_2^+/NiCp_2) < E°(FeCp_2^+/FeCp_2)$

Ferrocen erfüllt die 18-Elektronen-Regel. Cobaltocen hat 19 Valenzelektronen (VE) und kann somit durch Oxidation (Abgabe eines Elektrons) sehr leicht zu 18 VE kommen. Nickelocen hat 20 VE. Durch die Bildung eines Elektronenpaares ist dieser Zustand energetisch günstiger als das ungepaarte Elektron beim Cobaltocen. Daher wird Cobaltocen am leichtesten oxidiert/hat das niedrigste Reduktionspotential, dann Nickelocen und dann

Ferrocen wird als Standardelektrode in nichtwässrigen Systemen verwendet, da sich das Potential des Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaars gegenüber der Standard-Wasserstoffelektrode in verschiedenen organischen Lösungsmitteln kaum ändert. Im Folgenden soll eine galvanische Zelle mit Ferrocen berechnet werden.

In einer Kammer eines galvanischen Elements liegt eine unbekannte Menge an Iod in 50,0 mL Acetonitril vor. In einer zweiten Kammer befindet sich eine Lösung von Ferrocen in 70,0 mL Acetonitril. Die beiden Kammern werden zum Zeitpunkt t_0 mit einer Ionenbrücke verbunden.

Zum Zeitpunkt t_1 wird die Ionenbrücke entfernt und der Iodgehalt der einen Kammer per Titration mit Natriumthiosulfatlösung der Konzentration $0{,}320\,\frac{mol}{L}$ bestimmt. Es werden 25,0 mL verbraucht. Zu diesem Zeitpunkt t_1 beträgt die Zellspannung des Vollelements 0,227 V. Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur $T = 298\,\mathrm{K}$ ab.

l) Stellen Sie die Reaktionsgleichungen der ablaufenden Reaktionen auf. Formulieren Sie hierfür auch die Teilgleichungen (Oxidation und Reduktion). Sie dürfen dabei die Abkürzungen Fc für Ferrocen und Fc^+ entsprechend für das Ferrocenium-Kation verwenden.

Oxidation: $Fc \rightarrow Fc^+ + e^- \;|\bullet 2$

Reduktion: $I_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,I^-$

Gesamtgleichung: $2\,Fc + I_2 \longrightarrow 2\,Fc^+ + 2\,I^-$

m) Bestimmen Sie die Masse an Ferrocen die dem anderen Halbelement zugesetzt wurde zum Zeitpunkt t_0, unter der Annahme, dass zum Zeitpunkt t_1 $c(\mathrm{Fc}) = 0{,}010\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$ und $c(\mathrm{I^-}) = 0{,}240\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$ ist. Angaben: $E^0(\mathrm{Fc^+/Fc}) = 0{,}400$ V, $E^0(\mathrm{I_2/I^-}) = 0{,}638$ V

$$c(\mathrm{Fc}) = 0{,}01\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}};\ c(\mathrm{I_2}) = V_{\mathrm{titriert}} \cdot \frac{c\left(\mathrm{S_2O_3}^{2-}\right)}{2 \cdot V_{\mathrm{I_2-Kammer}}} = 0{,}08\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}};\ c\left(\mathrm{S_2O_3}^{2-}\right) = 0{,}320\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}};$$

$$V_{\mathrm{I_2-Kammer}} = 50{,}0 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{L};\ V_{\mathrm{titriert}} = 25{,}0 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{L}$$

$$V_{\mathrm{Fc-Kammer}} = 70{,}0 \cdot 10^{-3}\ L;\ c(\mathrm{I^-}) = 0{,}24\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$$

$$\Delta E = 0{,}227\ \mathrm{V};\ \Delta E^\circ = 0{,}638\ \mathrm{V} - 0{,}400\ \mathrm{V} = 0{,}238\ \mathrm{V}$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\frac{c(\mathrm{I^-})^2 \cdot c(\mathrm{Fc^+})^2}{c(\mathrm{Fc})^2 \cdot c(\mathrm{I_2})}\right) \Rightarrow \frac{c(\mathrm{Fc})}{c(\mathrm{I^-})}\sqrt{e^{\frac{(\Delta E - \Delta E^\circ)zF}{-RT}} \cdot \frac{c(\mathrm{I_2})}{c^0}} = [\mathrm{Fc^+}] \approx 1{,}81 \cdot 10^{-2}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$$

$$n(\mathrm{Fc})_{\mathrm{ges}} = \left(c(\mathrm{Fc^+}) + c(\mathrm{Fc})\right) \cdot V_{\mathrm{Fc-Kammer}} \approx 1{,}97 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol}$$

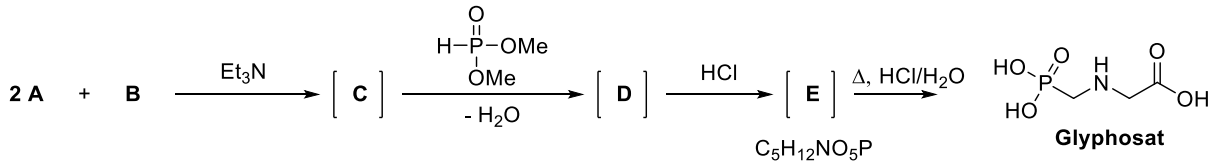
$$M(\mathrm{Fc}) = 186{,}04\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$$

$$m(\mathrm{Fc})_{\mathrm{ges}} = n(\mathrm{Fc})_{\mathrm{ges}} \cdot M(\mathrm{Fc}) = \mathbf{366\ mg}$$

Aufgabe 3-07 Eine Runde weiter mit Roundup 28 Punkte

Unter dem Markennamen Roundup wird eine Serie von Breitbandherbiziden vertrieben, die den Wirkstoff Glyphosat enthalten. Nach der Übernahme des Roundup-Erfinders erlangte Roundup mediale Bekanntheit, da inzwischen eine Klagewelle in den USA wegen angeblich durch Roundup verursachter Krebserkrankungen losgetreten wurde.

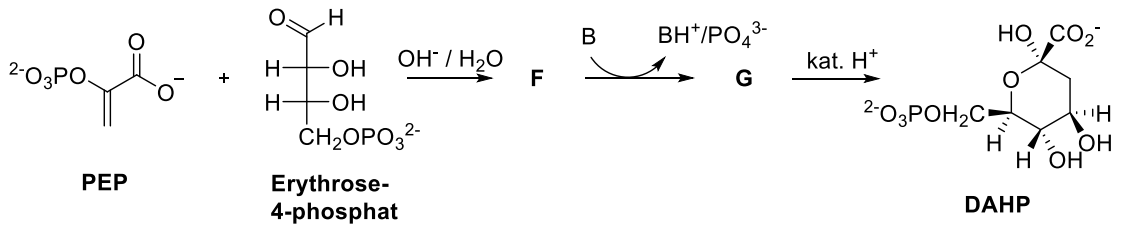
Glyphosat wird großtechnisch aus dem Aldehyd **A** ($MW = 30{,}03\,\frac{g}{mol}$), der achiralen proteinogenen Aminosäure **B** und Dimethylphosphit (DMP) hergestellt. Dazu bildet sich aus **A** und **B** zunächst das Intermediat **C**, welches dann mit DMP zu Intermediat **D** weiterreagiert. Durch anschließendes Ansäuern erhält man Intermediat **E** sowie durch Erhitzen schließlich Glyphosat.



*a) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** bis **E** an.*

A	**C**
B	
D	**E**

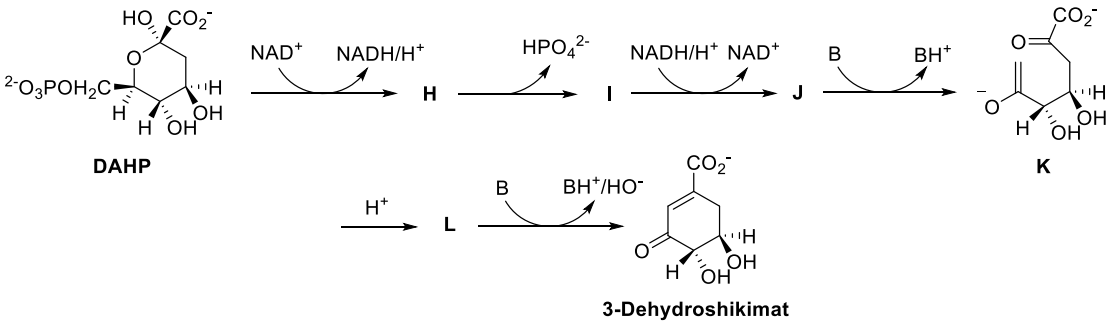
Glyphosat wirkt aufgrund seiner strukturellen Ähnlichkeit zu Phosphoenolpyruvat (**PEP**) als Inhibitor des Shikimisäureweges, der in Pflanzen und den meisten Mikroorganismen zur Biosynthese proteinogener aromatischer Aminosäuren dient. Der Shikimisäureweg beginnt mit der Reaktion von **PEP** mit Erythrose-4-phosphat unter der Bildung von 3-Desoxyarabinoheptulosonat-7-phosphat (**DAHP**).



*b) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **F** und **G** in der Fischer-Projektion an.*

F	**G**

Im nächsten Schritt wird **DAHP** in einer Reaktionskaskade in **3-Dehydroshikimat** überführt. Die Eliminierung des Hydrogenphosphatanions findet ausgehend von einem Enol statt, das ein Tautomer von H ist, statt.



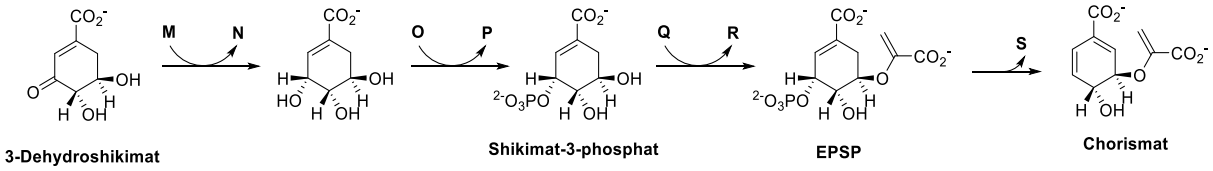
*c) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **H**, **I** und **J** an.*

H	**I**
J	

*d) Formulieren Sie den Mechanismus der Umsetzung von **K** zu **L**.*

*e) Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus der Umsetzung von **L** zu **3-Dehydroshikimat**. Nennen Sie den Typ von Eliminierungsreaktion, der hier vorliegt.*

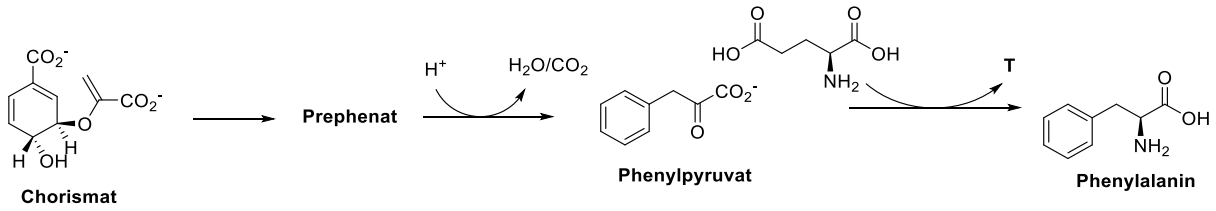
In einer nachfolgenden Reaktionssequenz wird **3-Dehydroshikimat** durch NADH-induzierte Reduktion, Phosphorylierung, Etherbildung und Dephosphorylierung in **Chorismat** überführt. Der Wirkmechanismus von Glyphosat beruht auf der Inhibition der Enolpyrivuylshikimat-3-phosphat-Synthase, die die Umsetzung von **Shikimat-3-phosphat** zu 5-Enolpyruvylshikimat-3-phosphat (**EPSP**) katalysiert.



*f) Geben Sie die Namen der Verbindungen **M** bis **S** unter Verwendung üblicher Abkürzungen an.*

M	N	O	P	Q	R	S

Chorismat dient als Edukt für die Biosynthese von unter anderem Phenylalanin. Dazu wird es zunächst in Prephenat umgelagert, durch zweifache Eliminierung in Phenylpyruvat überführt und schließlich zu Phenylalanin aminiert.



*g) Geben Sie die Strukturformeln von **Prephenat** und Verbindung **T** an.*

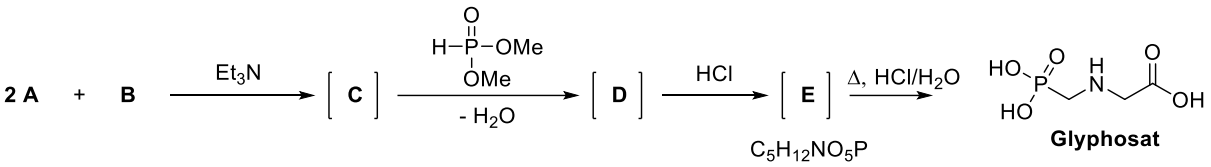
Prephenat	**T**

*h) Formulieren Sie den Mechanismus der Umlagerung von **Chorismat** zu **Prephenat**. Benennen Sie diese Umlagerung.*

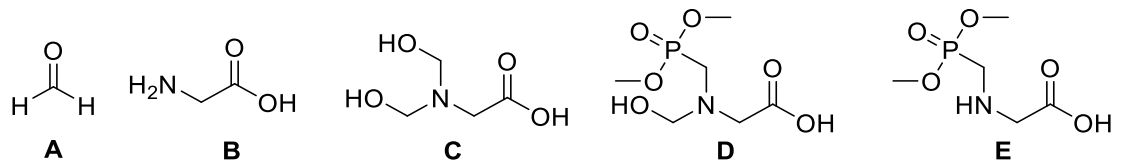
Aufgabe 3-07 Eine Runde weiter mit Roundup 28 Punkte

Unter dem Markennamen Roundup wird eine Serie von Breitbandherbiziden vertrieben, die den Wirkstoff Glyphosat enthalten. Nach der Übernahme des Roundup-Erfinders erlangte Roundup mediale Bekanntheit, da inzwischen eine Klagewelle in den USA wegen angeblich durch Roundup verursachter Krebserkrankungen losgetreten wurde.

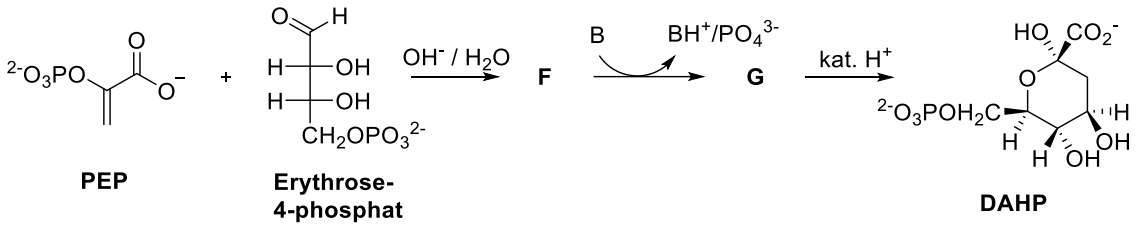
Glyphosat wird großtechnisch aus dem Aldehyd **A** ($MW = 30{,}03\,\frac{g}{mol}$), der achiralen proteinogenen Aminosäure **B** und Dimethylphosphit (DMP) hergestellt. Dazu bildet sich aus **A** und **B** zunächst das Intermediat **C**, welches dann mit DMP zu Intermediat **D** weiterreagiert. Durch anschließendes Ansäuern erhält man Intermediat **E** sowie durch Erhitzen schließlich Glyphosat.



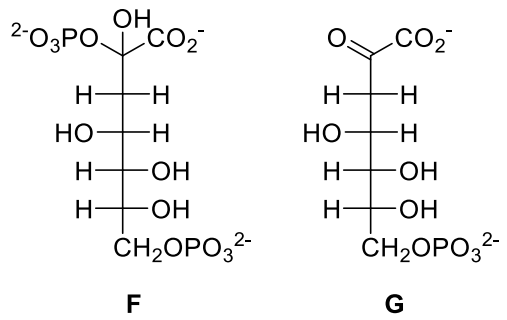
*a) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** bis **E** an.*



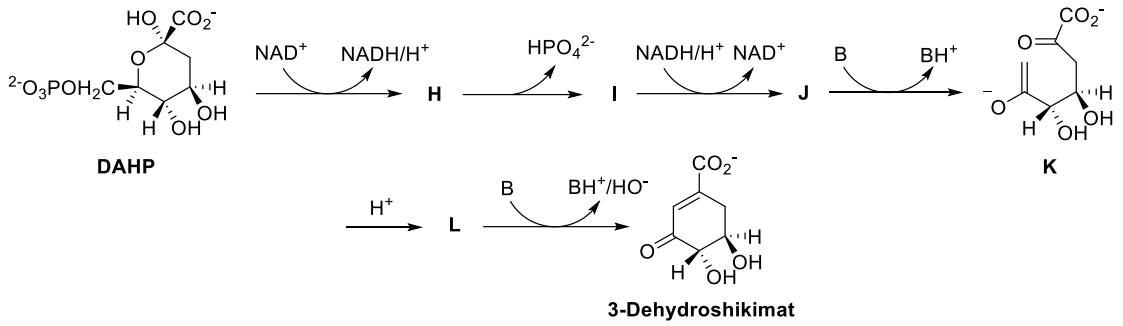
Glyphosat wirkt aufgrund seiner strukturellen Ähnlichkeit zu Phosphoenolpyruvat (**PEP**) als Inhibitor des Shikimisäureweges, der in Pflanzen und den meisten Mikroorganismen zur Biosynthese proteinogener aromatischer Aminosäuren dient. Der Shikimisäureweg beginnt mit der Reaktion von **PEP** mit Erythrose-4-phosphat unter der Bildung von 3-Desoxyarabinoheptulosonat-7-phosphat (**DAHP**).



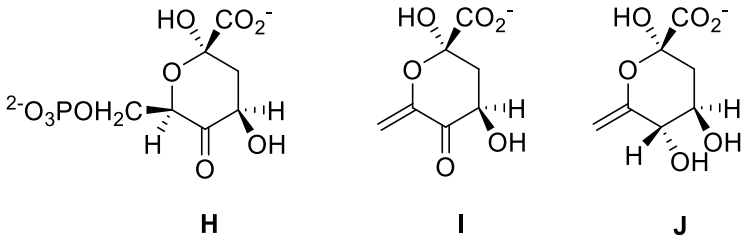
*b) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **F** und **G** in der Fischer-Projektion an.*



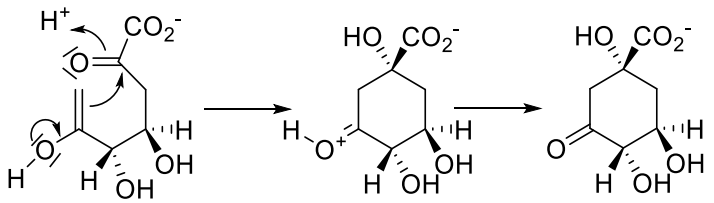
Im nächsten Schritt wird **DAHP** in einer Reaktionskaskade in **3-Dehydroshikimat** überführt. Die Eliminierung des Hydrogenphosphatanions findet ausgehend von einem Enol statt, das ein Tautomer von H ist, statt.



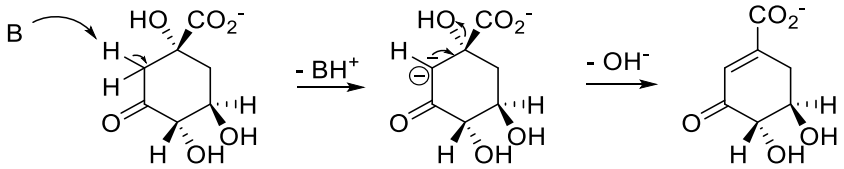
*c) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **H**, **I** und **J** an.*



*d) Formulieren Sie den Mechanismus der Umsetzung von **K** zu **L**.*

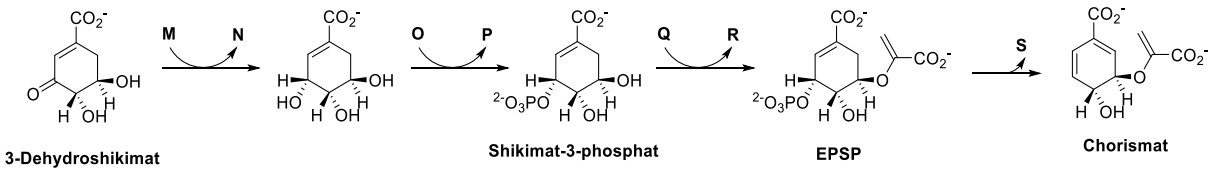


*e) Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus der Umsetzung von **L** zu **3-Dehydroshikimat**. Nennen Sie den Typ von Eliminierungsreaktion, der hier vorliegt.*



E1cb

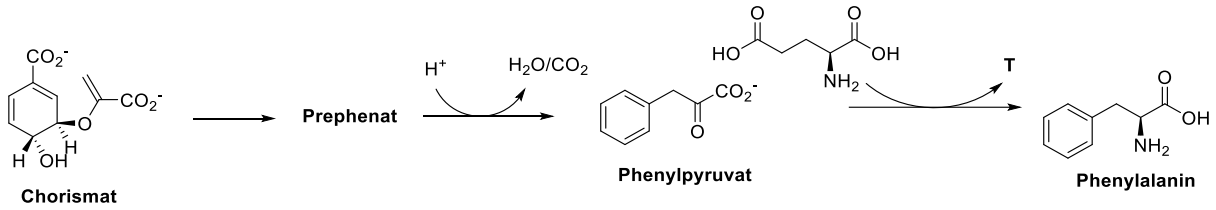
In einer nachfolgenden Reaktionssequenz wird **3-Dehydroshikimat** durch NADH-induzierte Reduktion, Phosphorylierung, Etherbildung und Dephosphorylierung in **Chorismat** überführt. Der Wirkmechanismus von Glyphosat beruht auf der Inhibition der Enolpyrivuylshikimat-3-phosphat-Synthase, die die Umsetzung von **Shikimat-3-phosphat** zu 5-Enolpyruvylshikimat-3-phosphat (**EPSP**) katalysiert.



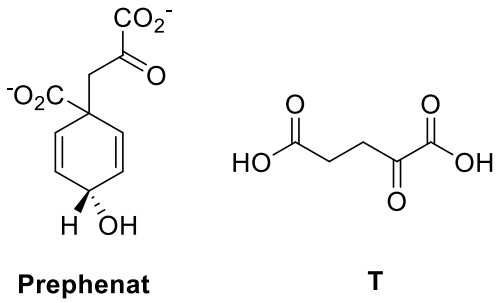
f) Geben Sie die Namen der Verbindungen M bis S unter Verwendung üblicher Abkürzungen an.

M	**N**	**O**	**P**	**Q**	**R**	**S**
$NADH/H^+$	NAD^+	ATP	ADP	PEP	HPO_4^{2-}	HPO_4^{2-}

Chorismat dient als Edukt für die Biosynthese von unter anderem Phenylalanin. Dazu wird es zunächst in Prephenat umgelagert, durch zweifache Eliminierung in Phenylpyruvat überführt und schließlich zu Phenylalanin aminiert.

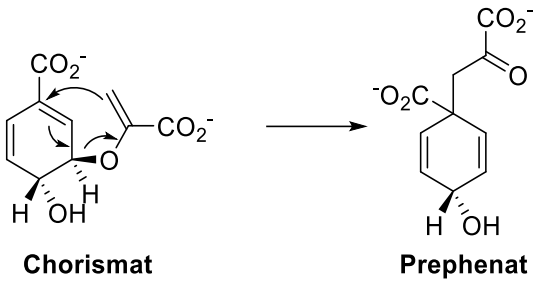


*g) Geben Sie die Strukturformeln von **Prephenat** und Verbindung **T** an.*



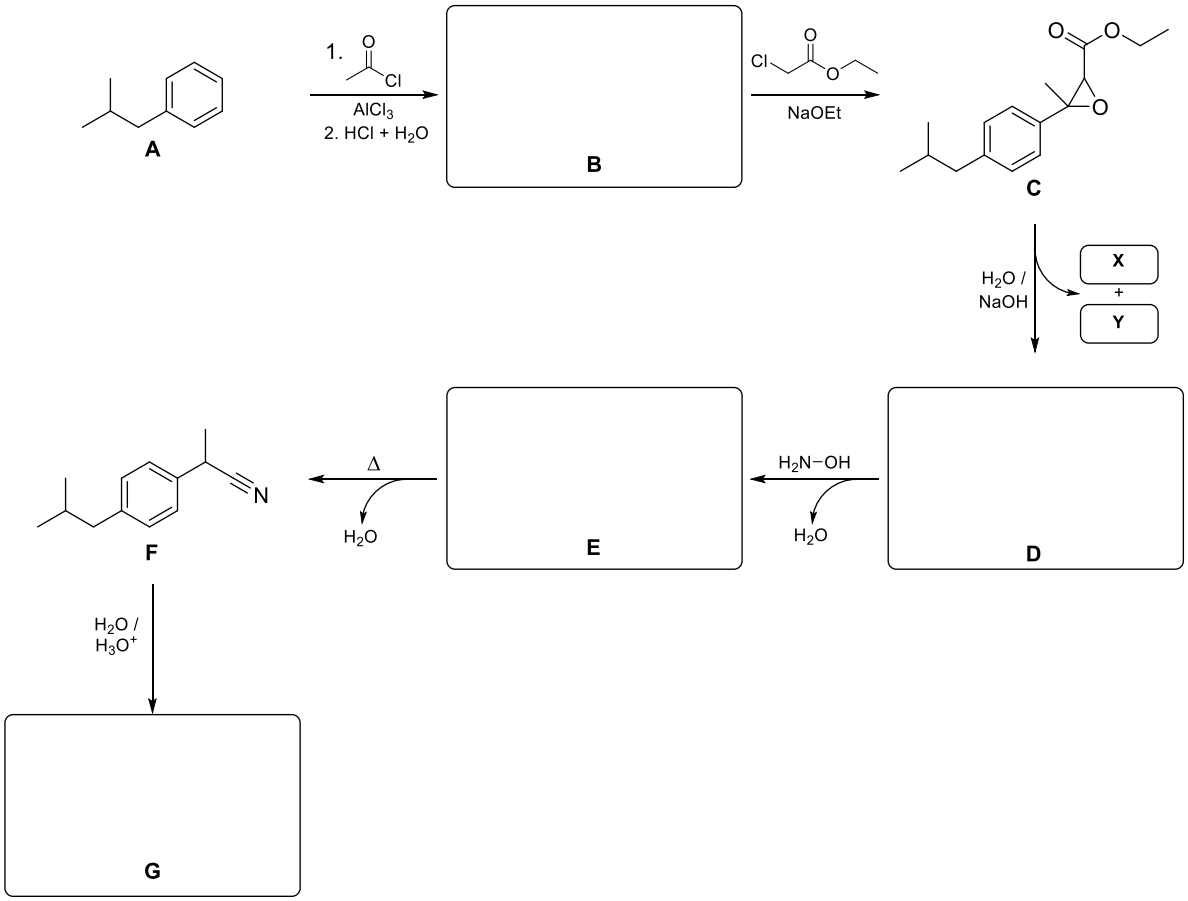
*h) Formulieren Sie den Mechanismus der Umlagerung von **Chorismat** zu **Prephenat**. Benennen Sie diese Umlagerung.*

Claisen-Umlagerung, [3,3]-sigmatrope Umlagerung



Aufgabe 3-08 Ibuprofen – Schmerz lass nach 21 Punkte

Ibuprofen (Verbindung **G**) ist ein weit verbreiteter Wirkstoff, der u.a. zur Behandlung von Schmerzen, Fieber oder Entzündungen eingesetzt wird. Ibuprofen-Präparate mit einem Wirkstoffgehalt von bis zu 400 mg sind in Deutschland nicht verschreibungspflichtig. Die maximale empfohlene Tagesdosis für Erwachsene beträgt 2400 mg. Das Patent für Ibuprofen wurde 1961 von der britischen Pharmafirma *Boots* eingereicht. Die erste bei *Boots* entwickelte Synthese von Ibuprofen erfolgte in sechs Stufen ausgehend von Isobutylbenzol (**A**).



Tipp: Verbindung **X** ist ein farb- und geruchloses Gas.

*a) Geben Sie die Strukturformeln von Ibuprofen (**G**), der Intermediate **B**, **D**, und **E** sowie der Nebenprodukte **X** und **Y** an.*

G	**B**	**D**
E	**X**	**Y**

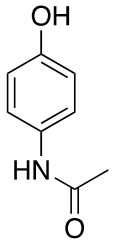
*b) Formulieren Sie den Mechanismus der Bildung von Intermediat **C** aus **B**.*

*c) Formulieren Sie den Mechanismus der Bildung von Intermediat **D** aus **C**.*

Als Arzneistoff wird ein Isomerengemisch des Ibuprofens verwendet. Dabei werden im Körper die inaktiven Stereoisomere in die aktiven Stereoisomere überführt.

*d) Markieren Sie alle Stereozentren in Verbindung **F** mit einem Stern. Zeichnen Sie alle möglichen Stereoisomere von **F** und benennen Sie jeweils die Stereozentren nach CIP-Nomenklatur.*

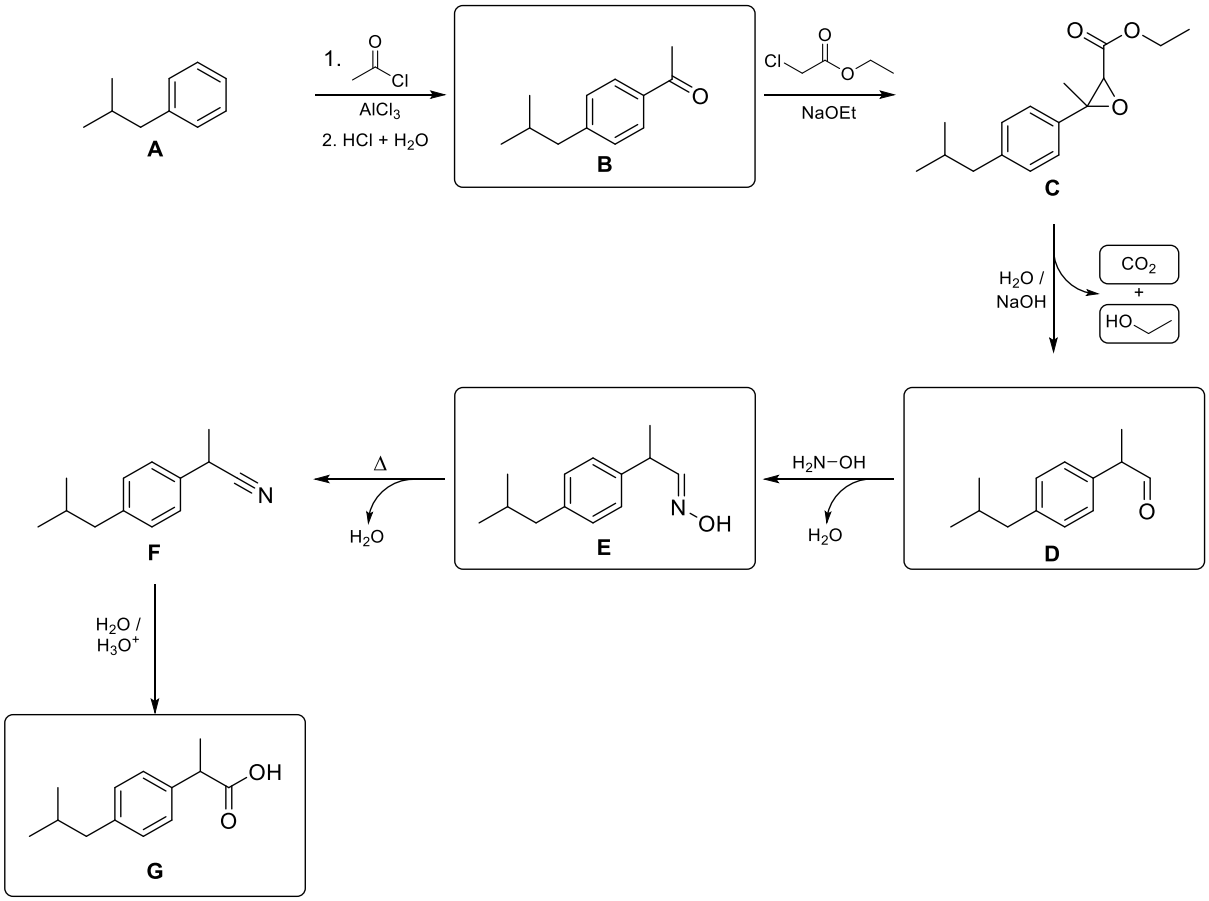
Ein alternatives, sogar noch beliebteres Schmerzmittel ist Paracetamol, das seit 1977 Teil der Liste der unentbehrlichen Arzneimittel der Weltgesundheitsorganisation WHO ist.



e) Schlagen Sie eine Syntheseroute für Paracetamol ausgehend von einem monosubstituierten Benzolderivat vor. Geben Sie für jeden Reaktionsschritt die Reaktionspartner und ggf. notwendige Katalysator(en) an.

Aufgabe 3-08 Ibuprofen – Schmerz lass nach 21 Punkte

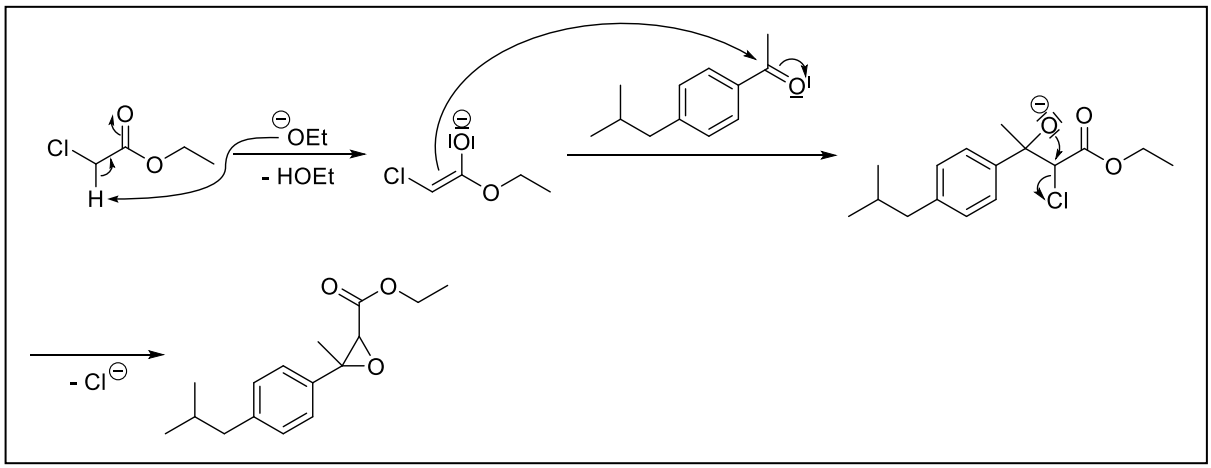
Ibuprofen (Verbindung **G**) ist ein weit verbreiteter Wirkstoff, der u.a. zur Behandlung von Schmerzen, Fieber oder Entzündungen eingesetzt wird. Ibuprofen-Präparate mit einem Wirkstoffgehalt von bis zu 400 mg sind in Deutschland nicht verschreibungspflichtig. Die maximale empfohlene Tagesdosis für Erwachsene beträgt 2400 mg. Das Patent für Ibuprofen wurde 1961 von der britischen Pharmafirma *Boots* eingereicht. Die erste bei *Boots* entwickelte Synthese von Ibuprofen erfolgte in sechs Stufen ausgehend von Isobutylbenzol (**A**).



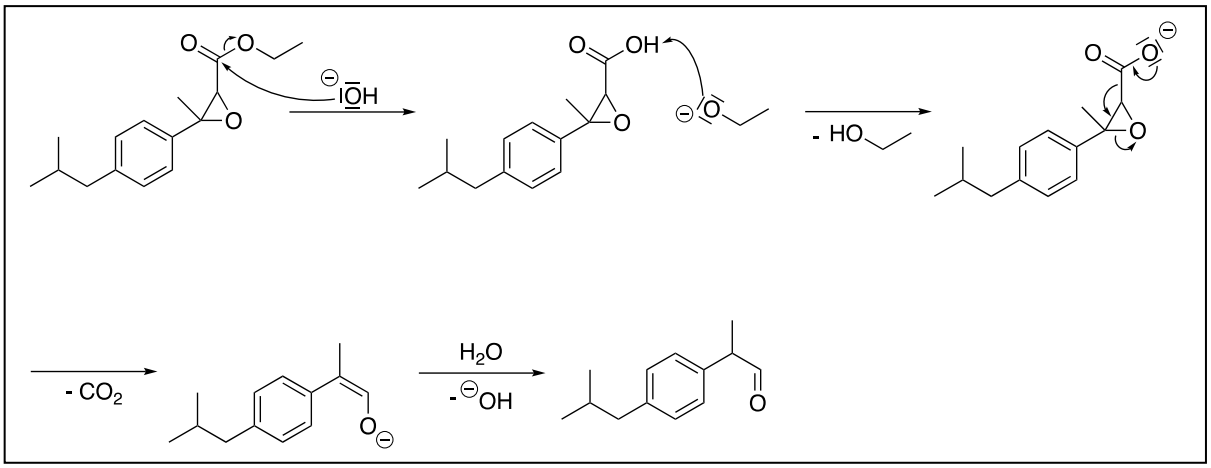
Tipp: Verbindung **X** ist ein farb- und geruchloses Gas.

a) *Geben Sie die Strukturformeln von Ibuprofen (**G**), der Intermediate **B**, **D**, und **E** sowie der Nebenprodukte **X** und **Y** an.*

b) *Formulieren Sie den Mechanismus der Bildung von Intermediat **C** aus **B**.*

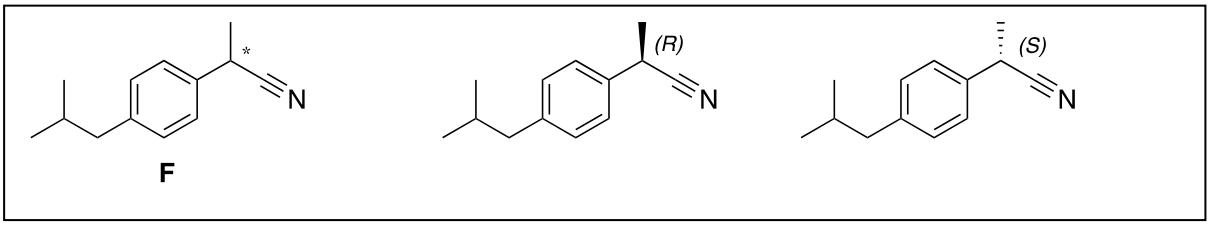


*c) Formulieren Sie den Mechanismus der Bildung von Intermediat **D** aus **C**.*

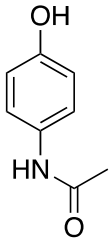


Als Arzneistoff wird ein Isomerengemisch des Ibuprofens verwendet. Dabei werden im Körper die inaktiven Stereoisomere in die aktiven Stereoisomere überführt.

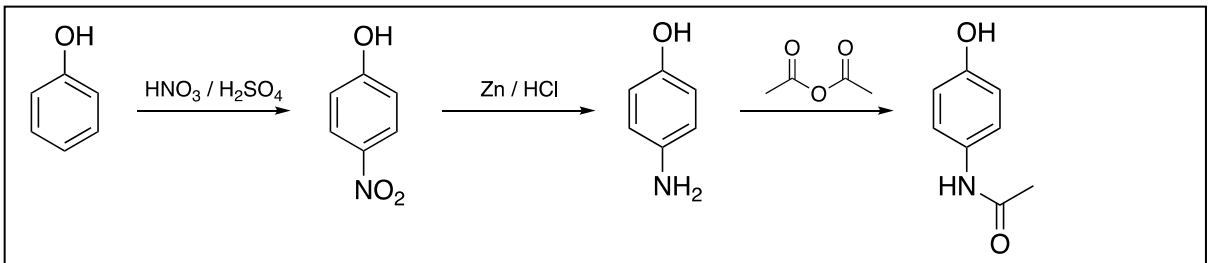
*d) Markieren Sie alle Stereozentren in Verbindung **F** mit einem Stern. Zeichnen Sie alle möglichen Stereoisomere von **F** und benennen Sie jeweils die Stereozentren nach CIP-Nomenklatur.*



Ein alternatives, sogar noch beliebteres Schmerzmittel ist Paracetamol, das seit 1977 Teil der Liste der unentbehrlichen Arzneimittel der Weltgesundheitsorganisation WHO ist.



e) Schlagen Sie eine Syntheseroute für Paracetamol ausgehend von einem monosubstituierten Benzolderivat vor. Geben Sie für jeden Reaktionsschritt die Reaktionspartner und ggf. notwendige Katalysator(en) an.



Alternative Synthesevorschläge (z.B. von Phenol über *para*-Hydroxyacetophenon und Beckmann-Umlagerung) sind ebenfalls als korrekt zu werten.

Auswahlverfahren 3. Runde 2020 Klausur 2

Vorname:	**«Vorname»**
Nachname:	**«Nachname»**
Geburtsdatum:	**«Geburtsdatum»**
Bundesland:	**«Bundesland_KS»**
Klausurcode:	**«Klausurcode»**

Beginnen Sie erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

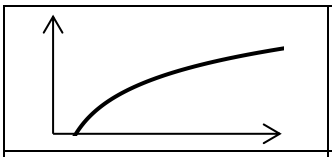
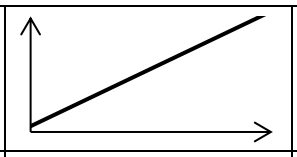
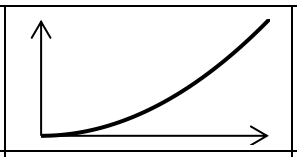
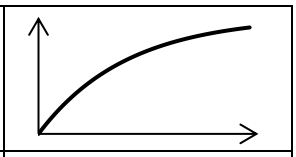
Zeit	240 min.
Nötige Berechnungen	Schreiben Sie sie in die zugehörigen Kästen, ohne Rechnungen gibt es keine Punkte.
Atommassen	Benutzen Sie nur das gegebene Periodensystem.
Konstanten	Benutzen Sie nur die Werte aus der Formelsammlung.
Ergebnisse	Nur in die zugehörigen Kästen in der Klausur, nichts anderes wird korrigiert.
Schmierpapier	Benutzen Sie die freien Rückseiten. Das dort Geschriebene wird allerdings nicht bewertet.

Viel Erfolg!

Aufgabe 3-11 Multiple Choice 10 Punkte

Es können jeweils mehrere Antworten korrekt sein. Kreuzen Sie an.

a) Welche Abbildung zeigt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von verdünnter Natronlauge von der Konzentration?

			
☐	☐	☐	☐

b) Wobei handelt es sich um eine Zustandsgröße?

Arbeit	Temperatur	Entropie	Wärme	Druck
☐	☐	☐	☐	☐

c) Welche der folgenden Stoffe sind bei Raumtemperatur entzündbar?

Propangas	Ethanol/Wasser (70/30 %)	Chloroform	Ethanol/Wasser (30/70 %)	Diethylether
☐	☐	☐	☐	☐

d) Ein Katalysator einer chemischen Reaktion…

senkt die Aktivierungs-energie	verschiebt das Gleichgewicht zu den Produkten	beschleunigt die Einstellung des Gleichgewichts	stabilisiert die Zwischenstufe	wird bei der Reaktion verbraucht
☐	☐	☐	☐	☐

e) Welche d-Orbitale werden beim Übergang vom sphärischen zum oktaedrischen Ligandenfeld energetisch angehoben?

d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
☐	☐	☐	☐	☐

f) Welche Faktoren führen zu einer Bevorzugung des E2-Mechanismus gegenüber dem SN2-Mechanismus?

niedrige Temperatur	keine sterische Hinderung am reagierenden Kohlenstoffatom	hohe Temperatur	schwach basisches Nucleophil	sterisch gehindertes, stark basisches Nucleophil
☐	☐	☐	☐	☐

g) Ein Kubikzentimeter (1 cm3) ist das gleiche wie…?

1000 mm^3	10^{-4} m^3	10 mm^3	0,01 dm^3	10^{-3} L
☐	☐	☐	☐	☐

h) Welches der folgenden Redoxpaare besitzt das größte Standardpotential?

Pt / Pt^{2+}	Ni / Ni^{2+}	Cr / Cr^{3+}	Au / Au^{3+}	Ag / Ag^{+}
☐	☐	☐	☐	☐

i) Welche Eigenschaften charakterisieren nach dem HSAB-Konzept ein „weiches" Teilchen?

kleiner Ionenradius	geringe Ladung	hohe Ladung	große Polarisierbarkeit	großer Ionenradius
☐	☐	☐	☐	☐

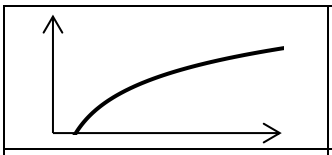
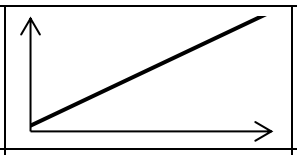
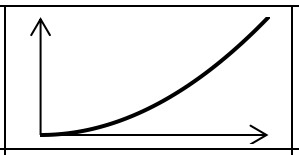
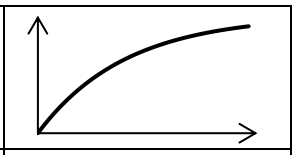
j) Wobei handelt es sich nicht um ein Derivat einer Carbonsäure?

Amid, $R\text{-}CONH_2$	Aldehyd, R-CHO	Ester, R-COOR'	Azid, $R\text{-}CON_3$	Ether, R-OR'
☐	☐	☐	☐	☐

Aufgabe 3-11 Multiple Choice 10 Punkte

Es können jeweils mehrere Antworten korrekt sein. Kreuzen Sie an.

a) Welche Abbildung zeigt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von verdünnter Natronlauge von der Konzentration?

			
☐	X	☐	☐

b) Wobei handelt es sich um eine Zustandsgröße?

Arbeit	Temperatur	Entropie	Wärme	Druck
☐	X	X	☐	X

c) Welche der folgenden Stoffe sind bei Raumtemperatur entzündbar?

Propangas	Ethanol/Wasser (70/30 %)	Chloroform	Ethanol/Wasser (30/70 %)	Diethylether
X	X	☐	☐	X

d) Ein Katalysator einer chemischen Reaktion…

senkt die Aktivierungs-energie	verschiebt das Gleichgewicht zu den Produkten	beschleunigt die Einstellung des Gleichgewichts	stabilisiert die Zwischenstufe	wird bei der Reaktion verbraucht
X	☐	X	☐	☐

e) Welche d-Orbitale werden beim Übergang vom sphärischen zum oktaedrischen Ligandenfeld energetisch angehoben?

d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
X	X	☐	☐	☐

f) Welche Faktoren führen zu einer Bevorzugung des E2-Mechanismus gegenüber dem S_N2-Mechanismus?

niedrige Temperatur	keine sterische Hinderung am reagierenden Kohlenstoffatom	hohe Temperatur	schwach basisches Nucleophil	sterisch gehindertes, stark basisches Nucleophil
☐	☐	X	☐	X

g) Ein Kubikzentimeter (1 cm^3) ist das gleiche wie…?

1000 mm^3	10^{-4} m^3	10 mm^3	0,01 dm^3	10^{-3} L
X	☐	☐	☐	X

h) Welches der folgenden Redoxpaare besitzt das größte Standardpotential?

Pt / Pt^{2+}	Ni / Ni^{2+}	Cr / Cr^{3+}	Au / Au^{3+}	Ag / Ag^{+}
☐	☐	☐	X	☐

i) Welche Eigenschaften charakterisieren nach dem HSAB-Konzept ein „weiches" Teilchen?

kleiner Ionenradius	geringe Ladung	hohe Ladung	große Polarisierbarkeit	großer Ionenradius
☐	X	☐	X	X

*j) Wobei handelt es sich **nicht** um ein Derivat einer Carbonsäure?*

Amid, $R\text{-}CONH_2$	Aldehyd, R-CHO	Ester, R-COOR'	Azid, $R\text{-}CON_3$	Ether, R-OR'
☐	X	☐	☐	X

Aufgabe 3-12 Regenbogen im Reagenzglas 29 Punkte

Frau Müller muss den Tag der offenen Tür an ihrer Schule vorbereiten. So kommt sie auf die Idee, einen „chemischen Regenbogen" zu gestalten. Sie möchte die Farben Rot, Orange, Gelb, Grün, Hellblau, Dunkelblau und Violett als Lösungen oder Niederschläge, die sie aus der qualitativen Analytik kennt, herstellen. Frau Müller hat bereits einige Lösungen in ihrer Laborsammlung stehen. Es handelt sich jeweils um verdünnte wässrige Lösungen ($c = 1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) folgender Verbindungen :

Salpetersäure	Kaliumiodid
Natronlauge	Kaliumpermanganat
Eisen(III)-chlorid	Kaliumthiocyanat
Kaliumchromat	Kupfer(II)-sulfat
Kaliumhexacyanidoferrat(II)	Silbernitrat

Einige der vorhandenen Lösungen lassen sich direkt ohne weitere Umsetzung für den „Regenbogen" verwenden.

a) *Geben Sie die Summenformel dieser Verbindungen und die Farbe ihrer wässrigen Lösungen an.*

Frau Müller weiß genau, dass die Nachweisreaktionen für Eisen(III)-Ionen mit Kaliumhexacyanidoferrat(II) und Kaliumthiocyanat zwei weitere Regenbogenfarben erzeugen.

b) *Geben Sie die Reaktionsgleichungen der zwei genannten Nachweisreaktionen in Ionenform an. Nennen Sie dabei die jeweiligen Farben und kennzeichnen Sie alle Aggregatzustände.*

Frau Müller möchte das Kaliumchromat zum orangefarbenen Kaliumdichromat umwandeln. Nur kann sie sich nicht mehr erinnern, ob sie dafür eine Säure oder eine Base benötigt.

c) *Begründen Sie unter Zuhilfenahme der entsprechenden Reaktionsgleichung, welches der beiden Reagenzien benötigt wird.*

Frau Müller versucht als nächstes die vorhandenen Lösungen paarweise miteinander zu mischen. Da sie jedoch nur wenig von einigen der gelösten Salze übrig hat, verwendet sie dabei lediglich folgende Lösungen: Salpetersäure, Natronlauge, Eisen(III)-chlorid, Kaliumiodid, Kupfer(II)-sulfat, Silbernitrat.
Dabei ergeben sich tatsächlich einige der Regenbogenfarben, sowie in mehreren Versuchen Braun, welches allerdings nicht benötigt wird.

d) *Tragen Sie Summenformel, Farbe und Aggregatzustand des Produktes in die Tabelle ein, wenn farbige Produkte gebildet werden und stellen Sie die Reaktionsgleichungen der Bildung in Ionenform auf. (Weiße Niederschläge sollen hier nicht als farbig betrachtet werden.)*

	HNO_3	NaOH	$FeCl_3$	KI	$CuSO_4$	$AgNO_3$
HNO_3						
NaOH						
$FeCl_3$						
KI						
$CuSO_4$						
$AgNO_3$						

In der Schulsammlung sind derzeit keine Nickel(II)-Verbindungen vorhanden. Also entscheidet sich Frau Müller stattdessen für die noch fehlende Farbe Grün den wasserlöslichen Tetrachloridocuprat(II)-Komplex herzustellen. Zunächst gibt sie eine wässrige Natriumchlorid-Lösung zu der Kupfer(II)-sulfat-Lösung – allerdings ohne Erfolg. Erst die Zugabe von festem Natriumchlorid bewirkt die gewünschte Verfärbung.

e) Erklären Sie Frau Müllers Beobachtungen.

Frau Müller stellt fest, dass die farbigen Lösungen hübscher aussehen als die Niederschläge in den jeweiligen Farben. Also entscheidet sie sich dafür, den kompletten „Regenbogen“ aus löslichen farbigen Verbindungen zu gestalten. Nur fehlt ihr dafür eine dunkelblaue Lösung.

f) Schlagen Sie begründet ein weiteres Reagenz zusätzlich zu den oben in der Tabelle aufgeführten Reagenzien vor, welches Frau Müller ermöglichen würde, die noch fehlende Lösung darzustellen. Sie brauchen hier keine Reaktionsgleichung anzugeben.

Aufgabe 3-12 Regenbogen im Reagenzglas 29 Punkte

Frau Müller muss den Tag der offenen Tür an ihrer Schule vorbereiten. So kommt sie auf die Idee, einen „chemischen Regenbogen" zu gestalten. Sie möchte die Farben Rot, Orange, Gelb, Grün, Hellblau, Dunkelblau und Violett als Lösungen oder Niederschläge, die sie aus der qualitativen Analytik kennt, herstellen. Frau Müller hat bereits einige Lösungen in ihrer Laborsammlung stehen. Es handelt sich jeweils um verdünnte wässrige Lösungen ($c = 1\,\frac{\text{mol}}{\text{L}}$) folgender Verbindungen :

Salpetersäure	Kaliumiodid
Natronlauge	Kaliumpermanganat
Eisen(III)-chlorid	Kaliumthiocyanat
Kaliumchromat	Kupfer(II)-sulfat
Kaliumhexacyanidoferrat(II)	Silbernitrat

Einige der vorhandenen Lösungen lassen sich direkt ohne weitere Umsetzung für den „Regenbogen" verwenden.

a) *Geben Sie die Summenformel dieser Verbindungen und die Farbe ihrer wässrigen Lösungen an.*

Eisen(III)-chlorid: $FeCl_3$ – gelbe Lösung

Kaliumchromat: K_2CrO_4 – gelbe Lösung

Kaliumhexacyanidoferrat(II): $K_4[Fe(CN)_6]$ – gelbe Lösung

Kaliumpermanganat: $KMnO_4$ – violette Lösung

Kupfer(II)-sulfat: $CuSO_4$ – hellblaue Lösung

Frau Müller weiß genau, dass die Nachweisreaktionen für Eisen(III)-Ionen mit Kaliumhexacyanidoferrat(II) und Kaliumthiocyanat zwei weitere Regenbogenfarben erzeugen.

b) *Geben Sie die Reaktionsgleichungen der zwei genannten Nachweisreaktionen in Ionenform an. Nennen Sie dabei die jeweiligen Farben und kennzeichnen Sie alle Aggregatzustände.*

$4\,Fe^{3+}_{(aq)} + 3\,[Fe(CN)_6]^{4-}_{(aq)} \rightleftharpoons Fe_4[Fe(CN)_6]_{3\,(s)}$ (dunkelblau)

$Fe^{3+}_{(aq)} + 6\,SCN^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons [Fe(SCN)_6]^{3-}_{(aq)}$ (rot)

Frau Müller möchte das Kaliumchromat zum orangefarbenen Kaliumdichromat umwandeln. Nur kann sie sich nicht mehr erinnern, ob sie dafür eine Säure oder eine Base benötigt.

c) *Begründen Sie unter Zuhilfenahme der entsprechenden Reaktionsgleichung, welches der beiden Reagenzien benötigt wird.*

Es wird die Säure benötigt. Das ist aus folgender Reaktionsgleichung ersichtlich:

$2\,CrO_4^{2-} + 2\,H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$

Frau Müller versucht als nächstes die vorhandenen Lösungen paarweise miteinander zu mischen. Da sie jedoch nur wenig von einigen der gelösten Salze übrig hat, verwendet sie dabei lediglich folgende Lösungen: Salpetersäure, Natronlauge, Eisen(III)-chlorid, Kaliumiodid, Kupfer(II)-sulfat, Silbernitrat.

Dabei ergeben sich tatsächlich einige der Regenbogenfarben, sowie in mehreren Versuchen Braun, welches allerdings nicht benötigt wird.

d) Tragen Sie Summenformel, Farbe und Aggregatzustand des Produktes in die Tabelle ein, wenn farbige Produkte gebildet werden und stellen Sie die Reaktionsgleichungen der Bildung in Ionenform auf. (Weiße Niederschläge sollen hier nicht als farbig betrachtet werden.)

	HNO_3	NaOH	$FeCl_3$	KI	$CuSO_4$	$AgNO_3$
HNO_3						
NaOH						
$FeCl_3$						
KI						
$CuSO_4$						
$AgNO_3$						

i) $Fe^{3+}_{(aq)} + 3\ OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons Fe(OH)_{3\ (s)}$ (braun)

ii) $Cu^{2+}_{(aq)} + 2\ OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons Cu(OH)_{2\ (s)}$ (hellblau)

iii) $2\ Ag^+_{(aq)} + 2\ OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons Ag_2O_{(s)} + H_2O_{(l)}$ (braun)

iv) $2\ Fe^{3+}_{(aq)} + 2\ I^-_{(aq)} \rightleftharpoons 2\ Fe^{2+}_{(aq)} + I_{2\ (aq)}$ (braun)

v) $2\ Cu^{2+}_{(aq)} + 4\ I^-_{(aq)} \rightleftharpoons 2\ CuI_{(s)} + I_{2\ (aq)}$ (braun)

vi) $Ag^+_{(aq)} + I^-_{(aq)} \rightleftharpoons AgI_{(s)}$ (gelb)

In der Schulsammlung sind derzeit keine Nickel(II)-Verbindungen vorhanden. Also entscheidet sich Frau Müller stattdessen für die noch fehlende Farbe Grün den wasserlöslichen Tetrachloridocuprat(II)-Komplex herzustellen. Zunächst gibt sie eine wässrige Natriumchlorid-Lösung zu der Kupfer(II)-sulfat-Lösung – allerdings ohne Erfolg. Erst die Zugabe von festem Natriumchlorid bewirkt die gewünschte Verfärbung.

e) Erklären Sie Frau Müllers Beobachtungen.

Das Tetrachloridocuprat(II)-Anion steht im Gleichgewicht mit dem hellblauen Aqua-Komplex des Cu^{2+}. Bei der Zugabe von festem NaCl wird nach dem *Le Chatelier*-Prinzip das Gleichgewicht verschoben und man sieht die grüne Farbe. Bei der Zugabe einer verdünnten wässrigen Natriumchlorid-Lösung hingegen wird gleichzeitig zu den Chlorid-Ionen auch mehr Wasser zugegeben, sodass es nicht zu der gewünschten Verschiebung der

Frau Müller stellt fest, dass die farbigen Lösungen hübscher aussehen als die Niederschläge in den jeweiligen Farben. Also entscheidet sie sich dafür, den kompletten „Regenbogen" aus löslichen farbigen Verbindungen zu gestalten. Nur fehlt ihr dafür eine dunkelblaue Lösung.

f) Schlagen Sie begründet ein weiteres Reagenz zusätzlich zu den oben in der Tabelle aufgeführten Reagenzien vor, welches Frau Müller ermöglichen würde, die noch fehlende Lösung darzustellen. Sie brauchen hier keine Reaktionsgleichung anzugeben.

Mögliche Reagenzien:

- Ammoniak: Die Zugabe von NH_3 zu der $CuSO_4$-Lösung würde zur Bildung des tiefblauen Amminkomplexes des Cu^{2+} führen.
- Glucose, Tartrat, weitere Substanzen mit vicinalen OH-Gruppen: Cu^{2+}-Ionen bilden mit vicinalen Alkoholen dunkelblaue Chelatkomplexe.
- Überschuss an Kaliumsulfit: In Überschuss von K_2SO_3 wird $KMnO_4$ zum blauen Kaliumhypomanganat(V) K_3MnO_4 reduziert.
- Weitere Reagenzien möglich.

Aufgabe 3-13 Steine 40 Punkte

Das Mineral Perowskit ($CaTiO_3$) ist Namensgeber des Perowskit-Strukturtyps. Materialien dieses Strukturtyps sind für zahlreiche technische Anwendungen relevant. Die Struktur dieser Materialien ist jedoch oft verzerrt, da die Ionen aufgrund ihrer Radien bzw. deren Verhältnissen nicht alle die gleiche Struktur einnehmen können. In der Abbildung sehen Sie die kubische, nicht verzerrte Struktur des Perowskits.

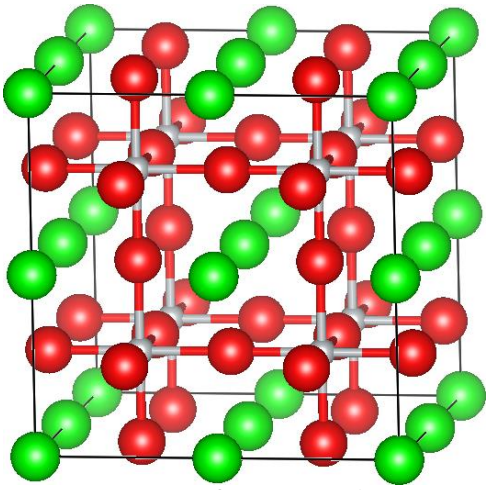


Abbildung 1: O^{2-} in rot, Ti^{4+} in grau und Ca^{2+} in grün.

Die allgemeine Schreibweise der Perowskite lautet **AB**O_3, in unserem Beispiel ist also Ca^{2+} das größere Ion **A** und Ti^{4+} das kleinere Ion **B**. Die Struktur Perowskit-artiger Verbindungen lässt sich sehr leicht durch die Goldschmidt'sche Regel vorhersagen, wie durch systematische Beobachtungen festgestellt wurde. Dazu wird zunächst der Goldschmidt'sche Toleranzfaktor t berechnet:

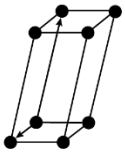
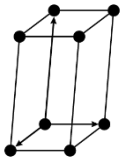
$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

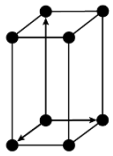
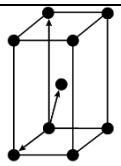
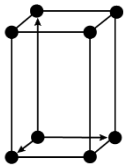
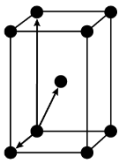
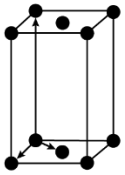
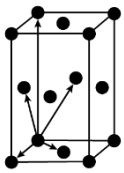
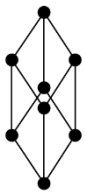
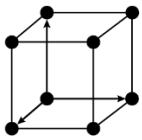
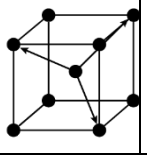
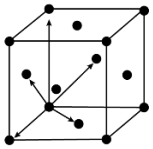
Für verschiedene Werte von t werden dann folgende Strukturen eingenommen:

t	Struktur	Begründung
> 1	Hexagonal oder Tetragonal	A ist zu groß oder B ist zu klein.
$0{,}9 - 1$	Kubisch	A und B haben ideale Größen.
$0{,}71 - 0{,}9$	Orthorhombisch	A ist zu klein, um Zwischenräume auszufüllen.
$\leq 0{,}71$	Verschiedene Strukturen	A und B haben sehr ähnliche Radien.

Im dreidimensionalen Raum wird zwischen sieben Kristallsystemen unterschieden: kubisch, tetragonal, orthorhombisch, hexagonal, trigonal, monoklin und triklin. Diesen wiederum lassen sich sogenannte Bravais-Gitter zuordnen. Diese Gitter sind Basiszellen, deren Aneinanderreihung zu Kristallen führt.

a) Ordnen Sie den angegebenen Bravais-Gittern die Namen des Kristallsystems (siehe oben) zu.

Kristallsystem	Parameter	Primitiv	Raum-zentriert	Basis-zentriert	Flächen-zentriert
	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$				
	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$ $\alpha_{12} \neq 90°$				

	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31}$ $= 90°$				
	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31}$ $= 90°$				
	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31}$ $< 120°$				
	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31}$ $= 90°$				

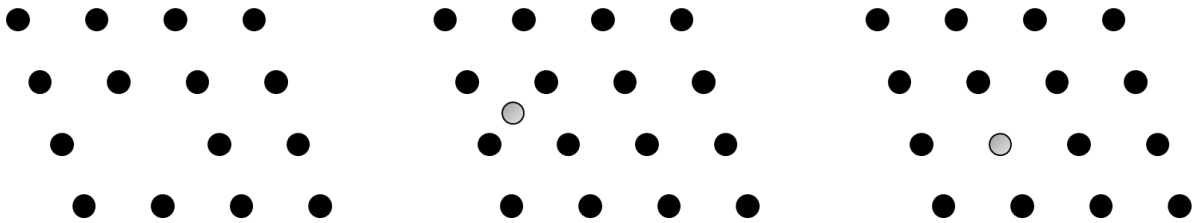
b) *Berechnen Sie mit Hilfe der angegebenen Tabelle für folgende Materialien den Goldschmidt'schen Toleranzfaktor und ordnen Sie entsprechend der oben angegebenen Tabelle die richtige Struktur für* $SrTiO_3$, $BaNiO_3$, $FeTiO_3$ und $GdFeO_3$ zu.

Ion	Radius / Å
O^{2-}	1.26
Ca^{2+}	1.14
Sr^{2+}	1.32
Ba^{2+}	1.49
Ti^{4+}	0.745
Fe^{2+}	0.75
Fe^{3+}	0.69
Ni^{2+}	0.83
Ni^{3+}	0.70
Ni^{4+}	0.62
Gd^{3+}	1.078

Das Ion **A** ist zwölffach durch Sauerstoff-Ionen koordiniert, das Ion **B** dagegen sechsfach (siehe Abbildung).

c) *Geben Sie die Namen der Koordinationspolyeder um die Ionen **A** und **B** in der kubischen Struktur an.*

Reines Strontiumtitanat ($SrTiO_3$) hat nur einen sehr begrenzten Anwendungsbereich. Durch Dotierung, also das Einbringen von Fremdatomen in geringen Konzentrationen, können die Eigenschaften des Materials zum Teil stark verändert werden. Wenn Fremdatome in eine kristalline Verbindung eingebracht werden, können sie sich anders als in wässrigen Lösungen oder Gasen nicht frei bewegen.
Auch in „perfekten" Kristallen treten Leerstellen (engl. *vacancies*) auf. Diese Leerstellen können dann mit einem Fremdatom besetzt werden.
Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass die Ionen Zwischengitterplätze, sogenannte *interstitials*, einnehmen. Da Kristallgitter meist eng gepackt sind, ist die Besetzung von Zwischengitterplätzen oft energetisch ungünstig.



Leerstelle (Vacancy) | Zwischengitterion (Interstitial) | Fremdatom auf regulärem Gitterplatz

Um diese Arten der Dotierung systematisch beschreiben zu können, wurde die Kröger-Vink-Notation entwickelt. Mit ihr ist es möglich, verschiedenste Arten der Dotierung zu beschrieben. Ein Symbol ist dabei wie folgt aufgebaut:

$$M_S^C$$

M bezeichnet die Spezies. Das kann ein Atom sein (z.B. Ca, Ba, Fe, Ti…), eine Leerstelle (v = vacancy), ein Elektron (e) oder eine „Elektronenleerstelle", also ein Loch (h = hole), sein.
S bezeichnet die Gitterposition, auf der die Spezies M sitzt. Wenn etwa ein Calciumion auf einem Strontiumplatz sitzt, wird es als $\mathrm{Ca_{Sr}}$ geschrieben. Sitzt es dagegen auf einem Titanplatz, lautet die Bezeichnung $\mathrm{Ca_{Ti}}$.
C bezeichnet die relative Ladung der Spezies im Vergleich zur Struktur ohne Defekt. Dabei können drei Fälle unterschieden werden:

1. Es gibt keinen Ladungsunterschied. Das Symbol für diesen Fall lautet × (Kreuz).
2. Wenn die Spezies M eine zusätzliche positive Ladung trägt, wird ein • verwendet (Blickfangpunkt).
3. Wenn die Spezies M eine zusätzliche negative Ladung trägt, wird ein ´ verwendet (Prime).

Wenn beispielsweise Ca^{2+} auf einem Sr^{2+}-Platz sitzt, gibt es keinen Ladungsunterschied und $\mathrm{Ca_{Sr}^{\times}}$ ist die korrekte Bezeichnung. Wenn dagegen Ca^{2+} auf einem Ti^{4+}-Platz sitzt, ist es relativ gesehen zweifach negativ geladen und wir schreiben $\mathrm{Ca_{Ti}^{\prime\prime}}$ für das Ion.

Weitere Beispiele:

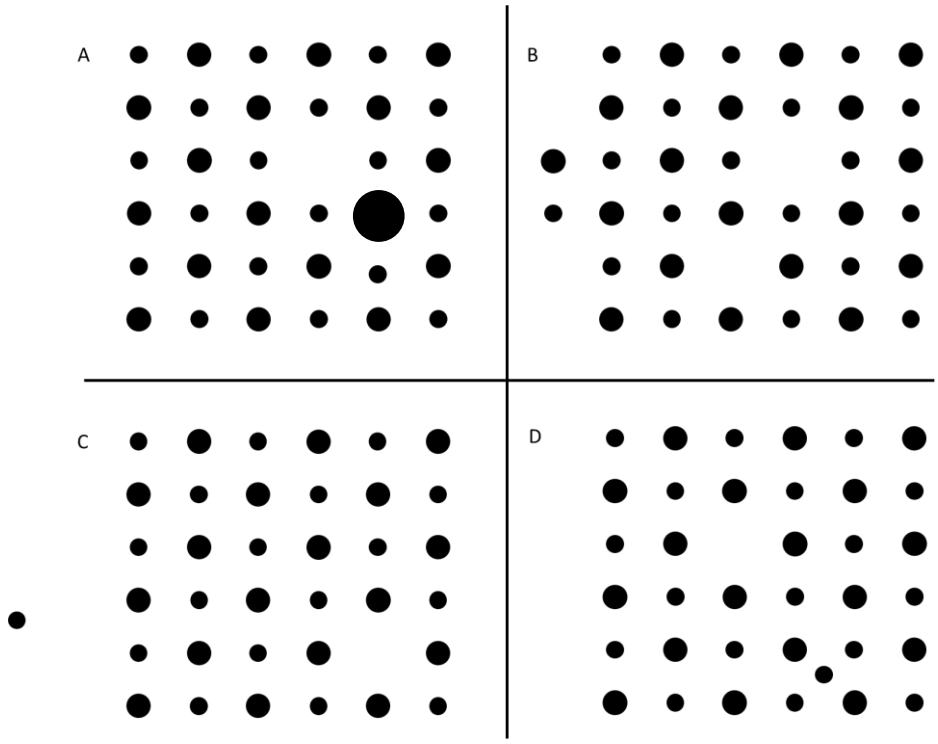
Symbol	Beschreibung	Relative Ladung
$Ni_{Ni}^{\times}$	Ein Nickelion sitzt auf einem regulären Nickelplatz.	Null
$Ni_{Cu}^{\times}$	Ein Nickelion sitzt auf einem „gleich geladenen“ Kupferplatz.	Null
$Ni_{Cu}^{\bullet}$	Ein Nickelion (Ni^{2+}) sitzt auf einem Kupferplatz (Cu^{+}).	Einfach positiv
$v_{Sr}^{''}$	Eine Leerstelle, an der sich normalerweise ein Sr^{2+}-Ion befinden würde	Zweifach negativ
$Ca_{i}^{\bullet\bullet}$	Ein Ca^{2+}-Ion befindet sich auf einem Zwischengitterplatz.	Zweifach positiv
$Cl_{O}^{\bullet}$	Ein Cl^{-}-Ion befindet sich auf einer O^{2-}-Position.	Einfach positiv
	…	
e'	Ein Elektron. Da es sich auf keiner bestimmten Position befindet (delokalisiert), kann hier keine zugewiesen werden.	Einfach negativ
$h^{\bullet}$	Ein Elektronenloch. Da es sich auf keiner bestimmten Position befindet (delokalisiert), kann hier keine zugewiesen werden.	Einfach positiv

d) Entwickeln Sie für die nachfolgenden Fälle das Symbol nach der Kröger-Vink-Notation:

1. Ein Eisenion (Fe^{2+}) befindet sich auf einem Nickelplatz (Ni^{2+}).
2. Ein Eisenion (Fe^{3+}) befindet sich auf einem Nickelplatz (Ni^{2+}).
3. Ein Oxidion (O^{2-}) befindet sich auf einer Zwischengitterposition.
4. Ein Hydroxidion (OH^{-}) befindet sich auf einer Chloridposition (Cl^{-}).
5. Eine Leerstelle, an der sich normalerweise ein Hydroxidion (OH^{-}) befinden würde.

Die Kröger-Vink-Notation wird auch genutzt, um Reaktionen in kristallinen Festkörpern zu beschreiben. Im Folgenden sind einige Festkörperreaktionen dargestellt.

e) *Ordnen Sie die Darstellungen **A** bis **D**, die das Ergebnis einer der Reaktionen 1 bis 5 zeigen, der jeweiligen Reaktion im Antwortkästchen zu. Ergänzen Sie zudem in den Reaktionsschemata das fehlende Symbol. (Eine Reaktion hat kein Bild und bleibt übrig.)*



1. $Mg_{Mg}^{\times} + \square_{O}^{\times} \rightleftharpoons v_{Mg}^{''} + v_{O}^{\bullet\bullet} + MgO_{Oberfläche}^{\times}$
2. $Mg_{Mg}^{\times} + O_{O}^{\times} \rightleftharpoons O_{i}^{''} + v_{O}^{\square} + Mg_{Mg}^{\times}$
3. $O_{O}^{\times} \rightleftharpoons \frac{1}{2} O_2(g) + v_{\square}^{\bullet\bullet} + 2e^{'}$
4. $Fe_{Fe}^{\times} \rightleftharpoons \square_{Fe}^{'} + h^{\bullet}$
5. $CaCl_2 \xrightarrow{KCl} Ca_{K}^{\square} + v_{K}^{'} + 2Cl_{Cl}^{\times}$

Bei Annahme einer konstanten Konzentration von Magnesium- und Sauerstoff-Ionen im Festkörper und auf der Oberfläche des Festkörpers kann Reaktion 1 vereinfacht werden, sodass nur noch $\emptyset \rightleftharpoons \mathrm{v}_{\mathrm{Mg}}^{''} + \mathrm{v}_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet}$ übrig bleibt. Das Symbol $\emptyset$ steht dabei für die leere Menge.

f) Drücken Sie die Konzentration der Magnesiumleerstellen $\mathrm{v}_{\mathrm{Mg}}^{''}$ in Abhängigkeit der Reaktionsenthalpie ΔH_R und Reaktionsentropie ΔS_R der Defektbildungsreaktion aus. Nehmen Sie an, dass es sich um die einzig auftretende Defektbildungsreaktion handelt.

Hochkristallines Strontiumtitanat kann unter anderem durch thermische Zersetzung von Strontiumtitanatoxalat hergestellt werden. Beim Erhitzen an Luft auf 610 K tritt zunächst folgende Reaktion auf:

$$\mathrm{SrTiO(C_2O_4)_2}\ (s) \rightarrow \mathrm{SrTiO_2(CO_3)}\ (s) + 2\ \mathrm{CO}\ (g) + \mathrm{CO_2}\ (g)$$

g) Zeichen Sie die Struktur des Oxalat-Anions. Geben Sie, wenn nötig, mesomere Grenzformeln an.

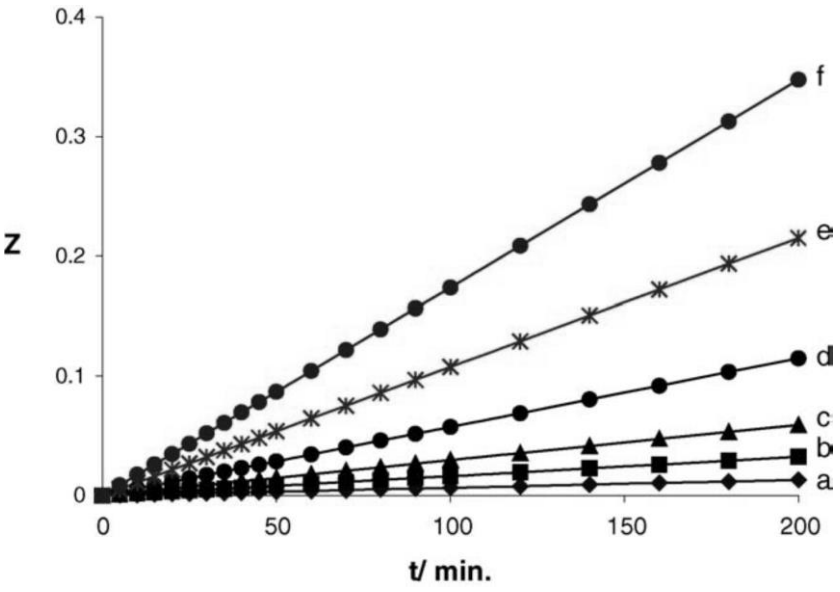
Die Zersetzung kann über die Messung des Drucks p verfolgt werden. Der Druck bei vollständiger Zersetzung beträgt p_{final} und der Druck zu Beginn der Messung $p_0 = 0\,\mathrm{bar}$. Damit kann der Parameter $\alpha = \frac{p}{p_{\mathrm{final}}}$ definiert werden, der durch die Zhuravlev-Gleichung beschrieben wird:

$$\left[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}} - 1\right]^2 = kt$$

h) Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante k, bei der der Parameter α nach zwei Stunden $\alpha(t = 2h) \geq 95\ \%$ beträgt? Geben Sie zudem die Halbwertszeit an.

i) Stellen Sie die Zhuravlev-Gleichung um, sodass Sie einen Ausdruck für $\alpha(k,t) =$ ... erhalten. Tipp: Für $0 \leq \alpha \leq 1$ gilt $1 - \alpha \geq 0$.

Der Parameter $Z = \left[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}} - 1\right]^2$ wurde für verschiedene Zeiten und bei verschiedenen Reaktionstemperaturen gemessen. In der untenstehenden Abbildung sehen Sie das resultierende Diagramm.



T / K	k / 10^4 min^{-1}
553	1.621
564.5	2.958
574.3	5.737
584	10.756
593	17.378

j) Bestimmen Sie mittels linearer Regression die Aktivierungsenergie der Reaktion.

Strontiumtitanat wird industriell in einem Flammenschmelzverfahren aus Strontiumcarbonat und Titandioxid hergestellt.

k) Geben Sie die Reaktionsgleichung an.

Nach diesem Verfahren soll Nickel-dotiertes Strontiumtitanat hergestellt werden. Dazu werden 221,45 g Strontiumcarbonat, 113,81 g Titandioxid und 21,06 g Nickelsulfat-Heptahydrat eingewogen. So soll eine Zusammensetzung von $SrNi_{0.05}Ti_{0.95}O_{2.95}$ erreicht werden. Ein Teil der Edukte wird zur späteren Analyse aufbewahrt.
Die so hergestellte Probe zeigt nicht die erwarteten Eigenschaften. Es wird vermutetet, dass das Nickelsulfat nicht als reines Heptahydrat, sondern auch als Hexahydrat vorlag. Zu Analysezwecken werden 5,00 g der Eduktmischung in Wasser aufgeschlämmt. Dabei löst sich Nickelsulfat vollständig, Strontiumcarbonat und Titandioxid sind dagegen unlöslich. Das Filtrat wird mit Oxalsäure gefällt. Die Gravimetrie ergibt für Nickeloxalat als Dreifachbestimmung die Massen m_1 = 0,1538 g, m_2 = 0,1553 g, m_3 = 0,1541 g.

l) Begründen Sie, ob die Einwaage an Nickelsulfat den gewünschten Vorgaben entspricht.

m) Geben Sie die Real- und Pseudostruktur (Benennung nach VSEPR) für den Komplex Dikalium-diaquabis(oxalato-O,O′)nickelat(II)-tetrahydrat an. Geben Sie die Summenformel in Komplexschreibweise an.

Aufgabe 3-13 Steine 40 Punkte

Das Mineral Perowskit ($CaTiO_3$) ist Namensgeber des Perowskit-Strukturtyps. Materialien dieses Strukturtyps sind für zahlreiche technische Anwendungen relevant. Die Struktur dieser Materialien ist jedoch oft verzerrt, da die Ionen aufgrund ihrer Radien bzw. deren Verhältnissen nicht alle die gleiche Struktur einnehmen können. In der Abbildung sehen Sie die kubische, nicht verzerrte Struktur des Perowskits.

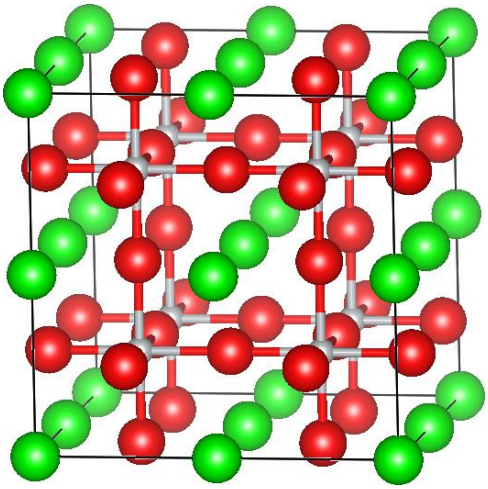


Abbildung 2: O^{2-} in rot, Ti^{4+} in grau und Ca^{2+} in grün.

Die allgemeine Schreibweise der Perowskite lautet **AB**O_3, in unserem Beispiel ist also Ca^{2+} das größere Ion **A** und Ti^{4+} das kleinere Ion **B**. Die Struktur Perowskit-artiger Verbindungen lässt sich sehr leicht durch die Goldschmidt'sche Regel vorhersagen, wie durch systematische Beobachtungen festgestellt wurde. Dazu wird zunächst der Goldschmidt'sche Toleranzfaktor t berechnet:

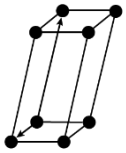
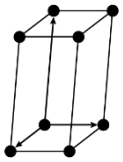
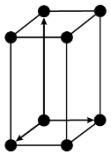
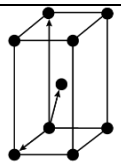
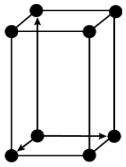
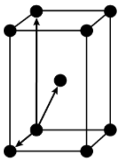
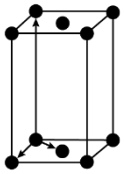
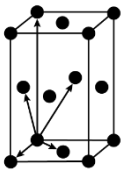
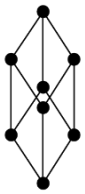
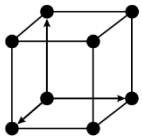
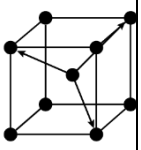
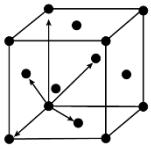
$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Für verschiedene Werte von t werden dann folgende Strukturen eingenommen:

t	Struktur	Begründung
> 1	Hexagonal oder Tetragonal	A ist zu groß oder B ist zu klein.
$0{,}9 - 1$	Kubisch	A und B haben ideale Größen.
$0{,}71 - 0{,}9$	Orthorhombisch	A ist zu klein, um Zwischenräume auszufüllen.
$\leq 0{,}71$	Verschiedene Strukturen	A und B haben sehr ähnliche Radien.

Im dreidimensionalen Raum wird zwischen sieben Kristallsystemen unterschieden: kubisch, tetragonal, orthorhombisch, hexagonal, trigonal, monoklin und triklin. Diesen wiederum lassen sich sogenannte Bravais-Gitter zuordnen. Diese Gitter sind Basiszellen, deren Aneinanderreihung zu Kristallen führt.

a) Ordnen Sie den angegebenen Bravais-Gittern die Namen des Kristallsystems (siehe oben) zu.

Kristallsystem	Parameter	Primitiv	Raum-zentriert	Basis-zentriert	Flächen-zentriert
Triclin	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$				
Monoclin	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$ $\alpha_{12} \neq 90°$				
Orthorhombisch	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$				
Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$				
Trigonal	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} < 120°$				
Kubisch	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$				

b) Berechnen Sie mit Hilfe der angegebenen Tabelle für folgende Materialien den Goldschmidt'schen Toleranzfaktor und ordnen Sie entsprechend der oben angegebenen Tabelle die richtige Struktur für $SrTiO_3$, $BaNiO_3$, $FeTiO_3$ und $GdFeO_3$ *zu.*

$SrTiO_3$ (kubisch):

$$t = \frac{1.32\ \text{Å} + 1.26\ \text{Å}}{\sqrt{2}(0.745\ \text{Å} + 1.26\ \text{Å})} = 0.91$$

$BaNiO_3$ (Hexagonal/Tetragonal)

$$t = \frac{1.49\ \text{Å} + 1.26\ \text{Å}}{\sqrt{2}(0.62\ \text{Å} + 1.26\ \text{Å})} = 1.03$$

$FeTiO_3$ (divers):

$$t = \frac{0.75\ \text{Å} + 1.26\ \text{Å}}{\sqrt{2}(0.745\ \text{Å} + 1.26\ \text{Å})} = 0.71$$

$GdFeO_3$ (orthorhombisch):

$$t = \frac{1.078\ \text{Å} + 1.26\ \text{Å}}{\sqrt{2}(0.69\ \text{Å} + 1.26\ \text{Å})} = 0.85$$

Ion	Radius / Å
O^{2-}	1.26
Ca^{2+}	1.14
Sr^{2+}	1.32
Ba^{2+}	1.49
Ti^{4+}	0.745
Fe^{2+}	0.75
Fe^{3+}	0.69
Ni^{2+}	0.83
Ni^{3+}	0.70
Ni^{4+}	0.62
Gd^{3+}	1.078

Das Ion **A** ist zwölffach durch Sauerstoff-Ionen koordiniert, das Ion **B** dagegen sechsfach (siehe Abbildung).

*c) Geben Sie die Namen der Koordinationspolyeder um die Ionen **A** und **B** in der kubischen Struktur an.*

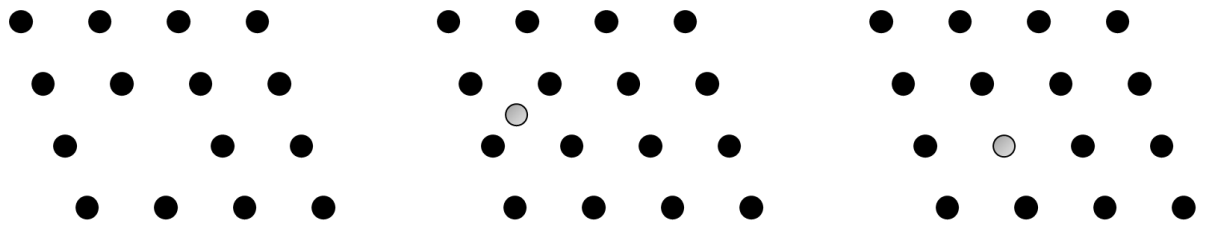
A: Kuboktaeder

B: Oktaeder

Reines Strontiumtitanat ($SrTiO_3$) hat nur einen sehr begrenzten Anwendungsbereich. Durch Dotierung, also das Einbringen von Fremdatomen in geringen Konzentrationen, können die Eigenschaften des Materials zum Teil stark verändert werden. Wenn Fremdatome in eine kristalline Verbindung eingebracht werden, können sie sich anders als in wässrigen Lösungen oder Gasen nicht frei bewegen.

Auch in „perfekten" Kristallen treten Leerstellen (engl. *vacancies*) auf. Diese Leerstellen können dann mit einem Fremdatom besetzt werden.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass die Ionen Zwischengitterplätze, sogenannte *interstitials*, einnehmen. Da Kristallgitter meist eng gepackt sind, ist die Besetzung von Zwischengitterplätzen oft energetisch ungünstig.



Leerstelle (Vacancy) | Zwischengitterion (Interstitial) | Fremdatom auf regulärem Gitterplatz

Um diese Arten der Dotierung systematisch beschreiben zu können, wurde die Kröger-Vink-Notation entwickelt. Mit ihr ist es möglich, verschiedenste Arten der Dotierung zu beschrieben. Ein Symbol ist dabei wie folgt aufgebaut:

$$M_S^C$$

M bezeichnet die Spezies. Das kann ein Atom sein (z.B. Ca, Ba, Fe, Ti…), eine Leerstelle (v = vacancy), ein Elektron (e) oder eine „Elektronenleerstelle", also ein Loch (h = hole), sein.

S bezeichnet die Gitterposition, auf der die Spezies M sitzt. Wenn etwa ein Calciumion auf einem Strontiumplatz sitzt, wird es als $\mathrm{Ca_{Sr}}$ geschrieben. Sitzt es dagegen auf einem Titanplatz, lautet die Bezeichnung $\mathrm{Ca_{Ti}}$.

C bezeichnet die relative Ladung der Spezies im Vergleich zur Struktur ohne Defekt. Dabei können drei Fälle unterschieden werden:

1. Es gibt keinen Ladungsunterschied. Das Symbol für diesen Fall lautet × (Kreuz).
2. Wenn die Spezies M eine zusätzliche positive Ladung trägt, wird ein • verwendet (Blickfangpunkt).
3. Wenn die Spezies M eine zusätzliche negative Ladung trägt, wird ein ´ verwendet (Prime).

Wenn beispielsweise Ca^{2+} auf einem Sr^{2+}-Platz sitzt, gibt es keinen Ladungsunterschied und $\mathrm{Ca_{Sr}^{\times}}$ ist die korrekte Bezeichnung. Wenn dagegen Ca^{2+} auf einem Ti^{4+}-Platz sitzt, ist es relativ gesehen zweifach negativ geladen und wir schreiben $\mathrm{Ca_{Ti}^{\prime\prime}}$ für das Ion.

Weitere Beispiele:

Symbol	Beschreibung	Relative Ladung
$Ni_{Ni}^{\times}$	Ein Nickelion sitzt auf einem regulären Nickelplatz.	Null
$Ni_{Cu}^{\times}$	Ein Nickelion sitzt auf einem „gleich geladenen“ Kupferplatz.	Null
$Ni_{Cu}^{\bullet}$	Ein Nickelion (Ni^{2+}) sitzt auf einem Kupferplatz (Cu^{+}).	Einfach positiv
$v_{Sr}^{''}$	Eine Leerstelle, an der sich normalerweise ein Sr^{2+}-Ion befinden würde	Zweifach negativ
$Ca_{i}^{\bullet\bullet}$	Ein Ca^{2+}-Ion befindet sich auf einem Zwischengitterplatz.	Zweifach positiv
$Cl_{O}^{\bullet}$	Ein Cl^{-}-Ion befindet sich auf einer O^{2-}-Position.	Einfach positiv
	…	
e'	Ein Elektron. Da es sich auf keiner bestimmten Position befindet (delokalisiert), kann hier keine zugewiesen werden.	Einfach negativ
$h^{\bullet}$	Ein Elektronenloch. Da es sich auf keiner bestimmten Position befindet (delokalisiert), kann hier keine zugewiesen werden.	Einfach positiv

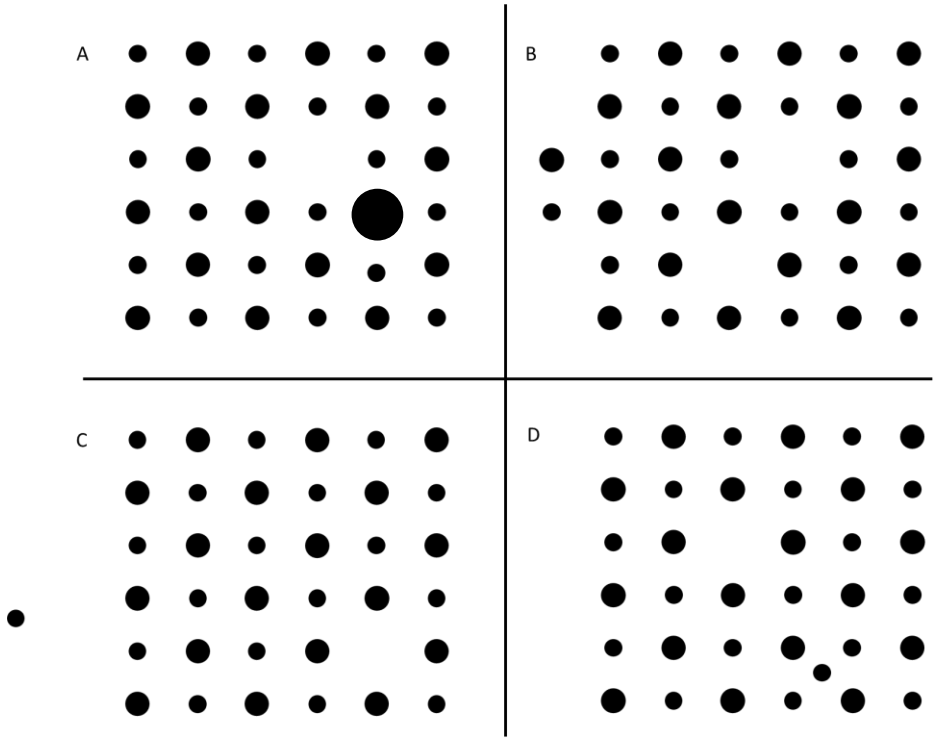
d) Entwickeln Sie für die nachfolgenden Fälle das Symbol nach der Kröger-Vink-Notation:

1. Ein Eisenion (Fe^{2+}) befindet sich auf einem Nickelplatz (Ni^{2+}).
2. Ein Eisenion (Fe^{3+}) befindet sich auf einem Nickelplatz (Ni^{2+}).
3. Ein Oxidion (O^{2-}) befindet sich auf einer Zwischengitterposition.
4. Ein Hydroxidion (OH^{-}) befindet sich auf einer Chloridposition (Cl^{-}).
5. Eine Leerstelle, an der sich normalerweise ein Hydroxidion (OH^{-}) befinden würde.

1. $Fe_{Ni}^{\times}$
2. $Fe_{Ni}^{\bullet}$
3. $O_{i}^{''}$
4. $OH_{Cl}^{\times}$
5. $v_{OH}^{\bullet}$

Die Kröger-Vink-Notation wird auch genutzt, um Reaktionen in kristallinen Festkörpern zu beschreiben. Im Folgenden sind einige Festkörperreaktionen dargestellt.

*e) Ordnen Sie die Darstellungen **A** bis **D**, die das Ergebnis einer der Reaktionen 1 bis 5 zeigen, der jeweiligen Reaktion im Antwortkästchen zu. Ergänzen Sie zudem in den Reaktionsschemata das fehlende Symbol. (Eine Reaktion hat kein Bild und bleibt übrig.)*



1. $Mg_{Mg}^{\times} + O_{O}^{\times} \rightleftharpoons v_{Mg}^{''} + v_{O}^{\bullet\bullet} + MgO_{Oberfläche}^{\times}$ ist Reaktion B
2. $Mg_{Mg}^{\times} + O_{O}^{\times} \rightleftharpoons O_{i}^{''} + v_{O}^{\bullet\bullet} + Mg_{Mg}^{\times}$ ist Reaktion D
3. $O_{O}^{\times} \rightleftharpoons \frac{1}{2} O_2(g) + v_{O}^{\bullet\bullet} + 2e^{'}$ ist Reaktion C
4. $Fe_{Fe}^{\times} \rightleftharpoons Fe_{Fe}^{'} + h^{\bullet}$
5. $CaCl_2 \xrightarrow{KCl} Ca_{K}^{\bullet} + v_{K}^{'} + 2Cl_{Cl}^{\times}$ ist Reaktion A

Bei Annahme einer konstanten Konzentration von Magnesium- und Sauerstoff-Ionen im Festkörper und auf der Oberfläche des Festkörpers kann Reaktion 1 vereinfacht werden, sodass nur noch $\emptyset \rightleftharpoons v_{Mg}^{''} + v_{O}^{\bullet\bullet}$ übrig bleibt. Das Symbol $\emptyset$ steht dabei für die leere Menge.

f) Drücken Sie die Konzentration der Magnesiumleerstellen $v_{Mg}^{''}$ in Abhängigkeit der Reaktionsenthalpie ΔH_R und Reaktionsentropie ΔS_R der Defektbildungsreaktion aus. Nehmen Sie an, dass es sich um die einzig auftretende Defektbildungsreaktion handelt.

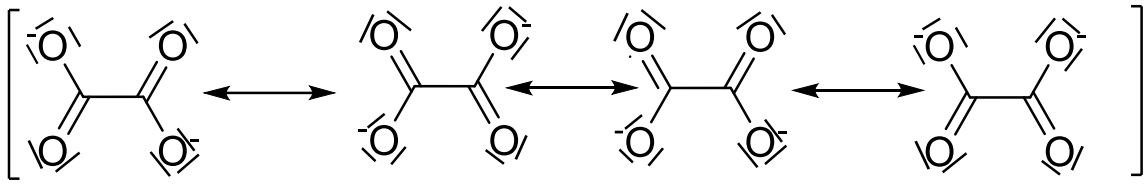
$$K = \frac{c(v_{Mg}^{''})c(v_{O}^{\bullet\bullet})}{c_0^2} = \frac{c^2(v_{Mg}^{''})}{c_0^2} = \exp\left(-\frac{\Delta G_R}{k_B T}\right)$$

$$c(v_{Mg}^{''}) = c_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_R}{2k_B T} + \frac{\Delta S_R}{2k_B}\right)$$

Hochkristallines Strontiumtitanat kann unter anderem durch thermische Zersetzung von Strontiumtitanatoxalat hergestellt werden. Beim Erhitzen an Luft auf 610 K tritt zunächst folgende Reaktion auf:

$$SrTiO(C_2O_4)_2\ (s) \rightarrow SrTiO_2(CO_3)\ (s) + 2\ CO\ (g) + CO_2\ (g)$$

g) Zeichen Sie die Struktur des Oxalat-Anions. Geben Sie, wenn nötig, mesomere Grenzformeln an.



Die Zersetzung kann über die Messung des Drucks p verfolgt werden. Der Druck bei vollständiger Zersetzung beträgt p_{final} und der Druck zu Beginn der Messung $p_0 = 0\,\text{bar}$. Damit kann der Parameter $\alpha = \frac{p}{p_{\text{final}}}$ definiert werden, der durch die Zhuravlev-Gleichung beschrieben wird:

$$\left[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}} - 1\right]^2 = kt$$

h) Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante k, bei der der Parameter α nach zwei Stunden $\alpha(t = 2h) \geq 95\,\%$ beträgt? Geben Sie zudem die Halbwertszeit an.

$$\left[(1-0.95)^{-\frac{1}{3}} - 1\right]^2 \geq k \cdot 2\text{h}$$

$$1.47\ \text{h}^{-1} = 0.0245\ \text{min}^{-1} = 4.08 \cdot 10^{-4}\text{s}^{-1} \geq k$$

Halbwertszeit: $\alpha = 0.5$:

$$\left[(1-0.5)^{-\frac{1}{3}} - 1\right]^2 = 0.0245\ \text{min}^{-1} \cdot \text{t}_{1/2}$$

$$\text{t}_{1/2} = 2.758\ \text{min}$$

i) Stellen Sie die Zhuravlev-Gleichung um, sodass Sie einen Ausdruck für $\alpha(k,t) =$ … erhalten. Tipp: Für $0 \leq \alpha \leq 1$ gilt $1 - \alpha \geq 0$.

$$(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}} - 1 = \sqrt{kt}$$

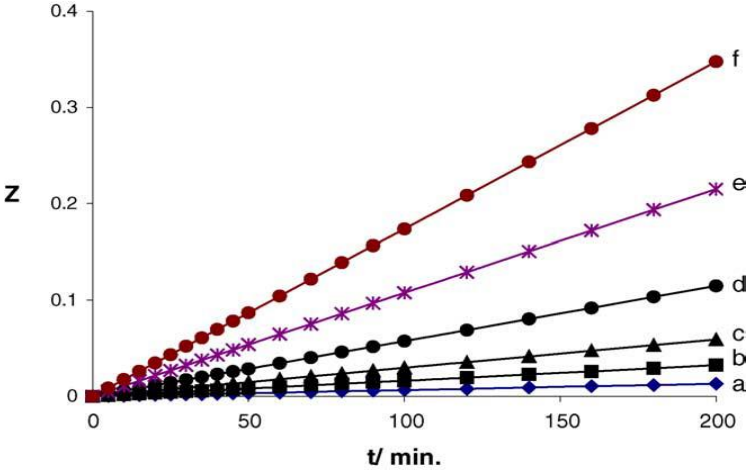
$$\frac{1}{(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}} = \sqrt{kt} + 1$$

$$\frac{1}{\sqrt{kt}+1} = (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$$

$$\frac{1}{\left(\sqrt{kt}+1\right)^3} = 1 - \alpha$$

$$\alpha = 1 - \frac{1}{\left(\sqrt{kt}+1\right)^3}$$

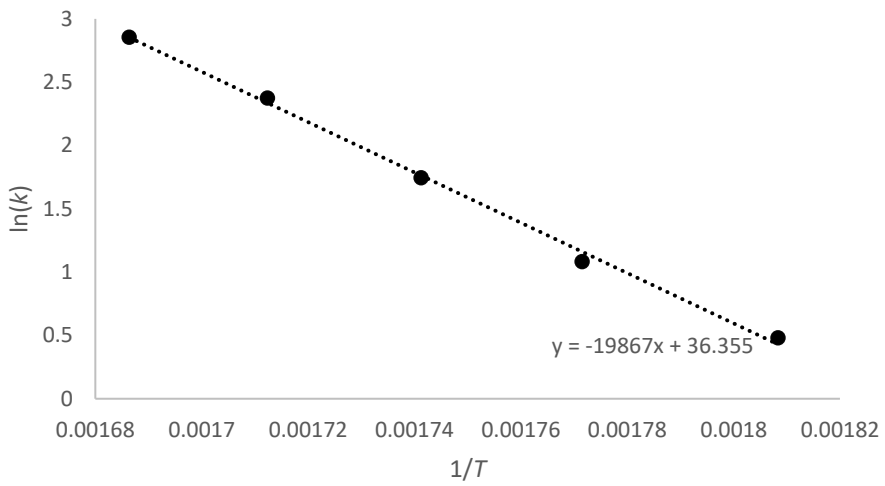
Der Parameter $Z = \left[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}} - 1\right]^2$ wurde für verschiedene Zeiten und bei verschiedenen Reaktionstemperaturen gemessen. In der untenstehenden Abbildung sehen Sie das resultierende Diagramm.



T / K	k / 10^4 min^{-1}	ln k
553	1.621	9,69
564.5	2.958	10,2
574.3	5.737	10,9
584	10.756	11,5
593	17.378	12,0

B. Sairam Patra, S. Otta, S.D. Bhattamisra; A kinetic and mechanistic study of thermal decomposition of strontium titanyl oxalate; Thermochimica Acta, Volume 441, Issue 1, 2006, Pages

j) Bestimmen Sie mittels linearer Regression die Aktivierungsenergie der Reaktion.



Arrhenius: $\ln(k) = \ln(k^*) - \frac{E_A}{RT}$

Steigung $m = -19867\ \mathrm{K} = -\frac{E_A}{R}$

Aktivierungsenergie: $E_A = -m \cdot R = 165\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$

Strontiumtitanat wird industriell in einem Flammenschmelzverfahren aus Strontiumcarbonat und Titandioxid hergestellt.

k) Geben Sie die Reaktionsgleichung an.

$$SrCO_3 + TiO_2 \rightarrow SrTiO_3 + CO_2 \uparrow$$

Nach diesem Verfahren soll Nickel-dotiertes Strontiumtitanat hergestellt werden. Dazu werden 221,45 g Strontiumcarbonat, 113,81 g Titandioxid und 21,06 g Nickelsulfat-Heptahydrat eingewogen. So soll eine Zusammensetzung von $SrNi_{0.05}Ti_{0.95}O_{2.95}$ erreicht werden. Ein Teil der Edukte wird zur späteren Analyse aufbewahrt.

Die so hergestellte Probe zeigt nicht die erwarteten Eigenschaften. Es wird vermutetet, dass das Nickelsulfat nicht als reines Heptahydrat, sondern auch als Hexahydrat vorlag. Zu Analysezwecken werden 5,00 g der Eduktmischung in Wasser aufgeschlämmt. Dabei löst sich Nickelsulfat vollständig, Strontiumcarbonat und Titandioxid sind dagegen unlöslich. Das Filtrat wird mit Oxalsäure gefällt. Die Gravimetrie ergibt für Nickeloxalat als Dreifachbestimmung die Massen m_1 = 0,1538 g, m_2 = 0,1553 g, m_3 = 0,1541 g.

l) Begründen Sie, ob die Einwaage an Nickelsulfat den gewünschten Vorgaben entspricht.

Mittlere Masse: $\overline{m}(NiC_2O_4) = 0.1544\ \text{g}$

Stoffmenge Ni^{2+} in Ursubstanz: $n(Ni^{2+}) = \frac{0.1544\ \text{g}}{146.7\ \text{g mol}^{-1}} \cdot \frac{356.32\ \text{g}}{5.00\ \text{g}} = 75\ \text{mmol}$

Stoffmenge Sr^{2+}: $n(Sr^{2+}) = \frac{221.45\ \text{g}}{147.63\ \text{g mol}^{-1}} = 1500\ \text{mmol}$

Stoffmenge Ti^{4+}: $n(Ti^{4+}) = \frac{113.81\ \text{g}}{79.866\ \text{g mol}^{-1}} = 1425\ \text{mmol}$

Das Stoffmengenverhältnis Sr^{2+}:Ti^{4+}:Ni^{2+} beträgt damit 1500:1425:75 oder 1:0.95:0.05. Es lag also tatsächlich das Heptahydrat und nicht das Hexahydrat vor. Der Fehler in der Synthese ist ein anderer.

m) Geben Sie die Real- und Pseudostruktur (Benennung nach VSEPR) für den Komplex Dikalium-diaquabis(oxalato-O,O´)nickelat(II)-tetrahydrat an. Geben Sie die Summenformel in Komplexschreibweise an.

Pseudostruktur: oktaedrisch

Realstruktur: verzerrt oktaedrisch / quadratisch bipyramidal

$K_2[Ni(H_2O)_2(C_2O_4)_2] \cdot 4\ H_2O$

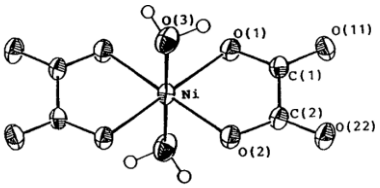
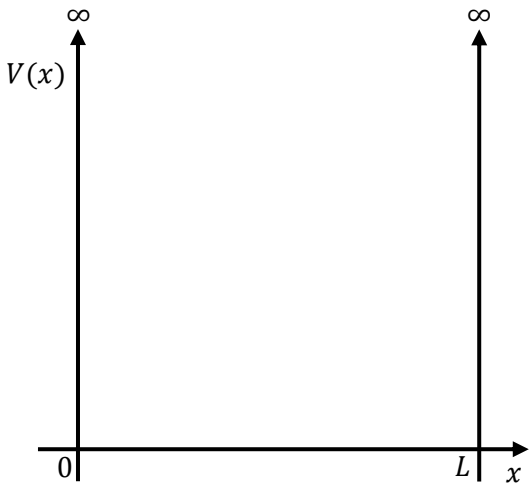


Fig. 1. View of the *trans*-diaquabis(oxalato-*O*,*O*′)nickelate(II) anion showing the atom-labelling scheme.

Aufgabe 3-14 Teilchen im Kasten 39 Punkte

Die chemischen Eigenschaften eines Atoms oder Moleküls ergeben sich aus der elektronischen Struktur dieser Teilchen. Das Verhalten von sehr leichten Teilchen, wie z. B. Elektronen, lässt sich jedoch nicht mehr mit klassischen Bewegungsgleichungen wie den Newton'schen Gesetzen beschreiben. Als Lösung der klassischen Bewegungsgleichungen würde eine Funktion $x(t)$ erhalten, die den Ort x eines Teilchens in Abhängigkeit von der Zeit t beschreibt.
Stattdessen werden Elektronen zutreffender durch eine erweiterte Theorie beschrieben: die *Quantenmechanik*. Die Grundgleichung der Quantenmechanik ist die *Schrödingergleichung*. Als Lösung dieser Gleichung wird eine *Wellenfunktion* erhalten. Aus dieser Wellenfunktion lassen sich alle chemischen Eigenschaften eines Atoms oder Moleküls ableiten.
Diese Aufgabe beschränkt sich auf ein einfaches Modell der Quantenmechanik: das Teilchen im Kasten. Das Teilchen kann sich im Bereich („Kasten") $0 < x < L$ frei bewegen. Dort ist die potentielle Energie $V(x) = 0$. L ist die Länge des Kastens. In den übrigen Bereichen ist $V(x) = \infty$. Dort kann sich das Teilchen nicht aufhalten, es ist also im Intervall $0 < x < L$ „eingesperrt". In diesem eindimensionalen Problem ist die Lösung der Schrödingergleichung eine Wellenfunktion $\psi(x)$ in Abhängigkeit von der einzigen Koordinate x.
Die Schrödingergleichung für dieses System lautet:



$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x) = E \cdot \psi(x)$$

für $0 < x < L$, wobei $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ die reduzierte Planck-Konstante, m die Masse des Teilchens, E die Gesamtenergie des Teilchens und $\psi(x)$ die Wellenfunktion des Systems ist. $\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)$ steht für die zweite Ableitung der Wellenfunktion nach x. Weil das Teilchen innerhalb des Kastens keine potentielle Energie besitzt, entspricht E allein der kinetischen Energie des Teilchens.
Diese Gleichung ist durch eine Reihe von Funktionen (eine Funktionsschar)

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(n \cdot \pi \cdot \frac{x}{L}\right) \qquad 0 < x < L, n = 1, 2, \ldots$$

gelöst. Die *Quantenzahl* n ist eine natürliche Zahl, welche die Wellenfunktionen $\psi_n(x)$ aufsteigend nach der Energie des Teilchens sortiert ($n = 1$ ist die Wellenfunktion mit der niedrigsten Energie, $n = 2$ mit der zweitniedrigsten Energie usw.).

a) Leiten Sie den Ausdruck für die Energie des Teilchens, $E_n = \frac{\hbar^2 \cdot \pi^2}{2 \cdot m \cdot L^2} \cdot n^2$, *aus der Funktionsschar* $\psi_n(x)$ *her. Setzen Sie* $\psi_n(x)$ *dazu in die Schrödingergleichung ein Beachten Sie folgende allgemeine Beziehungen:* $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\sin(ax) = a \cdot \cos(ax)$, $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\cos(bx) = -b \cdot \sin(bx)$.

In der Interpretation der Quantenmechanik ist $|\psi(x)|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte, ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen am Ort x zu finden.

b) *Ein Elektron der Energie 37,6 eV befindet sich in einem Kasten der Länge 2,00 Å. Die Wellenfunktion für das Elektron sei eine der Funktionen $\psi_n(x)$. Geben Sie die entsprechende Wellenfunktion an und skizzieren Sie $|\psi(x)|^2$ (1 Å = 0,1 nm, 1 eV = 1,602 · 10–19J).*

c) *Skizzieren Sie die Wahrscheinlichkeitsdichte eine Kugel am Ort x zu finden, wenn die Masse m=100 g, der Radius r << 1* m *und deren kinetische Energie konstant* $E_{\text{kin}} \neq 0$ *ist und diese Kugel in einem Kasten der Länge 1 m eingesperrt ist.*

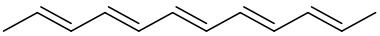
Die Quantenmechanik ändert nichts an der Gültigkeit der klassischen Mechanik für die Kugel aus Teilaufgabe c). Dennoch lässt sich die Kugel auch quantenmechanisch behandeln und sich ihr $|\psi(x)|^2$ berechnen.

d) *Erklären Sie, wie das Bild in c) aus $|\psi(x)|^2$ der Kugel entstehen kann. Betrachten Sie dazu eine sich mit der Geschwindigkeit 1 m/s bewegende Kugel der Masse 100 g in einem Kasten der Länge 1 m. Die Gesamtenergie der Kugel bestehe nur aus ihrer kinetischen Energie.*

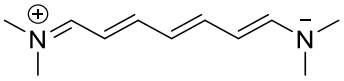
In der Chemie können die Elektronen eines konjugierten π-Systems als Teilchen im Kasten beschrieben werden.

e) *Erläutern Sie ob die Verwendung des Modells des Teilchens im Kasten für konjugierte* π-Systeme eine sinnvole Näherung ist.

*f) Berechnen Sie die Anregungsenergien und die Absorptionswellenlänge für das 2,4,6,8,10-Dodecapentaen **1** und das Heptamethin **2**.*
Hinweis: Nehmen Sie für die Berechnung der Kastenlänge Bindungslängen von 140 pm an. Alle Bindungswinkel seien zudem 180°. Um die Gruppen an den Enden des Kastens zu berücksichtigen, sollten jeweils 100 pm an jedem Ende addiert werden.



1



2

Tatsächlich absorbiert **1** Licht der Wellenlänge $\lambda_1 = 341\,\mathrm{nm}$ und **2** $\lambda_2 = 519\,\mathrm{nm}$.

*g) Zeichnen Sie mesomere Grenzformeln der beiden Farbstoffe und begründen Sie, weshalb das Modell des Teilchens im Kasten für **2** ein realistisches und für **1** ein weniger realistisches Ergebnis liefert.*

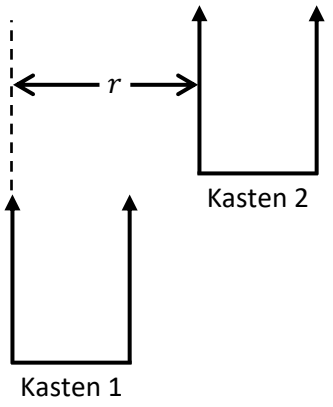
Mit diesem einfachen Modell kann man auch die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen in chemischen Bindungen veranschaulichen. Die Elektronen in zwei Wasserstoffatomen seien jeweils durch ein Teilchen im Kasten der Länge a im Grundzustand modelliert.

h) Berechnen Sie die Gesamtenergie beider Elektronen in Abhängigkeit von a.

Wenn sich die Atome annähern, bis sich beide Kästen gerade treffen, wird aus den beiden Kästen *ein* großer Kasten der Länge $2a$.

i) Berechnen Sie die Gesamtenergie der Elektronen in diesem System im Grundzustand.

j) Geben Sie den Kernabstand r für die Situationen in den Teilaufgaben h) und i) an (siehe Abbildung).



k) Berechnen Sie die Gesamtenergie der Elektronen im System für 1. $r = 0$ und 2. $r = \frac{a}{2}$. Skizzieren Sie die Gesamtenergie E in Abhängigkeit vom Kernabstand r für $r \geq 0$. Erklären Sie anhand Ihrer Skizze, bei welchem Kernabstand eine chemische Bindung in diesem Modell stabil ist und beschreiben Sie, wie die Bindung gebrochen werden kann.

Skizze:

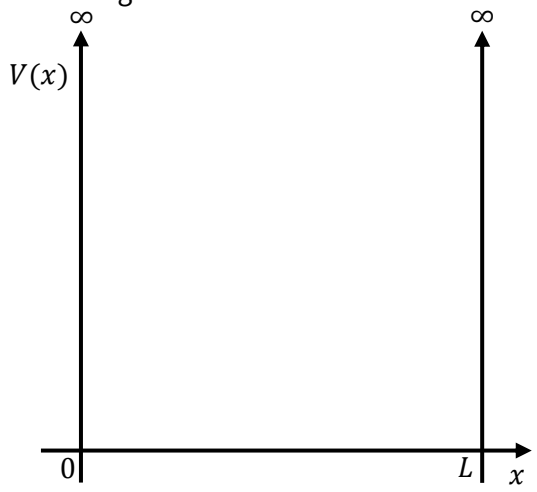
l) Die tatsächliche E(r)-Kurve für chemische Bindungen sieht anders aus. Skizzieren Sie diese und beschreiben sowie erläutern Sie zwei Unterschiede.

Aufgabe 3-14 Teilchen im Kasten 39 Punkte

Die chemischen Eigenschaften eines Atoms oder Moleküls ergeben sich aus der elektronischen Struktur dieser Teilchen. Das Verhalten von sehr leichten Teilchen, wie z. B. Elektronen, lässt sich jedoch nicht mehr mit klassischen Bewegungsgleichungen wie den Newton'schen Gesetzen beschreiben. Als Lösung der klassischen Bewegungsgleichungen würde eine Funktion $x(t)$ erhalten, die den Ort x eines Teilchens in Abhängigkeit von der Zeit t beschreibt.

Stattdessen werden Elektronen zutreffender durch eine erweiterte Theorie beschrieben: die *Quantenmechanik*. Die Grundgleichung der Quantenmechanik ist die *Schrödingergleichung*. Als Lösung dieser Gleichung wird eine *Wellenfunktion* erhalten. Aus dieser Wellenfunktion lassen sich alle chemischen Eigenschaften eines Atoms oder Moleküls ableiten.

Diese Aufgabe beschränkt sich auf ein einfaches Modell der Quantenmechanik: das Teilchen im Kasten. Das Teilchen kann sich im Bereich („Kasten") $0 < x < L$ frei bewegen. Dort ist die potentielle Energie $V(x) = 0$. L ist die Länge des Kastens. In den übrigen Bereichen ist $V(x) = \infty$. Dort kann sich das Teilchen nicht aufhalten, es ist also im Intervall $0 < x < L$ „eingesperrt". In diesem eindimensionalen Problem ist die Lösung der Schrödingergleichung eine Wellenfunktion $\psi(x)$ in Abhängigkeit von der einzigen Koordinate x.



Die Schrödingergleichung für dieses System lautet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x) = E \cdot \psi(x)$$

für $0 < x < L$, wobei $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ die reduzierte Planck-Konstante, m die Masse des Teilchens, E die Gesamtenergie des Teilchens und $\psi(x)$ die Wellenfunktion des Systems ist. $\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)$ steht für die zweite Ableitung der Wellenfunktion nach x. Weil das Teilchen innerhalb des Kastens keine potentielle Energie besitzt, entspricht E allein der kinetischen Energie des Teilchens.

Diese Gleichung ist durch eine Reihe von Funktionen (eine Funktionsschar)

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(n \cdot \pi \cdot \frac{x}{L}\right) \qquad 0 < x < L, n = 1, 2, \ldots$$

gelöst. Die *Quantenzahl* n ist eine natürliche Zahl, welche die Wellenfunktionen $\psi_n(x)$ aufsteigend nach der Energie des Teilchens sortiert ($n = 1$ ist die Wellenfunktion mit der niedrigsten Energie, $n = 2$ mit der zweitniedrigsten Energie usw.).

a) Leiten Sie den Ausdruck für die Energie des Teilchens, $E_n = \frac{\hbar^2 \cdot \pi^2}{2 \cdot m \cdot L^2} \cdot n^2$, aus der Funktionsschar $\psi_n(x)$ her. Setzen Sie $\psi_n(x)$ dazu in die Schrödingergleichung ein Beachten Sie folgende allgemeine Beziehungen: $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\sin(ax) = a \cdot \cos(ax)$, $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\cos(bx) = -b \cdot \sin(bx)$.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x) = E \cdot \psi(x)$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(n \cdot \frac{\pi}{L} \cdot x\right) \Rightarrow \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi_n(x) = -\sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \left(n \cdot \frac{\pi}{L}\right)^2 \cdot \sin\left(n \cdot \frac{\pi}{L} \cdot x\right)$$

Einsetzen in die Schrödingergleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(-\sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \left(n \cdot \frac{\pi}{L}\right)^2 \cdot \sin\left(n \cdot \frac{\pi}{L} \cdot x\right)\right) = E \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(n \cdot \frac{\pi}{L} \cdot x\right)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \frac{n^2\pi^2}{L^2} \cdot \sin\left(n \cdot \frac{\pi}{L} \cdot x\right) = E \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(n \cdot \frac{\pi}{L} \cdot x\right)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{n^2\pi^2}{L^2} = E$$

$$E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} \cdot n^2$$

In der Interpretation der Quantenmechanik ist $|\psi(x)|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte, ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen am Ort x zu finden.

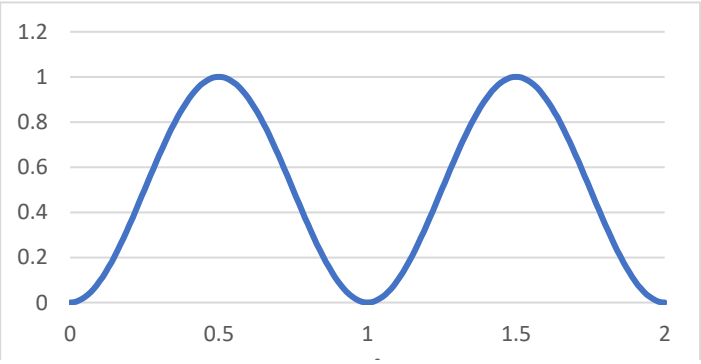
b) Ein Elektron der Energie 37,6 eV befindet sich in einem Kasten der Länge 2,00 Å. Die Wellenfunktion für das Elektron sei eine der Funktionen $\psi_n(x)$. Geben Sie die entsprechende Wellenfunktion an und skizzieren Sie $|\psi(x)|^2$ (1 Å = 0,1 nm, 1 eV = 1,602 · 10–19J).

$E = 37{,}6\ \mathrm{eV} = 6.024 \cdot 10^{-18}\ \mathrm{J}$, $L = 2.00\ \text{Å} = 2.00 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m}$

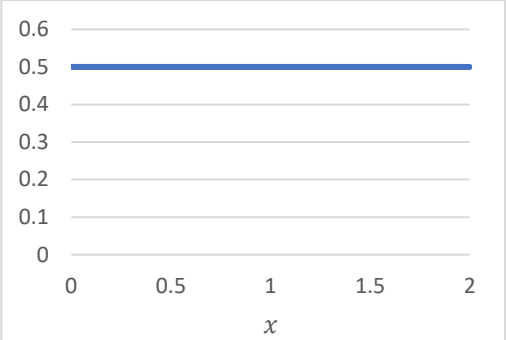
$$E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} \cdot n^2 \Leftrightarrow n = \sqrt{\frac{2mL^2 \cdot E}{\hbar^2\pi^2}}$$

Einsetzen von $m = m_e = 9{,}109 \cdot 10^{-31}\ kg$, E und L liefert $n = 2$. Die zugehörige Wellenfunktion lautet also $\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right)$. Eine Lösung mit explizit eingesetzter Länge ist ebenfalls in Ordnung.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(x)|^2 = \frac{2}{L} \cdot \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right)^2$ (Formel nicht verlangt.)



c) Skizzieren Sie die Wahrscheinlichkeitsdichte eine Kugel am Ort x zu finden, wenn die Masse m=100 g, der Radius r << 1 m und deren kinetische Energie konstant $E_{\text{kin}} \neq 0$ *ist und diese Kugel in einem Kasten der Länge 1 m eingesperrt ist.*



Die Quantenmechanik ändert nichts an der Gültigkeit der klassischen Mechanik für die Kugel aus Teilaufgabe c). Dennoch lässt sich die Kugel auch quantenmechanisch behandeln und sich ihr $|\psi(x)|^2$ berechnen.

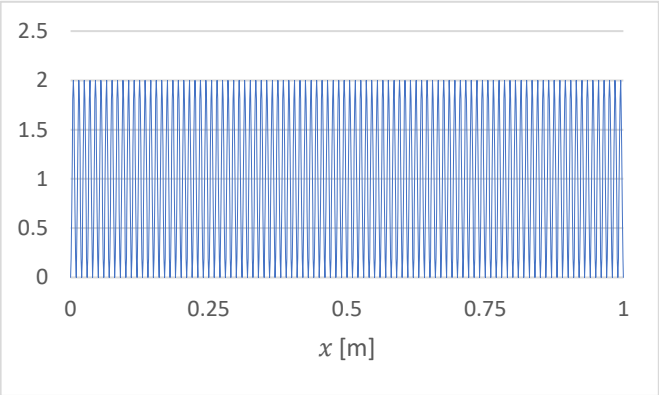
d) Erklären Sie, wie das Bild in c) aus $|\psi(x)|^2$ *der Kugel entstehen kann. Betrachten Sie dazu eine sich mit der Geschwindigkeit 1 m/s bewegende Kugel der Masse 100 g in einem Kasten der Länge 1 m. Die Gesamtenergie der Kugel bestehe nur aus ihrer kinetischen Energie.*

$E_{\text{ges}} = E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \cdot 0{,}1\ \text{kg} \cdot 1\ \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} = 0{,}05\ \text{J}.$

Die Kugel hätte eine Energie von 0,05 J.

$n = \sqrt{\frac{2mL^2 \cdot E}{\hbar^2 \pi^2}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 0{,}1\ \text{kg} \cdot (1\ \text{m})^2 \cdot 0{,}05\ \text{J}}{\hbar^2 \pi^2}} \approx 3 \cdot 10^{32}.$

Der Quantenzahl n beträgt also $3 \cdot 10^{32}$. Demzufolge würde die Wahrscheinlichkeitsdichte in etwa so aussehen:



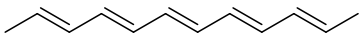
In dieser Skizze ist $n = 100$. Mit steigendem n werden die Maxima noch enger beieinander sein. Bei $n = 3 \cdot 10^{32}$ wäre der Abstand zweier Maxima nur ca. 10^{-33} m. Um einen Unterschied in der Wahrscheinlichkeitsdichte beobachten zu können, müsste man also mindestens so fein auflösen. Das ist hier nicht mehr möglich. Der Durchmesser eines Atomkerns zum Vergleich beträgt nur ca. 10^{-15} m. Es kann also bei einer makroskopischen Kugel aufgrund der hohen kinetischen Energie nur eine konstante Wahrscheinlichkeitsdichte beobachtet werden. Das Phänomen, dass die Quantenmechanik für schwere Körper in die klassische Mechanik übergeht, nennt man Korrespondenzprinzip.
Hier ist weder Rechnung noch Zeichnung verlangt. Solange die Erklärung in die Richtung des Korrespondenzprinzips geht, auch ohne Benennung dieses Prinzips, ist die Lösung valid.

In der Chemie können die Elektronen eines konjugierten π-Systems als Teilchen im Kasten beschrieben werden.

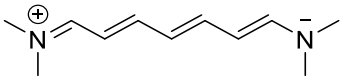
e) Erläutern Sie ob die Verwendung des Modells des Teilchens im Kasten für konjugierte π-Systeme eine sinnvole Näherung ist.

In konjugierten π-Systemen überlappt jeweils ein p-Orbital jedes beteiligten Atoms mit den entsprechenden p-Orbitalen der benachbarten Atome. Es entsteht ein Raum, in dem die Elektronen delokalisiert sind. Sie können den konjugierten Bereich jedoch nicht verlassen, ohne dass eine relativ große Energiemenge aufgewendet wird. Deshalb ist das Teilchen im Kasten ein gutes Modell für solche Systeme.

*f) Berechnen Sie die Anregungsenergien und die Absorptionswellenlänge für das 2,4,6,8,10-Dodecapentaen **1** und das Heptamethin **2**.*
Hinweis: Nehmen Sie für die Berechnung der Kastenlänge Bindungslängen von 140 pm an. Alle Bindungswinkel seien zudem 180°. Um die Gruppen an den Enden des Kastens zu berücksichtigen, sollten jeweils 100 pm an jedem Ende addiert werden.



1



2

Beide Systeme haben 10 delokalisierte Elektronen, die 5 Energieniveaus auffüllen ($n = 1$ bis $n = 5$). Es muss also der Übergang $n = 5 \rightarrow n = 6$ betrachtet werden.

$$\Delta E_{5\rightarrow 6} = E_6 - E_5 = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} \cdot 6^2 - \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} \cdot 5^2$$

$$\Delta E_{5\rightarrow 6} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} \cdot 11$$

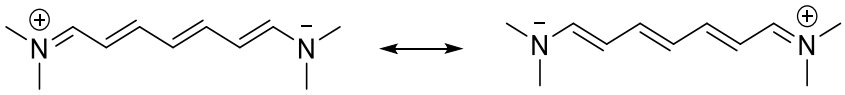
Das π-System von Dodecapentaen hat 9 Bindungen, die Kastenlänge beträgt also $9 \cdot 140\ \text{pm} + 2 \cdot 100\ \text{pm} = 1{,}46 \cdot 10^{-9}\ \text{m}$. Setzt man diese Länge in die obige Gleichung ein, erhält man $\Delta E_{5\rightarrow 6} = 3{,}109 \cdot 10^{-19}\ \text{J}$. Mit $E = h \cdot f = \frac{h \cdot c}{\lambda} \Leftrightarrow \lambda = \frac{h \cdot c}{E}$ erhält man $\lambda = 639\ \text{nm}$.

Das π-System von Heptamethin hat 8 Bindungen, die Kastenlänge beträgt also $8 \cdot 140\ \text{pm} + 2 \cdot 100\ \text{pm} = 1{,}32 \cdot 10^{-9}\ \text{m}$. Eine analoge Rechnung liefert die Energiedifferenz $\Delta E_{5\rightarrow 6} = 3{,}803 \cdot 10^{-19}\ J$ und die Absorptionswellenlänge $\lambda = 522\ \text{nm}$.

Tatsächlich absorbiert **1** Licht der Wellenlänge $\lambda_1 = 341\,\text{nm}$ und **2** $\lambda_2 = 519\,\text{nm}$.

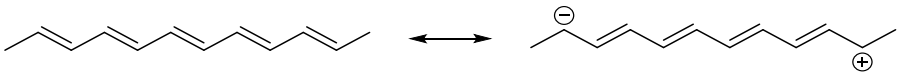
*g) Zeichnen Sie mesomere Grenzformeln der beiden Farbstoffe und begründen Sie, weshalb das Modell des Teilchens im Kasten für **2** ein realistisches und für **1** ein weniger realistisches Ergebnis liefert.*

Die Grenzstrukturen von Heptamethin sind energetisch gleich günstig. Die beiden Grenzformeln tragen demnach zu gleichen Anteilen zur tatsächlichen elektronischen Struktur bei und alle Bindungen des konjugierten Systems haben einen gleich ausgeprägten Doppelbindungscharakter.



Diese Bindungssituation entspricht der vollständigen Delokalisierung der Elektronen.

Die Grenzstrukturen von Dodecapentaen sind energetisch sehr unterschiedlich.



Grenzstrukturen mit Ladungstrennung sind energetisch viel ungünstiger als die neutrale Grenzstruktur. Es findet tatsächlich nur eine schwache Delokalisierung statt und die Bindungen entlang der Kette unterscheiden sich stark in ihrem Doppelbindungscharakter. Der Kasten ist effektiv also nicht so lang wie das gesamte π--System wodurch die

Mit diesem einfachen Modell kann man auch die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen in chemischen Bindungen veranschaulichen. Die Elektronen in zwei Wasserstoffatomen seien jeweils durch ein Teilchen im Kasten der Länge a im Grundzustand modelliert.

h) Berechnen Sie die Gesamtenergie beider Elektronen in Abhängigkeit von a.

Kastenlänge $L = a$. Die Energie eines Elektrons beträgt

$$E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$$

Die Gesamtenergie ist die Summe der Energien beider Elektronen, also

$$E_{ges} = 2 \cdot \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} = \frac{\hbar^2\pi^2}{ma^2} = 1{,}205 \cdot 10^{-37} a^{-2}\text{Jm}^2$$

Wenn sich die Atome annähern, bis sich beide Kästen gerade treffen, wird aus den beiden Kästen *ein* großer Kasten der Länge $2a$.

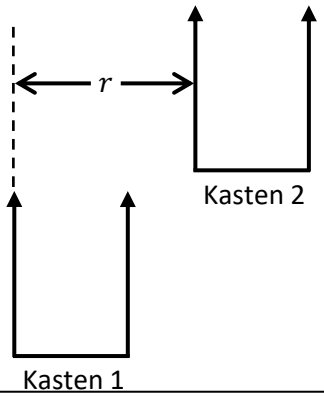
i) Berechnen Sie die Gesamtenergie der Elektronen in diesem System im Grundzustand.

Kastenlänge $L = 2a$. Die Energie eines Elektrons beträgt

$$E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m(2a)^2} = \frac{\hbar^2\pi^2}{8ma^2}$$

$$E_{ges} = 2 \cdot \frac{\hbar^2\pi^2}{8ma^2} = \frac{\hbar^2\pi^2}{4ma^2} = 3{,}012 \cdot 10^{-38} a^{-2}\text{Jm}^2$$

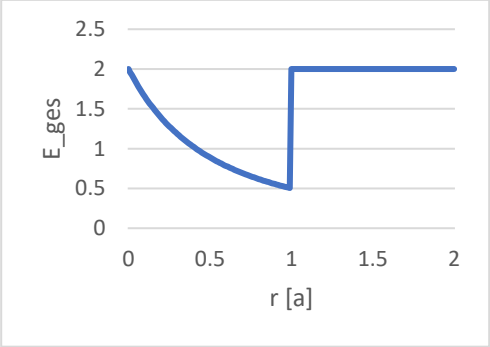
j) Geben Sie den Kernabstand r für die Situationen in den Teilaufgaben h) und i) an (siehe Abbildung).



h) beschreibt $r > a$ und i) beschreibt $r = a$.

k) Berechnen Sie die Gesamtenergie der Elektronen im System für 1. $r = 0$ und 2. $r = \frac{a}{2}$. Skizzieren Sie die Gesamtenergie E in Abhängigkeit vom Kernabstand r für $r \geq 0$. Erklären Sie anhand Ihrer Skizze, bei welchem Kernabstand eine chemische Bindung in diesem Modell stabil ist und beschreiben Sie, wie die Bindung gebrochen werden kann.

Skizze:



Bei $r = 0$: Nur ein Kasten mit $L = a$,

$$E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$$

$$E_{ges} = 2 \cdot \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} = \frac{\hbar^2\pi^2}{ma^2} = 1{,}205 \cdot 10^{-37} a^{-2}\mathrm{Jm}^2$$

, identisch zu h).

Bei $r = \frac{a}{2}$: Nur ein Kasten mit $L = a + \frac{a}{2}$,

$$E_{ges} = 2 \cdot \frac{\hbar^2\pi^2}{2m\left(a + \frac{a}{2}\right)^2} = \frac{8}{9} \cdot \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} = \frac{4}{9} \cdot \frac{\hbar^2\pi^2}{ma^2} = 5{,}355 \cdot 10^{-38} a^{-2}\mathrm{Jm}^2$$

Allgemein gilt: $E_{ges}(r) = \begin{cases} 2 \cdot \frac{\hbar^2\pi^2}{2m(r+a)^2}; 0 \leq r \leq a \\ 2 \cdot \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}; r > a \end{cases}$

Die Angabe dieser allgemeinen Formel wird nicht erwartet.

In diesem Diagramm ist der Abstand r als Vielfaches von a und die elektronische Gesamtenergie E_{ges} im Vielfachen von $\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$ dargestellt.

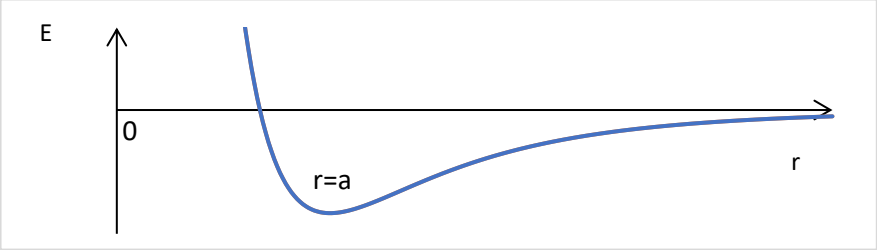
Eine chemische Bindung ist stabil bei $r = a$, da sowohl die Verkürzung als auch die Verlängerung des Atomabstandes die Gesamtenergie erhöht. (Die Energiekurve besitzt ein Minimum).

Eine chemische Bindung kann gebrochen werden, wenn genug Energie hinzugefügt wird, sodass die Energie des Systems die Energie beim unendlichen Bindungsabstand erreicht. (Endliche Energie bei $r \to \infty$).

l) Die tatsächliche E(r)-Kurve für chemische Bindungen sieht anders aus. Skizzieren Sie diese und beschreiben sowie erläutern Sie zwei Unterschiede.

1. E_{ges} geht gegen unendlich bei r -> 0: Coulomb-Abstoßung der Kerne.

2. E_{ges} springt nicht abrupt nach oben bei r > a: Die Kerne und die Elektronen wechselwirken immer noch miteinander, da das elektrische Feld und die Elektronendichte nicht plötzlich auf null abfallen. Beim Teilchen im Kasten verschwindet die Wechselwirkung bei r > a.



Aufgabe 3-15 Hält doppelt wirklich besser? 28 Punkte

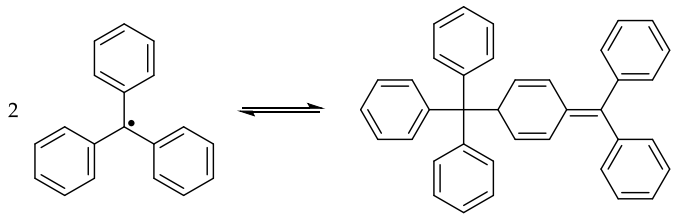
Eine Vielzahl von Wechselwirkungen kann dazu führen, dass Moleküle energetisch stabilisiert werden, wenn sie mit einem weiteren Molekül derselben Spezies ein *Dimer* bilden. Oftmals handelt es sich bei diesen Dimerisierungsreaktionen um Gleichgewichtsreaktionen, die von äußeren Bedingungen beeinflusst werden können.
In dieser Aufgabe werden Sie Dimere kennenlernen, die über Wasserstoffbrücken oder kovalente Bindungen zwischen Radikalen zusammengehalten werden.
Essigsäure (H_3CCO_2H) liegt im Kristall in dimerer Form vor. Die Dimerisierungs-enthalpie beträgt –60 kJ/mol^{-1}. Es handelt sich daher um eine exotherme Reaktion.

a) *Zeichnen Sie die Lewis-Strukturformel eines Essigsäuredimers. Erklären Sie, welchen Bindungswinkel Sie an den verbrückenden Wasserstoffatomen erwarten.*

b) *Begründen Sie, welches Vorzeichen die Dimerisierungsentropie von Essigsäure hat.*

c) *Erläutern Sie, wie Essigsäure in Wasser gelöst vorliegt.*

Das Triphenylmethylradikal (Tritylradikal) ist als besonders stabiles Radikal unmittelbar beobachtbar und 1900 als erstes freies Radikal in der Organischen Chemie beschrieben worden. Es steht im Gleichgewicht mit einem Dimer, dessen Struktur in folgender Abbildung dargestellt ist:



Die Standardbildungsenthalpie des Tritylradikals beträgt 45,6 kJ mol^{-1}, die des Dimers 46,4 kJ mol^{-1}. Die Reaktionsentropie beträgt –85,2 J mol^{-1} K^{-1}. Vernachlässigen Sie in den Aufgabenteilen d) und e) den Einfluss von Solvatationseffekten auf Enthalpie und Entropie.

d) Berechnen Sie die freie Enthalpie der Dimerisierung und die Gleichgewichtskonstante bei 298 K.

e) Berechnen Sie den Stoffmengenanteil an Monomer im Gleichgewicht bei 340 K, wenn die Konzentration des Dimers zu 0,0213 mol L^{-1} bestimmt wurde. Verwenden Sie $K_{298\ K}$ = 1,78 · 10^3, falls Sie Aufgabenteil d) nicht gelöst haben.

Bei der Reaktion von konzentrierter Salpetersäure mit metallischem Kupfer entsteht Stickstoffdioxid als braunes Gas neben Kupfer(II)-nitrat und Wasser. NO_2 kann bei niedrigeren Temperaturen zu Distickstofftetroxid dimerisieren. Bei 25 °C und 104,2 kPa beträgt der Partialdruck $p(NO_2)$ im Gleichgewicht 32,2 kPa. Nehmen Sie an, dass sich beide Gase ideal verhalten.

f) Stellen Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für das Auflösen von Kupfer in konzentrierter Salpetersäure auf und zeichnen Sie eine Lewis-Strukturformel von NO_2.

g) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für die Dimerisierung von NO_2 bei 25 °C.

h) Bestimmen Sie den Partialdruck des Dimers nach Gleichgewichtseinstellung ausgehend von 52,3 mmol NO_2 in einem Gefäß mit V = 1,00 L bei 25 °C. Verwenden Sie K = 8,57, falls Sie g) nicht gelöst haben.

i) Kreuzen Sie an, wie sich der Druck im Gefäß verändert, wenn das Volumen halbiert wird? Begründen Sie Ihre Antwort.

- ○ *Der Druck verdoppelt sich.*
- ○ *Der Druck ist mehr als doppelt so groß wie zuvor.*
- ○ *Der Druck ist weniger als doppelt so groß wie zuvor.*

j) Erläutern Sie, wie sich die Gleichgewichtskonstante ändert, wenn das Volumen halbiert wird.

Aufgabe 3-15 Hält doppelt wirklich besser? 28 Punkte

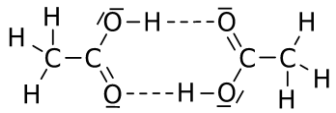
Eine Vielzahl von Wechselwirkungen kann dazu führen, dass Moleküle energetisch stabilisiert werden, wenn sie mit einem weiteren Molekül derselben Spezies ein *Dimer* bilden. Oftmals handelt es sich bei diesen Dimerisierungsreaktionen um Gleichgewichtsreaktionen, die von äußeren Bedingungen beeinflusst werden können.

In dieser Aufgabe werden Sie Dimere kennenlernen, die über Wasserstoffbrücken oder kovalente Bindungen zwischen Radikalen zusammengehalten werden.

Essigsäure (H_3CCO_2H) liegt im Kristall in dimerer Form vor. Die Dimerisierungs-enthalpie beträgt –60 kJ mol^{-1}. Es handelt sich daher um eine exotherme Reaktion.

a) Zeichnen Sie die Lewis-Strukturformel eines Essigsäuredimers. Erklären Sie, welchen Bindungswinkel Sie an den verbrückenden Wasserstoffatomen erwarten.

Die Wasserstoffbrückenbindungen bilden am H-Atom einen Winkel von 180°. Bei diesem Winkel haben die Sauerstoffatome einen maximalen Abstand voneinander, dadurch liegt ein Energieminimum vor.



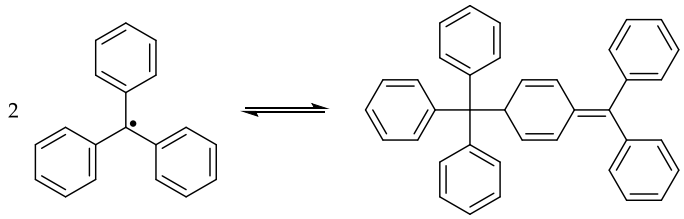
b) Begründen Sie, welches Vorzeichen die Dimerisierungsentropie von Essigsäure hat.

Bei der Dimerisierung halbiert sich die Teilchenzahl, daher nimmt die Entropie bei der Reaktion ab: es ist $\Delta_r S < 0$.

c) Erläutern Sie, wie Essigsäure in Wasser gelöst vorliegt.

Das Lösungsmittel Wasser ist selbst in der Lage, Wasserstoffbrücken untereinander und zu Essigsäuremolekülen zu bilden. Die Monomere werden dadurch stärker als das Dimer stabilisiert, sodass sich das Gleichgewicht zur monomeren Essigsäure verschiebt. In wässriger Lösung ist Essigsäure zudem teilweise zum Acetat deprotoniert, liegt aber überwiegend in protonierter Form vor.

Das Triphenylmethylradikal (Tritylradikal) ist als besonders stabiles Radikal unmittelbar beobachtbar und 1900 als erstes freies Radikal in der Organischen Chemie beschrieben worden. Es steht im Gleichgewicht mit einem Dimer, dessen Struktur in folgender Abbildung dargestellt



ist:

Die Standardbildungsenthalpie des Tritylradikals beträgt 45,6 kJ mol^{-1}, die des Dimers 46,4 kJ mol^{-1}. Die Reaktionsentropie beträgt –85,2 J mol^{-1} K^{-1}. Vernachlässigen Sie in den Aufgabenteilen d) und e) den Einfluss von Solvatationseffekten auf Enthalpie und Entropie.

d) Berechnen Sie die freie Enthalpie der Dimerisierung und die Gleichgewichtskonstante bei 298 K.

$$\Delta_r H = \sum \Delta_f H_{Produkte} - \sum \Delta_f H_{Edukte} = (46{,}4 - 2 \cdot 45{,}6)\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$
$$= -44{,}8\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$
$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S = -44{,}8\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} - 298\ \mathrm{K} \cdot (-85{,}2\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}})$$
$$= -19{,}4\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$
$$K = \mathrm{e}^{\frac{-\Delta_r G}{RT}} = \mathrm{e}^{\frac{19{,}4\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}}{298\ \mathrm{K} \cdot 8{,}3145\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}} = 2{,}51 \cdot 10^3$$

e) Berechnen Sie den Stoffmengenanteil an Monomer im Gleichgewicht bei 340 K, wenn die Konzentration des Dimers zu 0,0213 mol L⁻¹ bestimmt wurde. Verwenden Sie $K_{298\ K}$ = 1,78 · 10³, falls Sie Aufgabenteil d) nicht gelöst haben.

$$\Delta_r G_{340\mathrm{K}} = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S = -44{,}8\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} - 340\ \mathrm{K} \cdot (-85{,}2\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}})$$
$$= -15{,}8\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$
$$K_{340K} = \mathrm{e}^{\frac{15{,}8\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}}{340\ \mathrm{K} \cdot 8{,}3145\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}} = 267$$

(oder direkt über die van't Hoff-Gleichung $\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{-\Delta_r H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ *ist* $K_2 = K_1 \cdot e^{\frac{-\Delta_r H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$ *)*

$K = \frac{c_0 \cdot c(\mathrm{dimer})}{c^2(\mathrm{monomer})}$ wobei c_0 die Standardkonzentration 1 mol L⁻¹ bezeichnet.

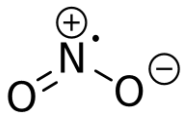
$$c(\mathrm{monomer}) = \sqrt{\frac{c_0 \cdot c(\mathrm{dimer})}{K}} = \sqrt{\frac{1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}} \cdot 0{,}0213\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}}{267}} = 8{,}93\ \mathrm{mmol \cdot L^{-1}}$$
$$x(\mathrm{monomer}) = \frac{8{,}93\ \mathrm{mmol \cdot L^{-1}}}{(8{,}93 + 21{,}3)\ \mathrm{mmol \cdot L^{-1}}} = 0{,}295$$

Mit Kontrolllösung $\mathrm{K} = 1{,}78 \cdot 10^3$ ist nach der van't Hoff-Gleichung $\mathrm{K_{340K}} = 191$ und dann $\mathrm{c(monomer)} = 10{,}6\ \mathrm{mmol \cdot L^{-1}}$ und $\mathrm{x(monomer)} = 0{,}332$.

Bei der Reaktion von konzentrierter Salpetersäure mit metallischem Kupfer entsteht Stickstoffdioxid als braunes Gas neben Kupfer(II)-nitrat und Wasser. NO_2 kann bei niedrigeren Temperaturen zu Distickstofftetroxid dimerisieren. Bei 25 °C und 104,2 kPa beträgt der Partialdruck $p(NO_2)$ im Gleichgewicht 32,2 kPa. Nehmen Sie an, dass sich beide Gase ideal verhalten.

f) Stellen Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für das Auflösen von Kupfer in konzentrierter Salpetersäure auf und zeichnen Sie eine Lewis-Strukturformel von NO_2.

$$\mathrm{Cu + 4\ HNO_3 \rightleftharpoons Cu(NO_3)_2 + 2\ NO_2 + 2\ H_2O}$$



g) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für die Dimerisierung von NO_2 bei 25 °C.

$$K = \frac{p_0 \cdot p(\mathrm{N_2O_4})}{p^2(\mathrm{NO_2})} = \frac{100\ \mathrm{kPa} \cdot (104{,}2 - 32{,}2)\ \mathrm{kPa}}{(32{,}2\ \mathrm{kPa})^2} = 6{,}94$$

h) Bestimmen Sie den Partialdruck des Dimers nach Gleichgewichtseinstellung ausgehend von 52,3 mmol NO_2 in einem Gefäß mit V = 1,00 L bei 25 °C. Verwenden Sie K = 8,57, falls Sie g) nicht gelöst haben.

Ausgehend von der anfänglichen Stoffmenge n_0 wird die Konzentration von NO_2 durch Dimerisierung reduziert. Zu jedem Zeitpunkt gilt dann:

$n(\mathrm{N_2O_4}) = 0{,}5 \cdot x = 0{,}5 \cdot \left(n_0 - n(\mathrm{NO_2})\right)$

Partialdrücke lassen sich ebenfalls durch Stoffmengen darstellen:

$pV = nRT \implies p_i = \frac{n_i RT}{V}$, Der Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante wird damit:

$K = \frac{p_0 \cdot V}{RT} \cdot \frac{n(\mathrm{N_2O_4})}{n^2(\mathrm{NO_2})} = \frac{p_0 \cdot V}{RT} \cdot \frac{\left(n_0 - n(\mathrm{NO_2})\right)}{2 \cdot n^2(\mathrm{NO_2})}$ Mit den Abkürzungen $b = \frac{K \cdot RT}{p_0 \cdot V}$ und

$n = n(\mathrm{NO_2})$ ist $b = \frac{n_0 - n}{2 \cdot n^2} \Leftrightarrow n^2 + \frac{n - n_0}{2 \cdot b} = 0 = n^2 + \frac{n}{2 \cdot b} - \frac{n_0}{2 \cdot b} \Leftrightarrow n = -\frac{1}{4 \cdot b} + \sqrt{\frac{1}{(4 \cdot b)^2} + \frac{n_0}{2 \cdot b}}$

Gegeben ist $n_0 = 52{,}3\ \mathrm{mmol}$ und $b = \frac{6{,}94 \cdot 8{,}3145\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \cdot 298\ \mathrm{K}}{100\ \mathrm{kPa} \cdot 1{,}00\ \mathrm{L}} = 171{,}95\ \mathrm{mol^{-1}}$, damit $n = n(\mathrm{NO_2}) = 11{,}0\ \mathrm{mmol}$ und $n(\mathrm{N_2O_4}) = 0{,}5 \cdot \left(n_0 - n(\mathrm{NO_2})\right) = 20{,}7\ \mathrm{mmol}$.

Schließlich ist $p(\mathrm{N_2O_4}) = \frac{n(\mathrm{N_2O_4}) \cdot RT}{V} = \frac{20{,}7\ \mathrm{mmol} \cdot 8{,}3145\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \cdot 298\ \mathrm{K}}{1{,}00\ \mathrm{L}} = 51{,}3\ \mathrm{kPa}$.

Mit der Kontrolllösung $K = 8{,}57$ ist $b = 212{,}34$, $n(\mathrm{NO_2}) = 9{,}98\ \mathrm{mmol}$ und $n(\mathrm{N_2O_4}) = 0{,}5 \cdot \left(n_0 - n(\mathrm{NO_2})\right) = 21{,}2\ \mathrm{mmol}$, $p(\mathrm{N_2O_4}) = 52{,}5\ \mathrm{kPa}$.

i) Kreuzen Sie an, wie sich der Druck im Gefäß verändert, wenn das Volumen halbiert wird? Begründen Sie Ihre Antwort.

- ○ *Der Druck verdoppelt sich.*
- ○ *Der Druck ist mehr als doppelt so groß wie zuvor.*
- ✓ *Der Druck ist weniger als doppelt so groß wie zuvor.*

Um das Volumen zu erniedrigen, ist eine Druckerhöhung notwendig. Nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs weicht das System durch Verschiebung des Gleichgewichts aus, d.h. es wird mehr Dimer gebildet. Dadurch wird die Druckerhöhung durch Kompression abgeschwächt, also erhöht er sich auf weniger als das Doppelte.

j) Erläutern Sie, wie sich die Gleichgewichtskonstante ändert, wenn das Volumen halbiert wird.

Die Gleichgewichtskonstante ist eine Funktion der thermochemischen Größen und der Temperatur, damit vom Druck unabhängig.

Aufgabe 3-16 Synthesegas 17-Punkte

Als Synthesegas wird eine Mischung von Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff bezeichnet, aus der mehrere Grundchemikalien, beispielsweise Methanol, synthetisiert werden können. Die Herstellung des Synthesegases selbst kann durch die partielle Oxidation von Methan erfolgen:

$$2\ CH_4\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ CO\ (g) + 4\ H_2\ (g)$$

Die Standardbildungsenthalpien von Methan und Kohlenstoffmonoxid sind $\Delta_f H_0(CH_4) = -74.87\,\frac{kJ}{mol}$ und $\Delta_f H_0(CO) = -110.5\,\frac{kJ}{mol}$. Liegt ein Stoff bei einer anderen Temperatur T als der Standardtemperatur T_0 vor, kann seine molare Bildungsenthalpie ausgehend von den Elementen im Standardzustand berechnet werden, indem die zwischen den beiden Temperaturen aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge berücksichtigt wird. Findet zwischen T und T_0 kein Phasenübergang statt, muss bei konstantem Druck lediglich die Wärmekapazität C_p des Stoffes berücksichtigt werden:

$$\Delta_f H_T = \Delta_f H^0 + C_p\,(T - T_0)$$

Für ideale Gase gilt: $C_p = \frac{5}{2}R$

a) *Berechnen Sie die molare Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ obiger Reaktion unter Standardbedingungen sowie bei 600 K.*

In einem Reaktor werden pro Stunde 1,5 t Synthesegas nach o. g. Reaktionsgleichung bei einer Temperatur von 600 K erzeugt.

b) *Berechnen Sie die thermische Leistung, die vom Reaktor ausgeht. Gehen Sie davon aus, dass sowohl Edukte als auch Produkte eine Temperatur von 600 K haben. Wenn Sie a) nicht gelöst haben, nehmen Sie $\Delta_R H = 61{,}54\ \frac{kJ}{mol}$ an.*

Der Reaktor ist mit einem Kühlsystem ausgestattet, welches 1,5 MW thermische Leistung abführen kann.

c) *Berechnen Sie die Runaway-Temperatur T_R, bei der die Reaktion maximal durchgeführt werden kann. Gehen Sie davon aus, dass die Reaktion eine Elementarreaktion mit einer Aktivierungsenergie von $206\frac{kJ}{mol}$ ist. Verwenden Sie den in Teil b) berechneten Wert für die thermische Leistung bei T = 600 K. Wenn Sie b) nicht gelöst haben, verwenden sie 400 kW als Wert für die thermische Leistung. Vernachlässigen Sie weiterhin die Abhängigkeit der Reaktionsenthalpie von der Temperatur.*

d) Erläutern Sie, welche Gefahr (auch im Labormaßstab!) besteht, wenn die Runaway-Temperatur kurzzeitig überschritten wird.

Ein anderer kugelförmiger Reaktor hat einen Durchsatz von 15 mol s^{-1} m^{-3}, das heißt, in jedem Kubikmeter Reaktorvolumen reagieren pro Sekunde 15 Mol Sauerstoff. Der Reaktor hat eine 5 cm dicke Wand aus Eisen mit einer Wärmeleitfähigkeit von λ = 80 W m^{-1} K^{-1}. Es gilt das FOURIERsche Gesetz:

$$\dot{Q} = \frac{\lambda \cdot A \cdot \Delta T}{d}$$

Hierbei ist $\dot{Q}$ der Wärmestrom. Er gibt an, welche Menge an Wärme pro Sekunde übertragen wird (die Ableitung der Wärme nach der Zeit). A ist die Oberfläche des Reaktors, ΔT ist die Temperaturdifferenz und d ist die Wanddicke.

e) Berechnen Sie den Radius des Reaktors, damit dieser die bei der Reaktion freigesetzte Wärme ohne zusätzliche Kühlung oder Heizung an die Umgebung abgeben kann, sowie die pro Sekunde erzeugte Masse an Synthesegas. Beachten Sie dabei, dass die Edukte zunächst von der Umgebungstemperatur (298 K) auf die Reaktionstemperatur von 600 K aufgeheizt werden müssen. Wenn Sie a) nicht gelöst haben, nehmen Sie $\Delta_R H = 61{,}54\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ *an.*

Aufgabe 3-16 Synthesegas 17-Punkte

Als Synthesegas wird eine Mischung von Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff bezeichnet, aus der mehrere Grundchemikalien, beispielsweise Methanol, synthetisiert werden können. Die Herstellung des Synthesegases selbst kann durch die partielle Oxidation von Methan erfolgen:

$$2\ CH_4\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ CO\ (g) + 4\ H_2\ (g)$$

Die Standardbildungsenthalpien von Methan und Kohlenstoffmonoxid sind $\Delta_f H_0(CH4) = -74.87\,\frac{kJ}{mol}$ und $\Delta_f H_0(CO) = -110.5\,\frac{kJ}{mol}$. Liegt ein Stoff bei einer anderen Temperatur T als der Standardtemperatur T_0 vor, kann seine molare Bildungsenthalpie ausgehend von den Elementen im Standardzustand berechnet werden, indem die zwischen den beiden Temperaturen aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge berücksichtigt wird. Findet zwischen T und T_0 kein Phasenübergang statt, muss bei konstantem Druck lediglich die Wärmekapazität C_p des Stoffes berücksichtigt werden:

$$\Delta_f H_T = \Delta_f H^0 + C_p\,(T - T_0)$$

Für ideale Gase gilt: $C_p = \frac{5}{2}R$

a) *Berechnen Sie die molare Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ obiger Reaktion unter Standardbedingungen sowie bei 600 K.*

$$\begin{aligned}
\Delta_R H^0 &= 4\ \Delta_f H^0(H_2) + 2\ \Delta_f H^0(CO) - \Delta_f H^0(O_2) - 2\ \Delta_f H^0(CH_4)\\
&= (-2 \cdot 110{,}5 + 2 \cdot 74{,}87)\ \text{kJ/mol}\\
&= -71{,}26\ \text{kJ/mol}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_R H^T &= 4\ \Delta_f H^T(H_2) + 2\ \Delta_f H^T(CO) - \Delta_f H^T(O_2) - 2\ \Delta_f H^T(CH_4)\\
&= 4\ (\Delta_f H^0(H_2) + C_p\,(T - T_0)) + 2\ (\Delta_f H^0(CO) + C_p\,(T - T_0))\\
&\quad - (\Delta_f H^0(O_2) + C_p\,(T - T_0)) - 2\ (\Delta_f H^0(CH_4) + C_p\,(T - T_0))\\
&= \Delta_R H^0 + 3\ C_p\,(T - T_0)\\
&= \Delta_R H^0 + 15/2\ R\,(T - T_0)\\
&= -71{,}26\ \text{kJ/mol} + 15/2 \cdot 8{,}314\ \text{J/(mol K)} \cdot (600\ \text{K} - 298\ \text{K})\\
&= -52{,}43\ \text{kJ/mol}
\end{aligned}$$

In einem Reaktor werden pro Stunde 1,5 t Synthesegas nach o. g. Reaktionsgleichung bei einer Temperatur von 600 K erzeugt.

b) *Berechnen Sie die thermische Leistung, die vom Reaktor ausgeht. Gehen Sie davon aus, dass sowohl Edukte als auch Produkte eine Temperatur von 600 K haben. Wenn Sie a) nicht gelöst haben, nehmen Sie $\Delta_R H = 61{,}54\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ an.*

$M(CO) = 28{,}01$ g/mol $\quad M(O_2) = 32{,}00$ g/mol
$M(CH_4) = 16{,}04$ g/mol $\quad M(H_2) = 2{,}02$ g/mol
6 Mol Synthesegas = 1 Mol Formelumsatz = 2 Mol CO + 4 Mol H_2 ≙ 64,10 g
1500 kg/h = 416,7 g/s ≙ 6,50 mol/s = $\dot{n}$
$P = -\Delta_R H^T \cdot \dot{n}$ = 52,43 kJ/mol · 6,51 mol/s = 340,8 kW (400,0 kW)

Der Reaktor ist mit einem Kühlsystem ausgestattet, welches 1,5 MW thermische Leistung abführen kann.

c) *Berechnen Sie die Runaway-Temperatur T_R, bei der die Reaktion maximal durchgeführt werden kann. Gehen Sie davon aus, dass die Reaktion eine Elementarreaktion mit einer Aktivierungsenergie von $206\frac{kJ}{mol}$ ist. Verwenden Sie den in Teil b) berechneten Wert für die thermische Leistung bei T = 600 K. Wenn Sie b) nicht gelöst haben, verwenden sie 400 kW als Wert für die thermische Leistung. Vernachlässigen Sie weiterhin die Abhängigkeit der Reaktionsenthalpie von der Temperatur.*

Es sei T_1 = 600 K; $P(T_1)$ 340,8 [400] kW (s. Teil b); $P(T_R)$:= 1,5 MW

$$P(T) = -\Delta_R H^{600\,\mathrm{K}} \cdot \dot{n}(T)$$

$$\dot{n} \sim k \sim e^{-\frac{E_A}{RT}} \Rightarrow \dot{n}(T) = const \cdot \mathrm{e}^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\frac{P(T_\mathrm{R})}{P(T_1)} = \frac{\dot{n}(T_\mathrm{R})}{\dot{n}(T_1)} = \exp\left(-\frac{E_a}{RT_\mathrm{R}} + \frac{E_a}{RT_1}\right) = \exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_\mathrm{R}}\right)\right)$$

$$\ln\frac{P(T_\mathrm{R})}{P(T_1)} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_\mathrm{R}}\right)$$

$$\frac{R}{E_a} \cdot \ln\frac{P(T_\mathrm{R})}{P(T_1)} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_\mathrm{R}}$$

$$\frac{1}{T_\mathrm{R}} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{E_a} \cdot \ln\frac{P(T_\mathrm{R})}{P(T_1)}$$

$$T_R = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{R}{E_\mathrm{a}} \cdot \ln\frac{P(T_\mathrm{R})}{P(T_1)}\right)^{-1} = \left(\frac{1}{600\,K} - \frac{8{,}314\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K}}}{206\,000\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}} \cdot \ln\frac{1500\,\mathrm{kW}}{340{,}8\,[400]\,\mathrm{kW}}\right)^{-1}$$

$$= 622{,}3\,[619{,}8]\,\mathrm{K}$$

d) *Erläutern Sie, welche Gefahr (auch im Labormaßstab!) besteht, wenn die Runaway-Temperatur kurzzeitig überschritten wird.*

Wird mehr Wärme produziert als abgeführt, dann erhöht sich die Temperatur der Reaktionsmischung, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit gemäß der Arrhenius-Gleichung steigt, also im unteren Temperaturbereich exponentiell. In der Folge erhöht sich auch die thermische Leistung der Reaktion. Es tritt also eine positive Rückkopplung ein und die Temperatur steigt immer weiter an: Die Reaktion „geht durch".

Ein anderer kugelförmiger Reaktor hat einen Durchsatz von 15 mol s^{-1} m^{-3}, das heißt, in jedem Kubikmeter Reaktorvolumen reagieren pro Sekunde 15 Mol Sauerstoff. Der Reaktor hat eine 5 cm dicke Wand aus Eisen mit einer Wärmeleitfähigkeit von λ = 80 W m^{-1} K^{-1}. Es gilt das FOURIERsche Gesetz:

$$\dot{Q} = \frac{\lambda \cdot A \cdot \Delta T}{d}$$

Hierbei ist $\dot{Q}$ der Wärmestrom. Er gibt an, welche Menge an Wärme pro Sekunde übertragen wird (die Ableitung der Wärme nach der Zeit). A ist die Oberfläche des Reaktors, ΔT ist die Temperaturdifferenz und d ist die Wanddicke.

e) Berechnen Sie den Radius des Reaktors, damit dieser die bei der Reaktion freigesetzte Wärme ohne zusätzliche Kühlung oder Heizung an die Umgebung abgeben kann, sowie die pro Sekunde erzeugte Masse an Synthesegas. Beachten Sie dabei, dass die Edukte zunächst von der Umgebungstemperatur (298 K) auf die Reaktionstemperatur von 600 K aufgeheizt werden müssen. Wenn Sie a) nicht gelöst haben, nehmen Sie $\Delta_R H = 61{,}54\ \frac{kJ}{mol}$ an.

$\Delta_{heiz}H = 3 \cdot C_p\ (T_2 - T_1) = 15/2\ R\ (T_2 - T_1) = 15/2 \cdot 8{,}314\ J/(mol\ K) \cdot (600\ K - 298\ K)$
$= 18{,}83\ kJ/mol$

$\Delta H_{ges} = \Delta_{heiz}H + \Delta_R H^T = 18{,}83\ kJ/mol - 52{,}43\ kJ/mol$

$= -33{,}60\ kJ/mol\ (-42{,}71\ kJ/mol)$

$$\dot{Q} = \frac{\lambda \cdot A \cdot \Delta T}{d}$$

$$\dot{Q} = -\Delta H_{ges}\dot{n} = -\Delta H_{ges} \cdot V \cdot 15\frac{\text{mol}}{\text{s}\cdot\text{m}^3} = \frac{\lambda \cdot A \cdot \Delta T}{d}$$

$$-\Delta H_{ges} \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot 15\frac{\text{mol}}{\text{s}\cdot\text{m}^3} = \frac{\lambda \cdot 4\pi r^2 \cdot \Delta T}{d}$$

$$r = -\frac{3\lambda \cdot \Delta T}{d \cdot \Delta H_{ges} \cdot 15\frac{\text{mol}}{\text{s}\cdot\text{m}^3}} = -\frac{3 \cdot 80\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}(600\ \text{K} - 298\ \text{K})}{0{,}05\ \text{m} \cdot \left(-33{,}6\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \cdot 15\frac{\text{mol}}{\text{s}\cdot\text{m}^3}} = 2{,}88\ \text{m}\ (2{,}26\ \text{m})$$

$$\dot{n} = V \cdot 15\frac{\text{mol}}{\text{s}\cdot\text{m}^3} = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot 15\frac{\text{mol}}{\text{s}\cdot\text{m}^3} = \frac{4}{3}\pi \cdot (2{,}88\ \text{m})^3 \cdot 15\frac{\text{mol}}{\text{s}\cdot\text{m}^3} = 1495\frac{\text{mol}}{\text{s}} \triangleq 95{,}8\frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

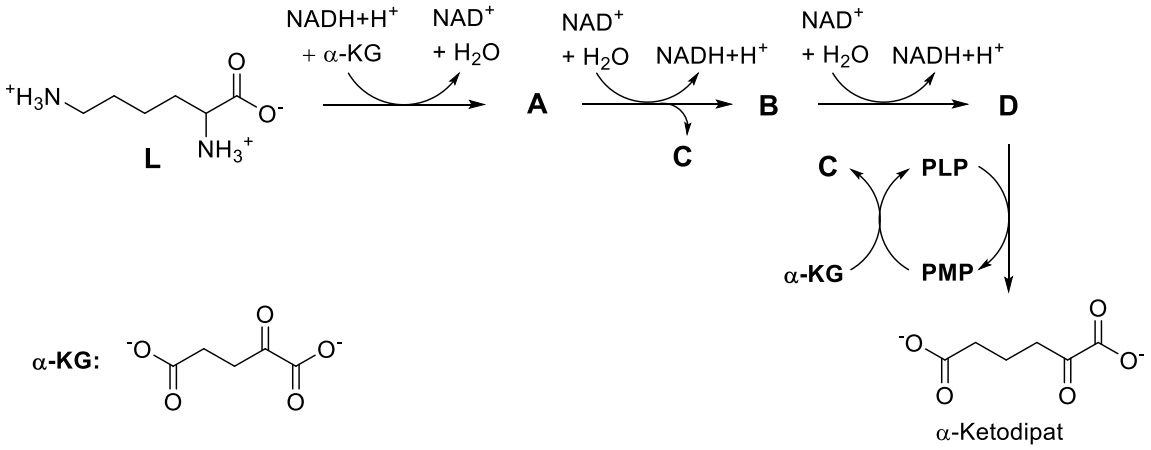
$$725\frac{\text{mol}}{\text{s}} = 46{,}5\frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

Aufgabe 3-17 Aminosäurekatabolismus 33 Punkte

Proteine werden bei der Verdauung zunächst in die einzelnen Aminosäuren (AS) gespalten. Dies geschieht zum größten Teil im Magen bei einem pH-Wert von 1–2.

a) *Zeichnen Sie den Mechanismus der Spaltung einer Peptidbindung anhand eines Dipeptids Ihrer Wahl.*

Eine wichtige Reaktion für den weiteren Abbau der AS ist die Transaminierung. Bei dieser wird die Aminogruppe von einer AS auf Pyridoxalphospaht, einem Coenzym der Transaminase übertragen und die AS zu ihrer korrespondierenden α-Ketosäure (α-KS) umgewandelt. Dabei handelt es sich um eine Transaminierung, da das Pyridoxalphosphat zur erneuten Aktivierung mit einer α-KS reagieren muss und diese in die AS umsetzt. Die AS **L** (Lysin) besitzt zwei Aminogruppen. Für den Abbau findet hier allerdings in den ersten beiden Schritten eine Desaminierung durch α-Ketoglutarat (**α-KG**) an der Aminogruppe der Seitenkette statt.



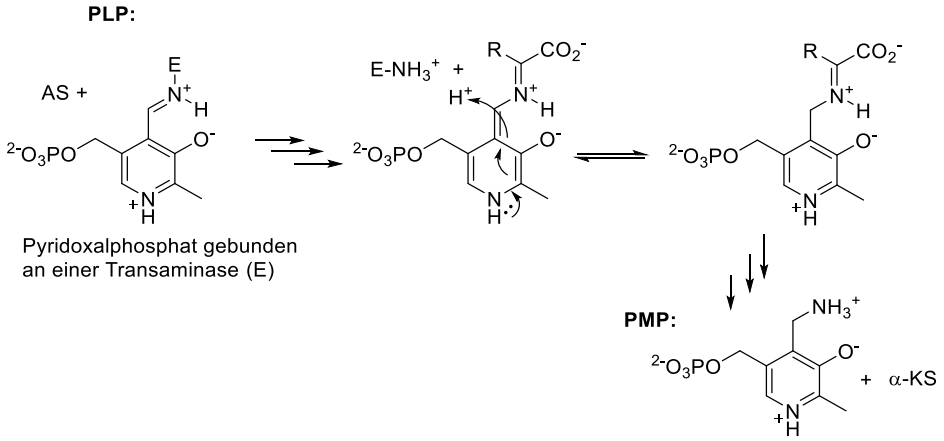
*b) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** bis **D** an.*

A	**B**
C	**D**

*c) Benennen Sie die Aminosäuren **C** und **L** nach der IUPAC-Nomenklatur.*

C	**L**

Die Transaminierung erfolgt in Anwesenheit des Coenzyms Pyridoxalphosphat (**PLP**), das als Schiffsche Base gebunden ist. Durch die Reaktion wird diese Bindung allerdings gebrochen und das Pyridoxalphosphat zu Pyridoxaminphosphat (**PMP**) umgesetzt. Ein Teil des Mechanismus für die Umsetzung ist nachfolgend gegeben. Ein zentraler Schritt ist die dargestellte Tautomerisierung. Nach dieser beginnt die zweite Hälfte des Mechanismus mit dem nukleophilen Angriff eines OH^-.

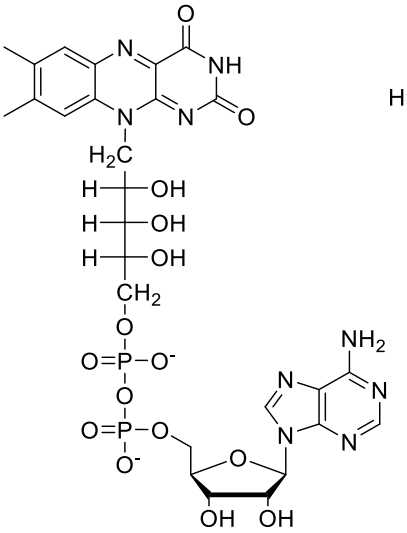


d) Definieren Sie den Begriff Cosubstrat.

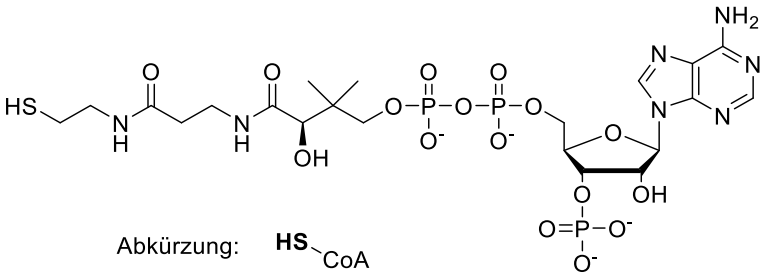
*e) Zeichnen Sie den Mechanismus der Umsetzung von **D** zu α-Ketodipat.*

Das Stoffwechselprodukt α-Ketodipat zeigt die enge Verbindung der verschiedenen Stoffwechselwege: α-Ketodipat entsteht durch den Abbau einer AS, wird dann aber weiter durch den Fettstoffwechsel abgebaut. Hierfür wird das α-Ketodipat in die Mitochondrien transportiert und dort mithilfe der β-Oxidation abgebaut. Hierbei treten die Coenzyme FAD und Coenzym A, im Folgenden als HS-CoA abgekürzt, auf:

FAD:

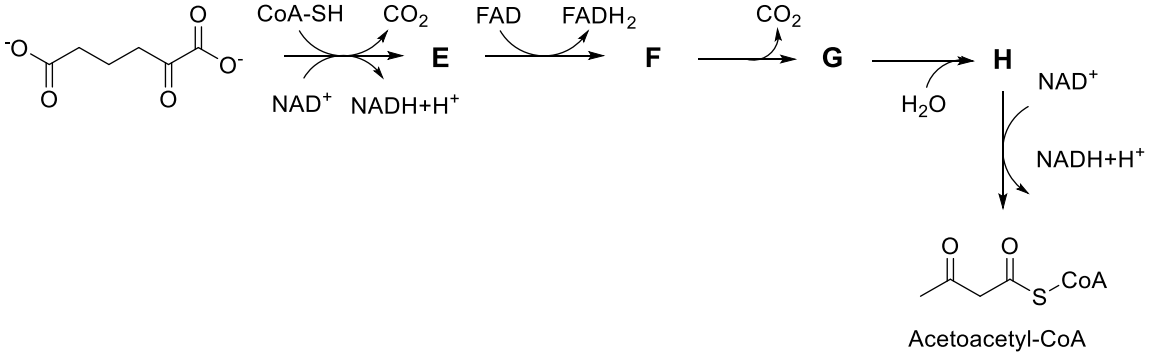


HS-CoA:



Abkürzung: HS CoA

Der Abbau von α-Ketodipat verläuft über die α,β-ungesättigte Carbonylverbindung **F** nach folgendem Schema:



*f) Geben Sie die Strukturformeln der Zwischenprodukte **E** bis **H** an.*

E	**F**
G	**H**

Acetoacetyl-CoA zerfällt dann mit einem weiteren HS-CoA in zwei Moleküle Acetyl-CoA und ist damit für den Citratzyklus verfügbar.
In Aufgabenteil *b* ist die AS **L** ohne Spezifizierung, um welches Stereoisomer es sich handelt, dargestellt. In der Natur wird von allen AS allerdings nur jeweils ein Enantiomer vorgefunden.

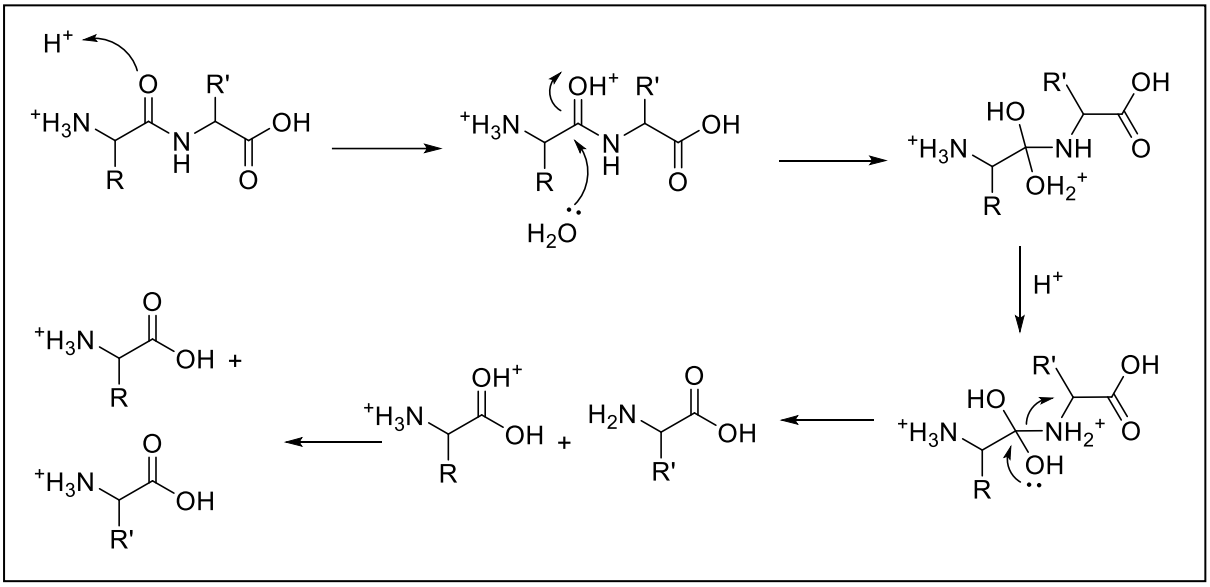
*g) Zeichnen Sie die Enantiomere der AS **L** mit markiertem Stereozentrum in der Keilstrichdarstellung. Bestimmen Sie die Konfiguration (R/S).*

h) Geben Sie an, welche Konfiguration in der Natur üblich ist.

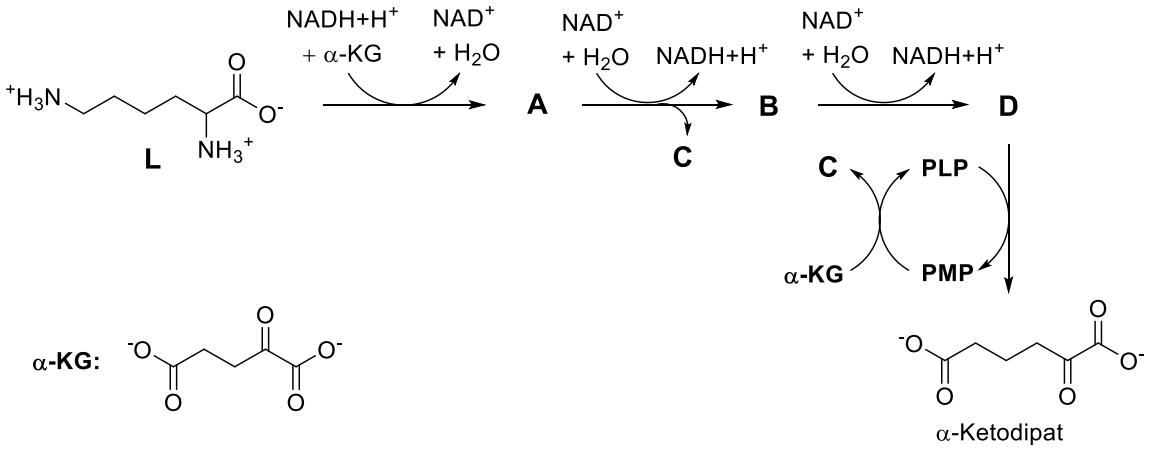
Aufgabe 3-17 Aminosäurekatabolismus 33 Punkte

Proteine werden bei der Verdauung zunächst in die einzelnen Aminosäuren (AS) gespalten. Dies geschieht zum größten Teil im Magen bei einem pH-Wert von 1–2.

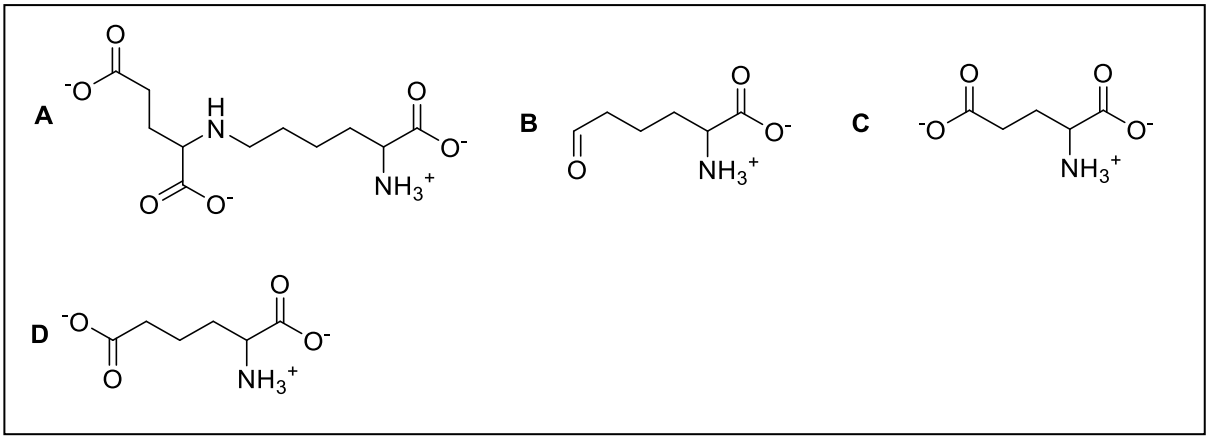
a) *Zeichnen Sie den Mechanismus der Spaltung einer Peptidbindung anhand eines Dipeptids Ihrer Wahl.*



Eine wichtige Reaktion für den weiteren Abbau der AS ist die Transaminierung. Bei dieser wird die Aminogruppe von einer AS auf Pyridoxalphospaht, einem Coenzym der Transaminase übertragen und die AS zu ihrer korrespondierenden α-Ketosäure (α-KS) umgewandelt. Dabei handelt es sich um eine Transaminierung, da das Pyridoxalphosphat zur erneuten Aktivierung mit einer α-KS reagieren muss und diese in die AS umsetzt. Die AS **L** (Lysin) besitzt zwei Aminogruppen. Für den Abbau findet hier allerdings in den ersten beiden Schritten eine Desaminierung durch α-Ketoglutarat (**α-KG**) an der Aminogruppe der Seitenkette statt.



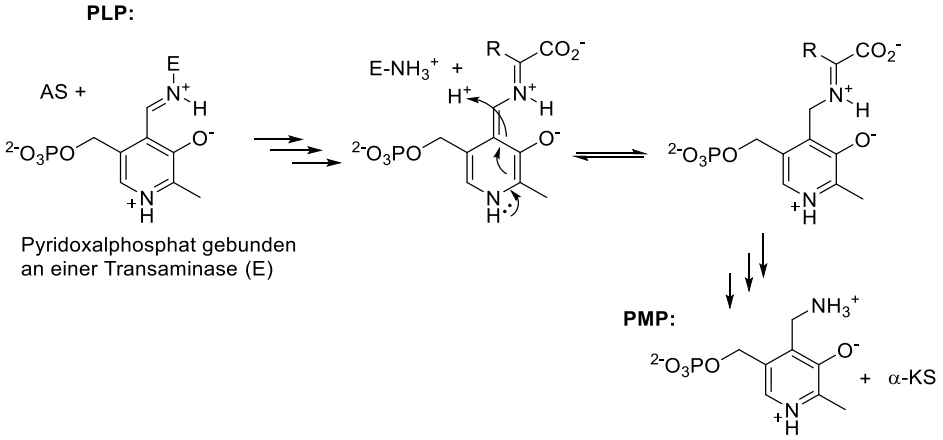
*b) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** bis **D** an.*



*c) Benennen Sie die Aminosäuren **C** und **L** nach der IUPAC-Nomenklatur.*

C	**L**
2-Aminopentandisäure	2,6-Diaminohexansäure

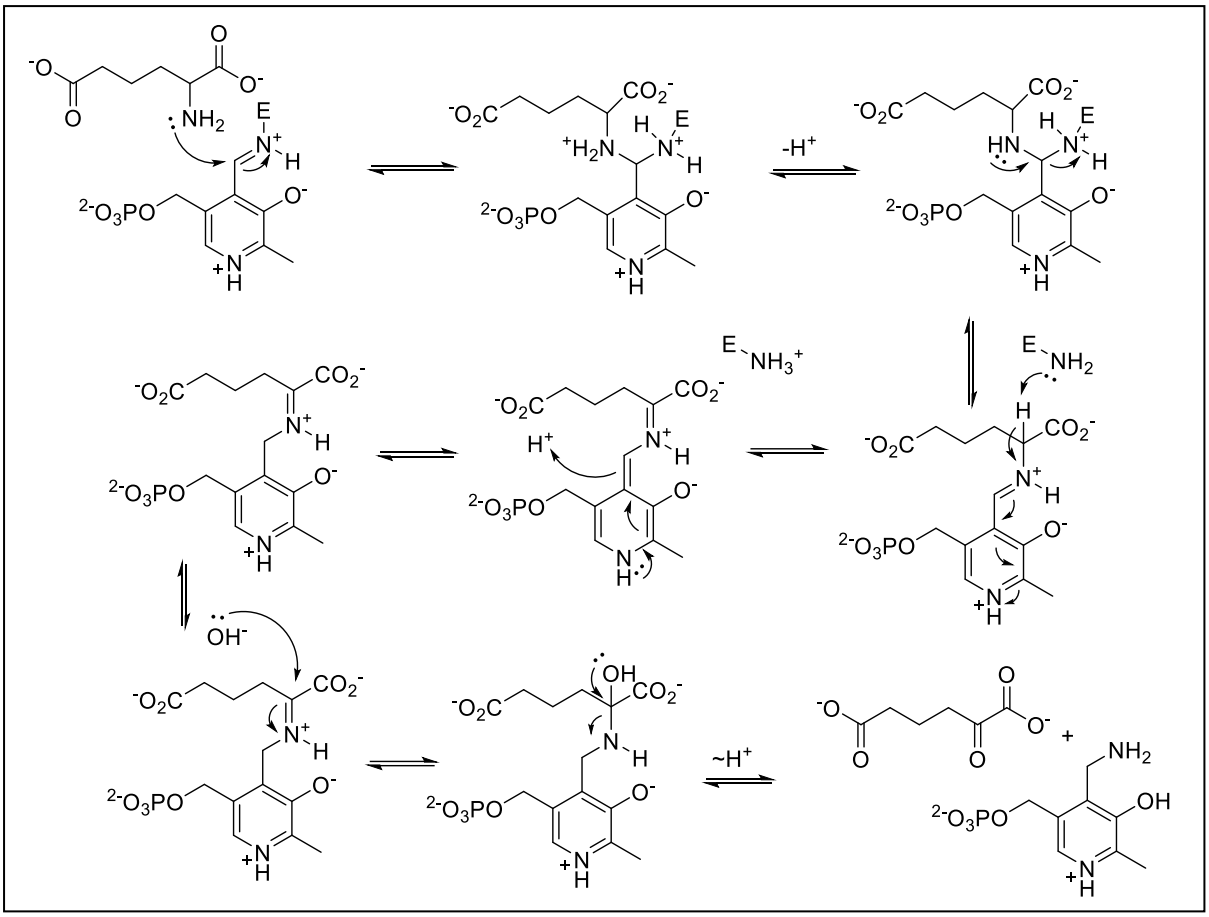
Die Transaminierung erfolgt in Anwesenheit des Coenzyms Pyridoxalphosphat (**PLP**), das als Schiffsche Base gebunden ist. Durch die Reaktion wird diese Bindung allerdings gebrochen und das Pyridoxalphosphat zu Pyridoxaminphosphat (**PMP**) umgesetzt. Ein Teil des Mechanismus für die Umsetzung ist nachfolgend gegeben. Ein zentraler Schritt ist die dargestellte Tautomerisierung. Nach dieser beginnt die zweite Hälfte des Mechanismus mit dem nukleophilen Angriff eines OH^-.



d) Definieren Sie den Begriff Cosubstrat.

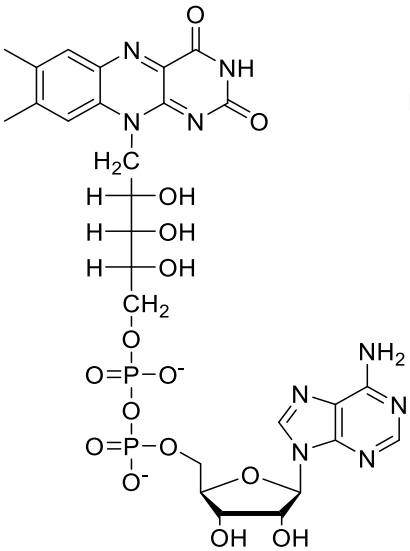
Cosubstrate sind niedermolekulare Moleküle, die nicht kovalent an das jeweilige Enzym gebunden werden und die in der Enzymreaktion verbraucht werden.

*e) Zeichnen Sie den Mechanismus der Umsetzung von **D** zu α-Ketodipat.*

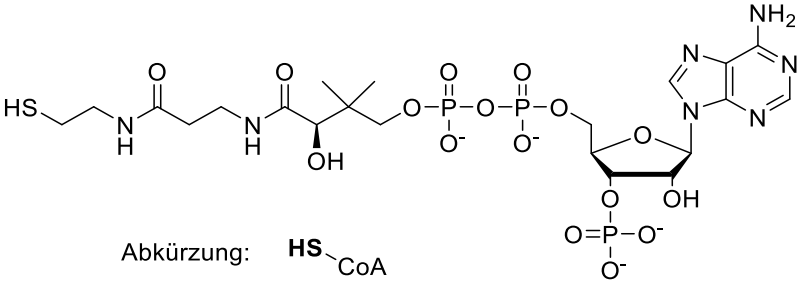


Das Stoffwechselprodukt α-Ketodipat zeigt die enge Verbindung der verschiedenen Stoffwechselwege: α-Ketodipat entsteht durch den Abbau einer AS, wird dann aber weiter durch den Fettstoffwechsel abgebaut. Hierfür wird das α-Ketodipat in die Mitochondrien transportiert und dort mithilfe der β-Oxidation abgebaut. Hierbei treten die Coenzyme FAD und Coenzym A, im Folgenden als HS-CoA abgekürzt, auf:

FAD:

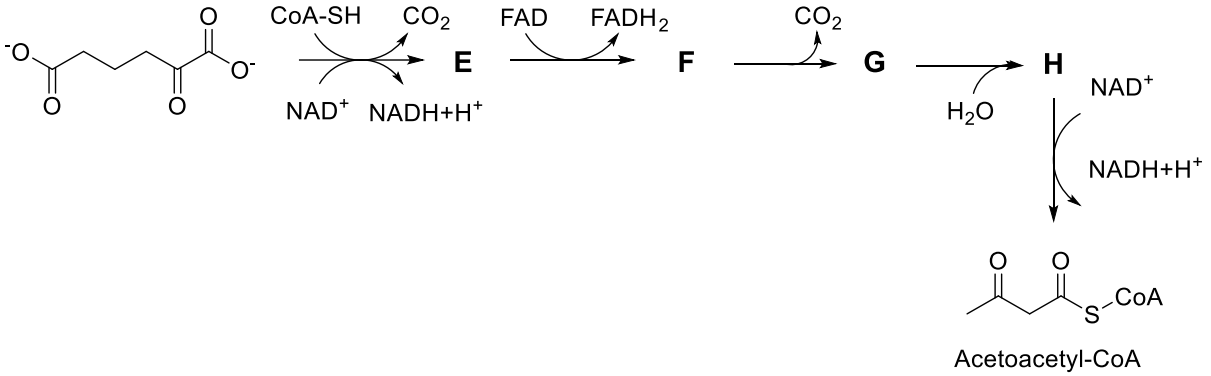


HS-CoA:

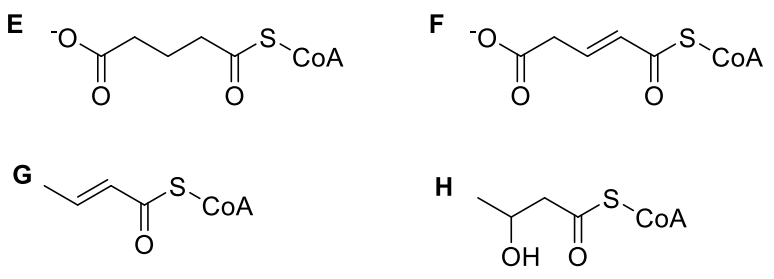


Abkürzung: **HS**~CoA

Der Abbau von α-Ketodipat verläuft über die α,β-ungesättigte Carbonylverbindung **F** nach folgendem Schema:



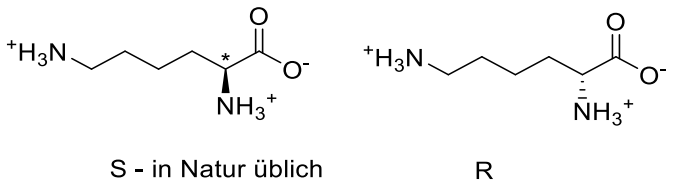
*f) Geben Sie die Strukturformeln der Zwischenprodukte **E** bis **H** an.*



Acetoacetyl-CoA zerfällt dann mit einem weiteren HS-CoA in zwei Moleküle Acetyl-CoA und ist damit für den Citratzyklus verfügbar.

In Aufgabenteil *b* ist die AS **L** ohne Spezifizierung, um welches Stereoisomer es sich handelt, dargestellt. In der Natur wird von allen AS allerdings nur jeweils ein Enantiomer vorgefunden.

*g) Zeichnen Sie die Enantiomere der AS **L** mit markiertem Stereozentrum in der Keilstrichdarstellung. Bestimmen Sie die Konfiguration (R/S).*



h) Geben Sie an, welche Konfiguration in der Natur üblich ist.

natürliche AS haben S-Konfiguration

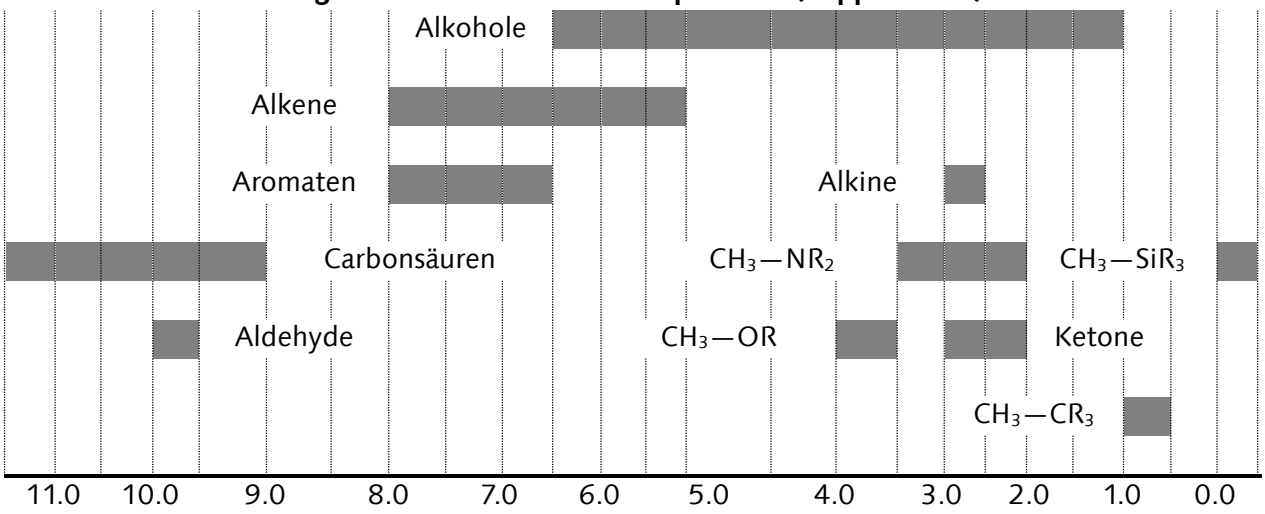
Aufgabe 3-18 Was das wohl ist? 21 Punkte

Bei Verbindung **X** handelt es sich um eine farblose Flüssigkeit der Summenformel $C_aH_bO_c$.
Hinweis: Die Fragen können nicht immer chronologisch beantwortet werden, da teils auch Lösungen späterer Teilaufgaben benötigt werden.

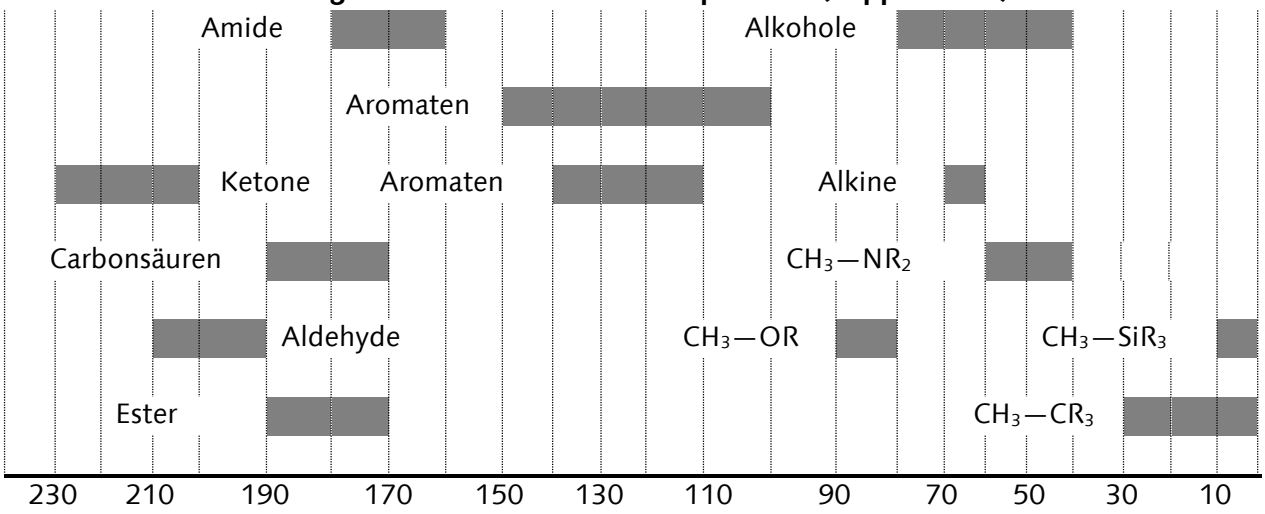
Wellenzahl [cm^{-1}]	**Banden-form**	**Schwingungstyp**	**Verbindungsklasse**
3600-3200	b	ν(OH)	Alkohole, Phenole
3550-3350	b	ν(NH)	Amine (Primäre Amine - 2Banden)
3200-2400	m, sb	ν(OH)	Carbonsäuren
3100-3000	m-w	ν(=C-H)	Aromaten, Olefine
3000-2800	s-m	ν(-C-H)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
2960, 2870	s-m	ν(-CH_3)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
2925, 2850	w	ν(-CH_2)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
2600-2550	w	ν(-S-H)	Thiole, Thiophenole
2300-2100	m-s	ν(-C≡X)	Acetylene (C≡C), Nitrile (C≡N)
2270-2000	s	ν(-X=C=Y)	Isocyanate, Isothiocyanate, Nitrile
1850-1600	s	ν(-C=O)	Carbonylverbindungen
1675-1630	m	ν(-C=C)	Olefine
1650-1620	s	δ(-NH_2)	primäre Säureamide (Amidbande)
1650-1550	m	δ(-N-H)	primäre und sekundäre Amine
1610-1590	m	ν(-C=C)	Ringschwingung der Aromaten
1560-1515	s	ν(-NO_2)	Nitroverbindungen
1500-1480	m	ν(-C=C)	Ringschwingung der Aromaten
1470-1400	s-m	δ(-C-H)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
1460-1420	m	ν(-C=C)	Ringschwingung der Aromaten
1420-1330	s	ν(-SO_2)	Sulfonylverbindungen
1390-1370	s	δ(-CH_3)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
1360-1030	m-s	δ(C-N)	Amide, Amine
1350-1240	s	ν(NO_2)	Nitroverbindungen
1300-1020	ss-s	ν(-C-O-C)	Ether, Ester, Anhydride, Acetale
1200-1145	m-s	ν(-SO_2)	Sulfonylverbindungen
1070-1030	s	ν(-S=O)	Sulfoxide
970-960	s	δ(=C-H)	Olefine
840-750	s	δ(=C-H)	Substituierte Benzole
800-500	m-w	ν(-C-Hal)	Halogenverbindungen
800-600	m-w	ν(-C-S)	Thiole, Thioether
Bandenform	ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, sb = sehr breit		

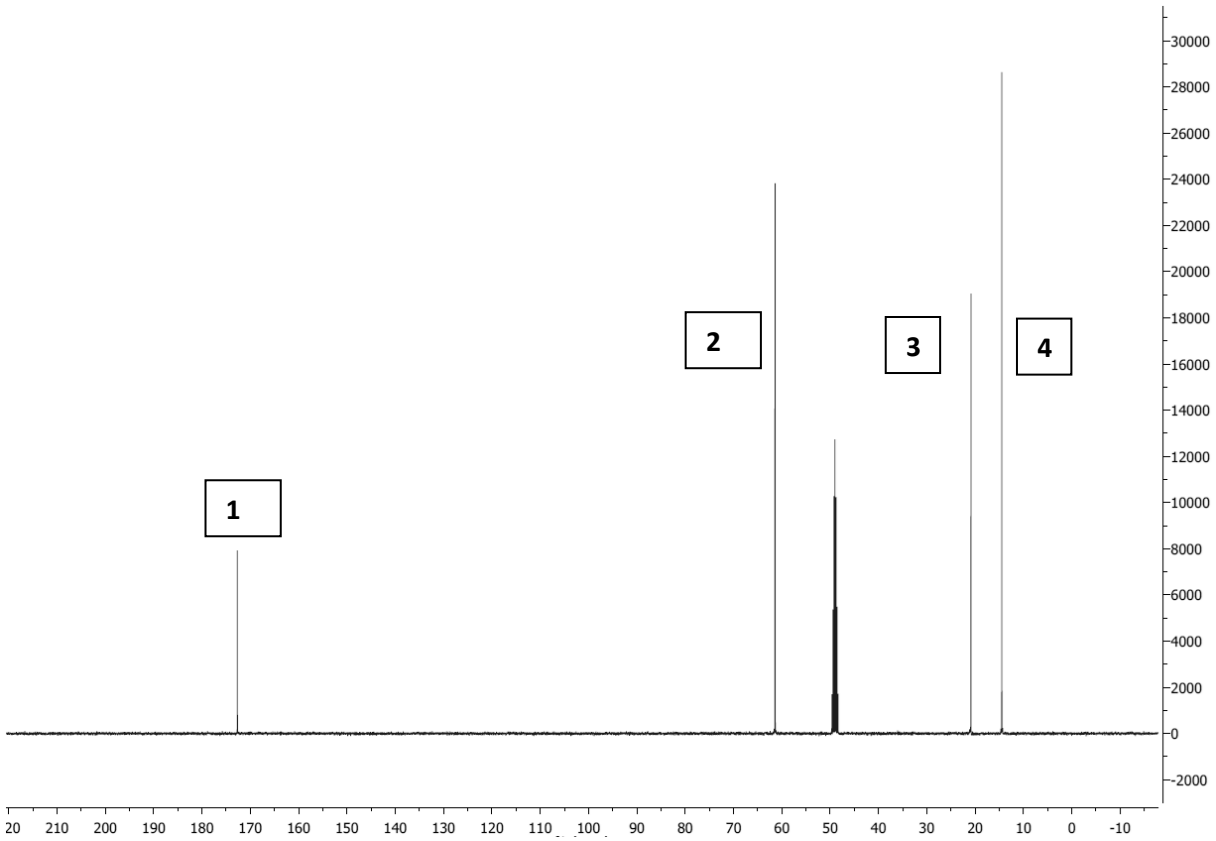
^{1}H NMR

Chemische Verschiebung von ^{1}H-Kernen im NMR Spektrum (in ppm /TMS)



Chemische Verschiebung von ^{13}C-Kernen im NMR-Spektrum (in ppm /TMS)





X wurde in D_3COD gelöst und ein ^{13}C-NMR sowie ein ^{1}H-NMR gemessen.

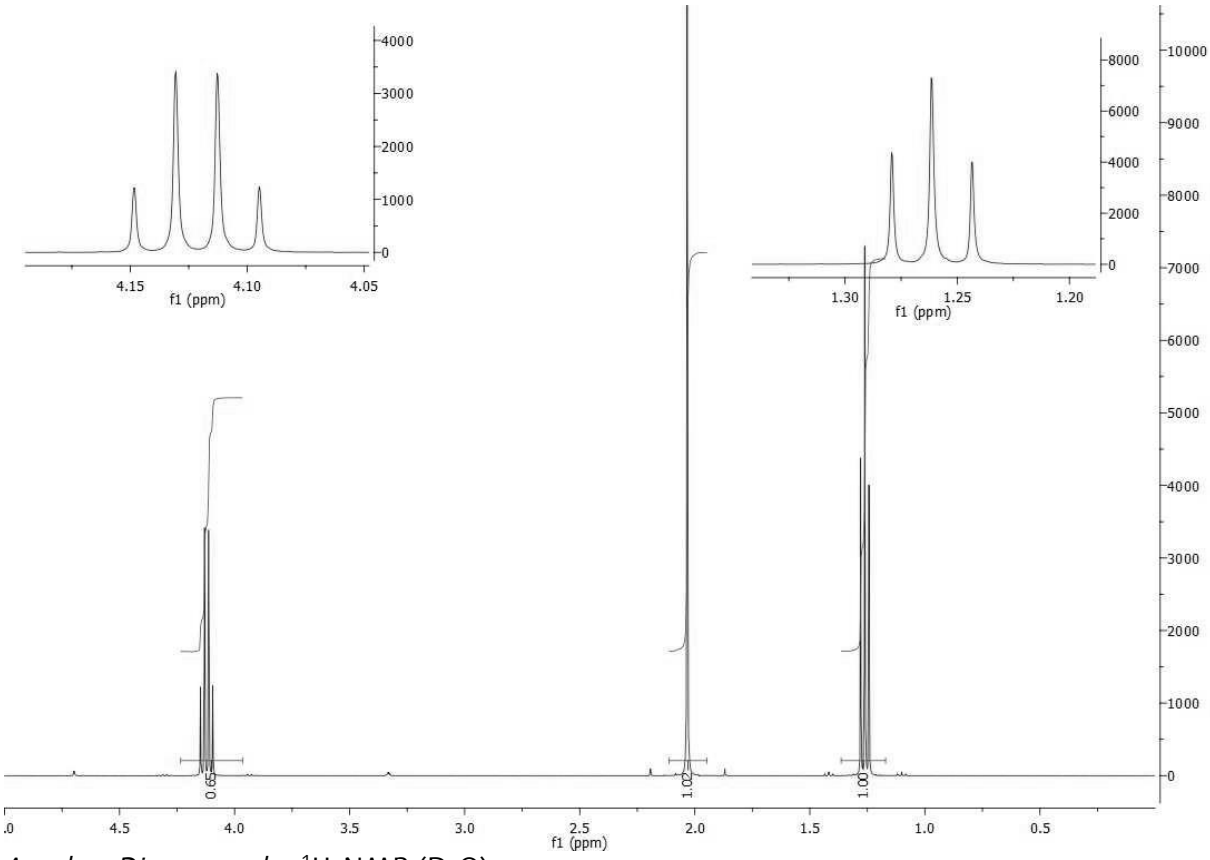
Aus dem Diagramm des ^{13}C-NMR:

a) *Geben Sie die Anzahl der chemisch nicht äquivalenten Kohlenstoff-Atome an.*

b) *Geben Sie an, welche Signale die Kohlenstoff-Atome von Methylgruppen repräsentieren.*

c) *Geben Sie an, welche Signale für Carboxy-Kohlenstoff-Atome stehen.*

d) *Geben Sie an, welche Signale für Kohlenstoff-Atome mit Sauerstoffbindungen stehen.*



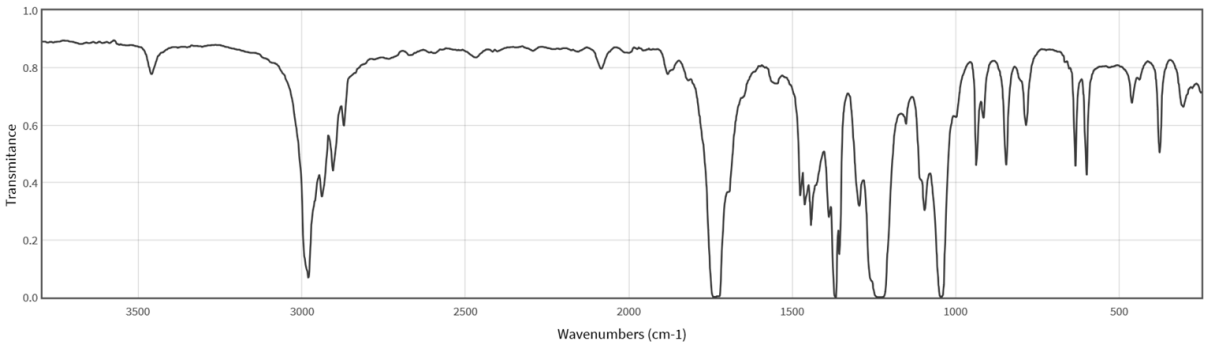
Aus dem Diagramm des ^{1}H-NMR (D_2O):

e) *Leiten Sie aus den vorhandenen Integralen die Zahl der insgesamt in Methylgruppen gebundenen Protonen ab.*

f) *Benennen Sie für jedes Signal die Multiplizität.*

g) *Geben Sie an, wie viele Protonen benachbart zu Signal* **Z** *sind.*

h) *Zeichnen Sie die Strukturformel und ordnen Sie die Signale im ^{1}H- und ^{13}C-NMR Spektrum den jeweiligen Atomen zu.*



i) *Ordnen Sie mit Hilfe der Tabelle den Banden bei 2960* cm^{-1}, *2925* cm^{-1}, *1738* cm^{-1}, *1380* cm^{-1} *und 1040* cm^{-1} *jeweils die Schwingungstypen und Strukturmerkmale zu.*

Aus der Elementaranalyse wird eine Zusammensetzung von C: 53,44 %, H: 9,19 % und N: 0,00% erhalten. Leider enthält die Flüssigkeit eine unbekannte Menge Wasser, weshalb sich die Summenformel nicht direkt aus der Elementaranalyse berechnen lässt. Sollten Sie die Strukturformel der Flüssigkeit nicht herausgefunden haben, nehmen Sie an, es handelt sich um 3-Hydroxytetrahydrofuran.

j) *Ermitteln Sie die Summenformel der farblosen Flüssigkeit.*

k) *Ermitteln Sie die Reinheit der farblosen Flüssigkeit.*

Aus der Summenformel lässt sich die Anzahl der Doppelbindungen und Ringe als Doppelbindungsäquivalente $DB\ddot{A}$ nach folgender Formel berechnen:

$$DB\ddot{A} = \frac{2C - H + N + 2}{2}$$

l) *Geben Sie die Doppelbindungsäquivalente an.*

Aufgabe 3-18 Was das wohl ist? 21 Punkte

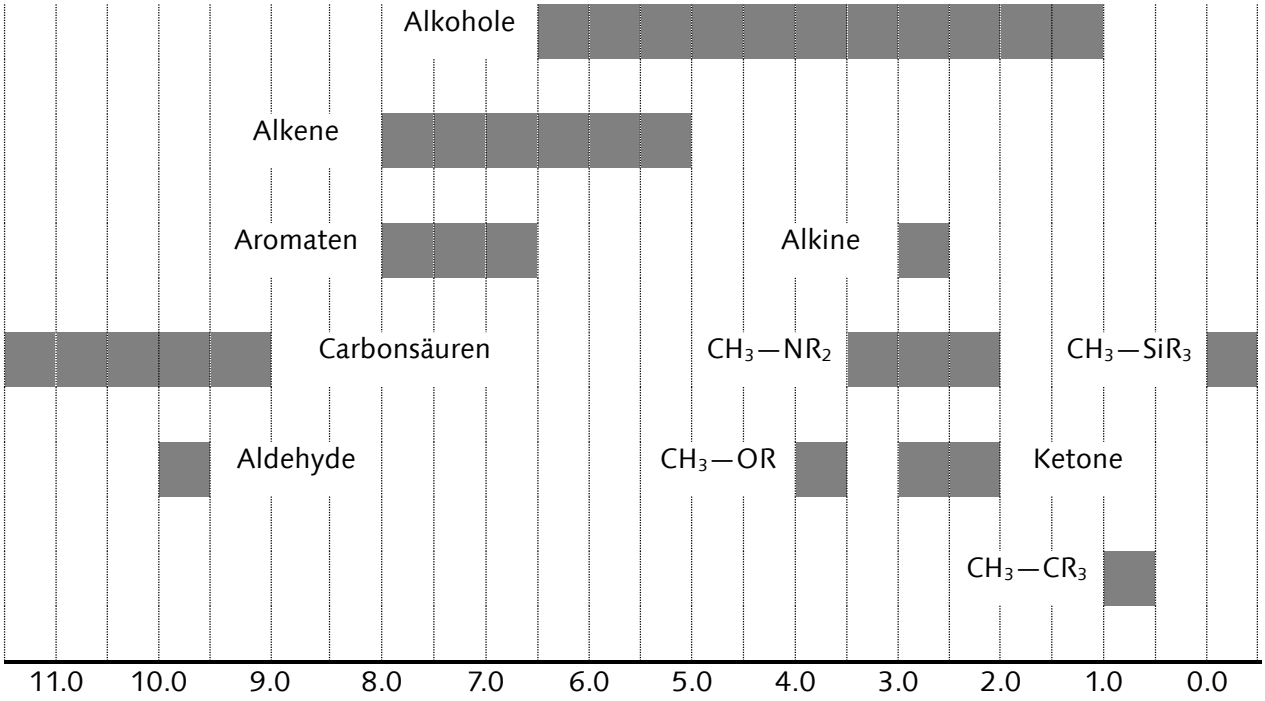
Bei Verbindung **X** handelt es sich um eine farblose Flüssigkeit der Summenformel $C_aH_bO_c$.

Hinweis: Die Fragen können nicht immer chronologisch beantwortet werden, da teils auch Lösungen späterer Teilaufgaben benötigt werden.

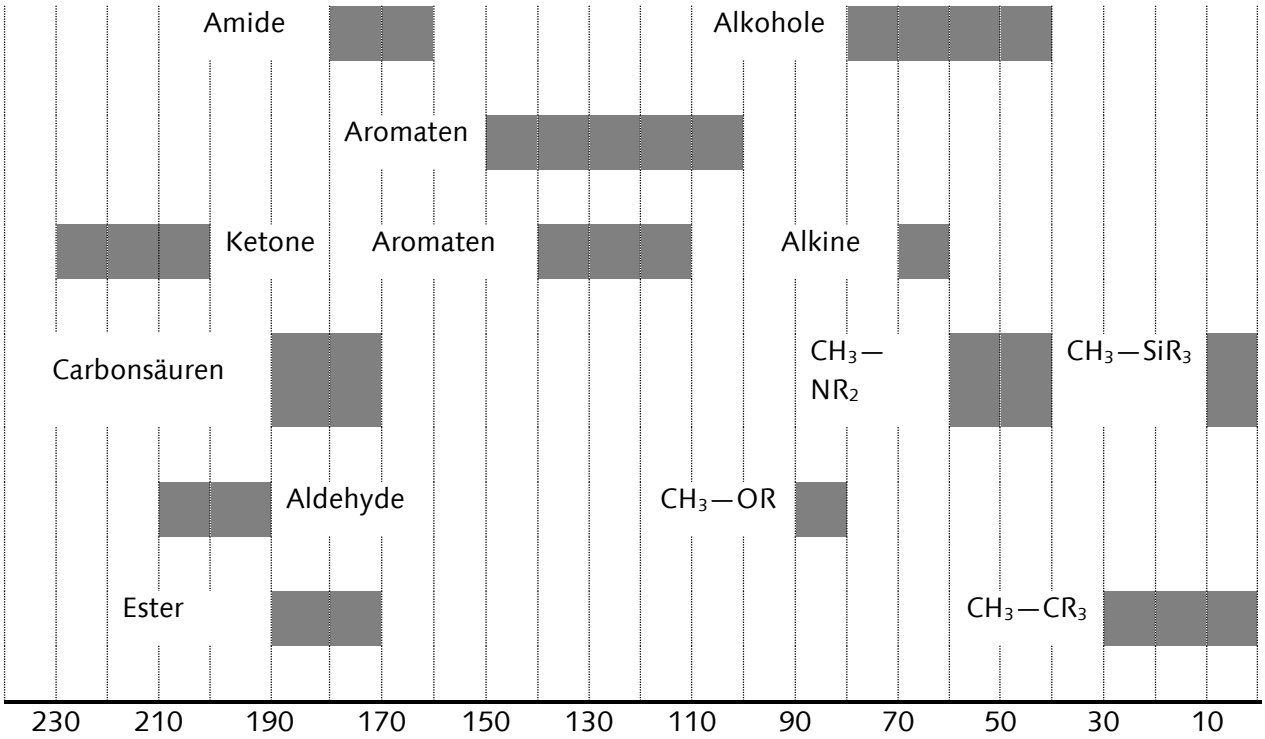
Wellenzahl [cm^{-1}]	**Banden-form**	**Schwingungstyp**	**Verbindungsklasse**
3600-3200	b	ν(OH)	Alkohole, Phenole
3550-3350	b	ν(NH)	Amine (Primäre Amine - 2Banden)
3200-2400	m, sb	ν(OH)	Carbonsäuren
3100-3000	m-w	ν(=C-H)	Aromaten, Olefine
3000-2800	s-m	ν(-C-H)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
2960, 2870	s-m	ν(-CH_3)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
2925, 2850	w	ν(-CH_2)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
2600-2550	w	ν(-S-H)	Thiole, Thiophenole
2300-2100	m-s	ν(-C≡X)	Acetylene (C≡C), Nitrile (C≡N)
2270-2000	s	ν(-X=C=Y)	Isocyanate, Isothiocyanate, Nitrile
1850-1600	s	ν(-C=O)	Carbonylverbindungen
1675-1630	m	ν(-C=C)	Olefine
1650-1620	s	δ(-NH_2)	primäre Säureamide (Amidbande)
1650-1550	m	δ(-N-H)	primäre und sekundäre Amine
1610-1590	m	ν(-C=C)	Ringschwingung der Aromaten
1560-1515	s	ν(-NO_2)	Nitroverbindungen
1500-1480	m	ν(-C=C)	Ringschwingung der Aromaten
1470-1400	s-m	δ(-C-H)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
1460-1420	m	ν(-C=C)	Ringschwingung der Aromaten
1420-1330	s	ν(-SO_2)	Sulfonylverbindungen
1390-1370	s	δ(-CH_3)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
1360-1030	m-s	δ(C-N)	Amide, Amine
1350-1240	s	ν(NO_2)	Nitroverbindungen
1300-1020	ss-s	ν(-C-O-C)	Ether, Ester, Anhydride, Acetale
1200-1145	m-s	ν(-SO_2)	Sulfonylverbindungen
1070-1030	s	ν(-S=O)	Sulfoxide
970-960	s	δ(=C-H)	Olefine
840-750	s	δ(=C-H)	Substituierte Benzole
800-500	m-w	ν(-C-Hal)	Halogenverbindungen
800-600	m-w	ν(-C-S)	Thiole, Thioether
Bandenform	ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, sb = sehr breit		

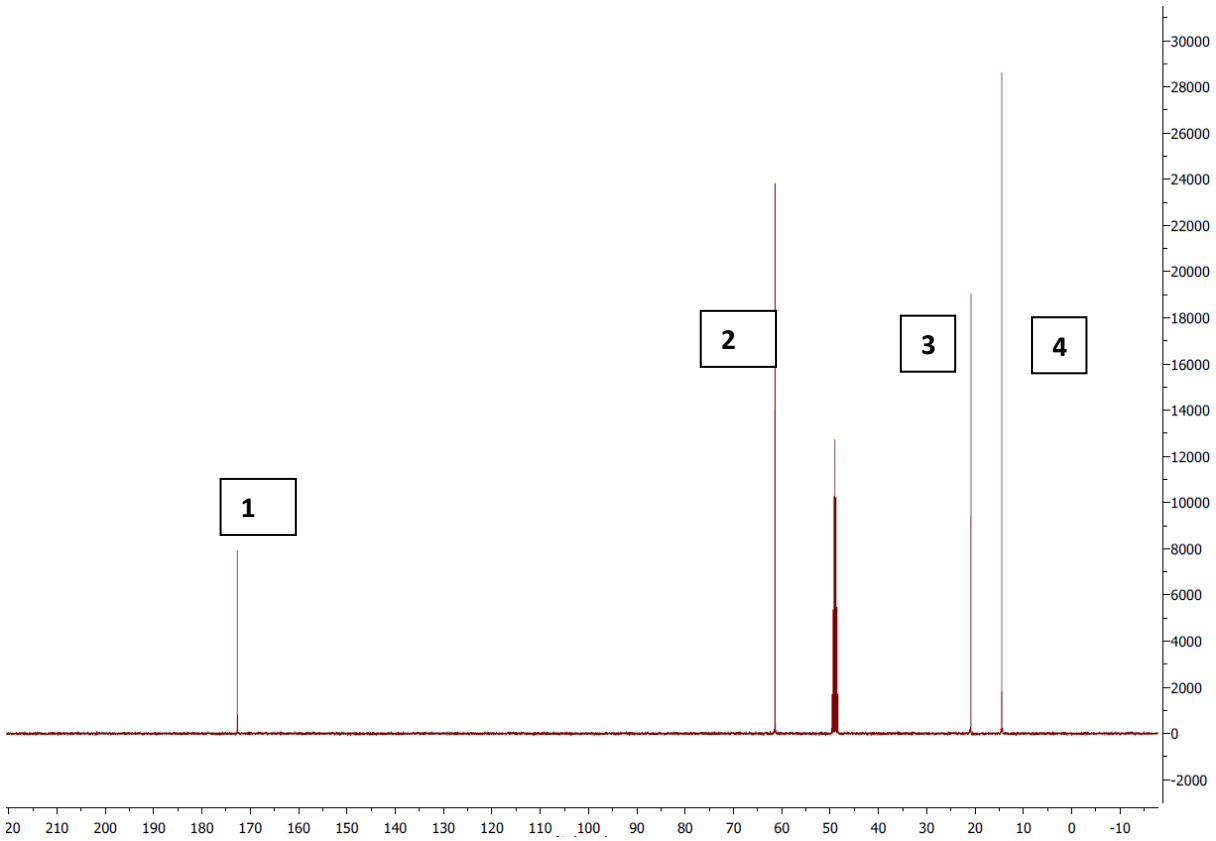
^{1}H NMR

Chemische Verschiebung von ^{1}H-Kernen im NMR Spektrum (in ppm /TMS)



Chemische Verschiebung von ^{13}C-Kernen im NMR-Spektrum (in ppm /TMS)





X wurde in D_3COD gelöst und ein ^{13}C-NMR sowie ein ^{1}H-NMR gemessen.

Aus dem Diagramm des ^{13}C-NMR:

a) *Geben Sie die Anzahl der chemisch nicht äquivalenten Kohlenstoff-Atome an.*

4

b) *Geben Sie an, welche Signale die Kohlenstoff-Atome von Methylgruppen repräsentieren.*

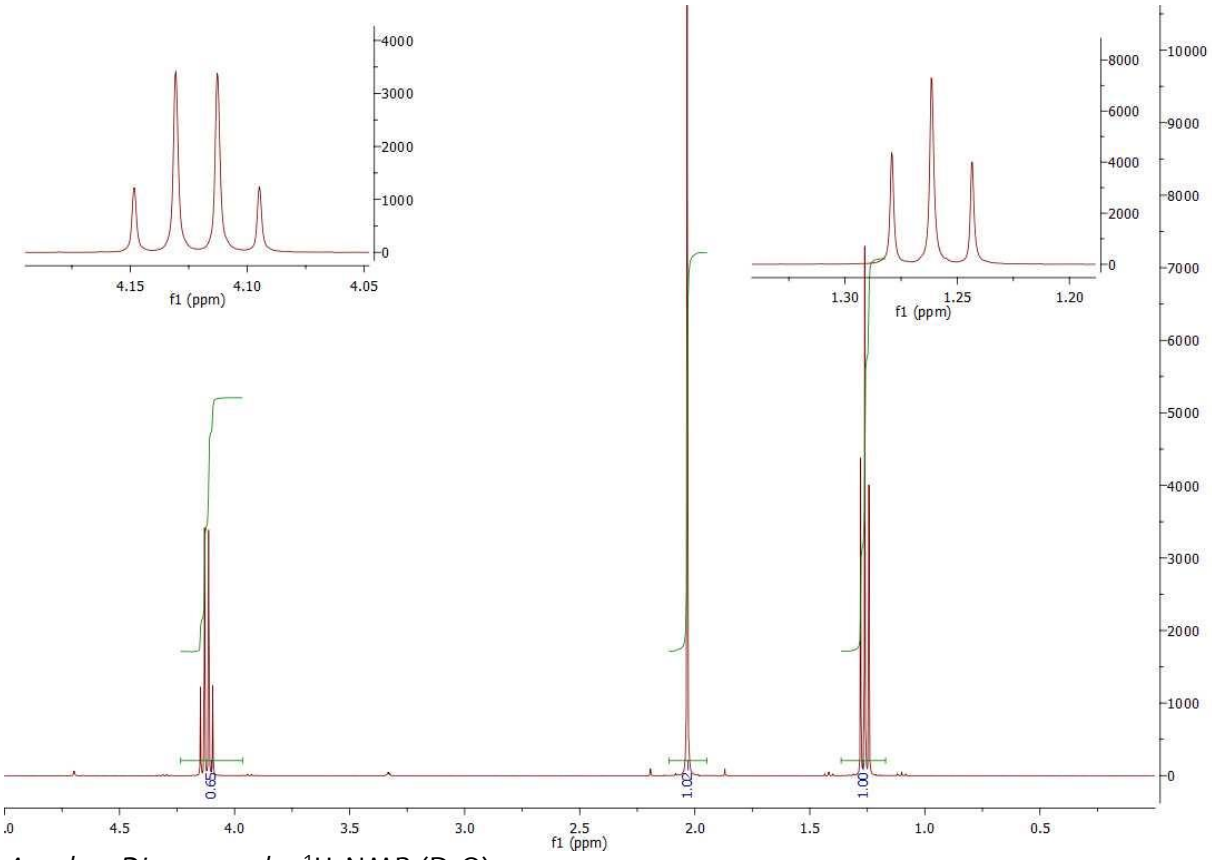
3 und 4

c) *Geben Sie an, welche Signale für Carboxy-Kohlenstoff-Atome stehen.*

1

d) *Geben Sie an, welche Signale für Kohlenstoff-Atome mit Sauerstoffbindungen stehen.*

1 und 2



Aus dem Diagramm des ^{1}H-NMR (D_2O):

e) *Leiten Sie aus den vorhandenen Integralen die Zahl der insgesamt in Methylgruppen gebundenen Protonen ab.*

Das Integralverhältnis beträgt 2:3:3. Da sowohl Y, als auch Z Methylgruppen sind, sind es insgesamt 6 Protonen.

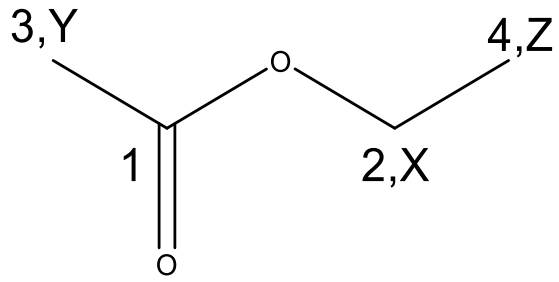
f) *Benennen Sie für jedes Signal die Multiplizität.*

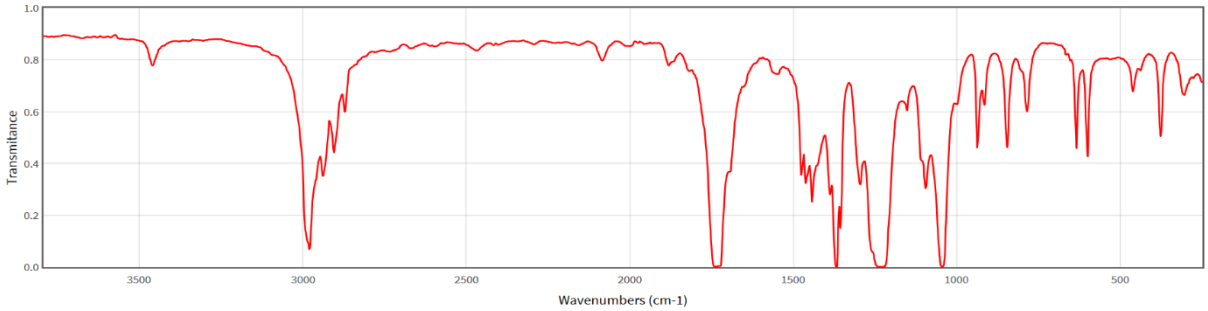
X: Quartett
Y: Singulett
Z: Triplett.

g) *Geben Sie an, wie viele Protonen benachbart zu Signal* **Z** *sind.*

Es sind 2 Protonen benachbart.

h) *Zeichnen Sie die Strukturformel und ordnen Sie die Signale im* ^{1}*H- und* ^{13}*C-NMR Spektrum den jeweiligen Atomen zu.*





i) *Ordnen Sie mit Hilfe der Tabelle den Banden bei 2960* cm^{-1}, *2925* cm^{-1}, *1738* cm^{-1}, *1380* cm^{-1} *und 1040* cm^{-1} *jeweils die Schwingungstypen und Strukturmerkmale zu.*

2960 cm^{-1}	ν(-CH3)	ges. Kohlenwasserstoff
2925 cm^{-1}	ν (-CH2)	ges. Kohlenwasserstoff
1738 cm^{-1}	ν (-C=O)	Carbonylverbindung
1380 cm^{-1}	δ(-CH3)	ges. Kohlenwasserstoff
1040 cm^{-1}	ν (-C-O-C)	Ester

Aus der Elementaranalyse wird eine Zusammensetzung von C: 53,44 %, H: 9,19 % und N: 0,00% erhalten. Leider enthält die Flüssigkeit eine unbekannte Menge Wasser, weshalb sich die Summenformel nicht direkt aus der Elementaranalyse berechnen lässt. Sollten Sie die Strukturformel der Flüssigkeit nicht herausgefunden haben, nehmen Sie an, es handelt sich um 3-Hydroxytetrahydrofuran.

j) *Ermitteln Sie die Summenformel der farblosen Flüssigkeit.*

$C_4H_8O_2$

k) *Ermitteln Sie die Reinheit der farblosen Flüssigkeit.*

Für Ethylacetat ergibt sich eine molare Masse von

$$M_{\mathrm{EtOAc}} = n_{\mathrm{C}}M_{\mathrm{C}} + n_{\mathrm{H}}M_{\mathrm{H}} + n_{\mathrm{O}}M_{\mathrm{O}} = 88{,}105\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$$

$$M_{\mathrm{H_2O}} = n_{\mathrm{H}}M_{\mathrm{H}} + n_{\mathrm{O}}M_{\mathrm{O}} = 18{,}015\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$$

Der zu erwartende Kohlenstoffanteil liegt bei

$$\frac{m_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{EtOAc}}} = \frac{n_{\mathrm{C}} \cdot M_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{EtOAc}}} = 54{,}53\ \%$$

Aus dem gemessenen Kohlenstoffanteil von 53,44 % lässt sich unmittelbar die Reinheit berechnen als

$$\frac{53{,}44\ \%}{54{,}53\ \%} = 98\%$$

Aus der Summenformel lässt sich die Anzahl der Doppelbindungen und Ringe als Doppelbindungsäquivalente $DB\ddot{A}$ nach folgender Formel berechnen:

$$DB\ddot{A} = \frac{2C - H + N + 2}{2}$$

l) *Geben Sie die Doppelbindungsäquivalente an.*

$$DB\ddot{A} = \frac{2 \cdot 4 - 8 + 0 + 2}{2} = 1$$

4. Runde 2020 Theoretische Klausur

Beginnen Sie erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

Zeit	5 Stunden;
Teilnehmernummer	schreiben Sie diese auf **jeden** Antwortbogen;
Berechnungen	schreiben Sie sie auf, ohne Rechnungen gibt es keine Punkte;
Atommassen	benutzen Sie nur das gegebene Periodensystem;
Konstanten	benutzen Sie nur die Werte aus der Formelsammlung;
Ergebnisse	jede Aufgabe auf eigenen Seiten. Teilaufgaben der gleichen Aufgabe dürfen auf einer Seite aufgeschrieben werden. Trennen Sie Teilaufgaben durch Querstriche; Am Ende der Klausur hochladen unter https://cloud.fcho.de/s/Ezw7qm7R36RQbwR
Schmierpapier	benutzen Sie freie Seiten und laden Sie diese nicht hoch;

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!

Aufgabe 4-01 Harter Brocken – (un)bekanntes Mineral? 38 Punkte

Erstmals beschrieben wurde das vorliegende Mineral im Jahr 1725 von Johann Friedrich Henckel, einem deutschen Arzt, Chemiker und Mineralogen. Sein Name leitet sich aus dessen goldener bis messingähnlicher Farbe ab. Fundstätten sind fast auf der ganzen Erde und sogar auf dem Mond bekannt. Aufgrund der Verbreitung wird es weltweit in großen Mengen zur Metallgewinnung verhüttet.

Chemisch gesehen handelt es sich bei diesem Mineral um eine ternäre Verbindung, d. h. sie besteht aus drei Elementen. Zur Ermittlung der Summenformel des Minerals wurden 0,740 g einer Probe in Sauerstoff oxidiert. Dabei wurde die Entstehung eines stechend riechenden Gases **A** beobachtet, welches in einer Spritze (Leermasse: 30,275 g) aufgefangen wurde. Das Gas **A** nahm bei Raumtemperatur (22 °C) und einem Umgebungsdruck von 1,031 bar ein Volumen von 191,9 mL ein. Die Masse der mit Gas gefüllte Spritze betrug 30,792 g.

a) *Bestimmen Sie aus den Angaben und unter der Annahme von idealem Verhalten, um welchen Stoff es sich bei **A** handelt. Begründen Sie durch einen Rechenweg.*

Neben dem Gas entstanden bei der Oxidation zwei weitere Produkte **B** und **C**, die als binäre Metalloxide identifiziert wurden. Daher wurden diese in 10 mL verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und mit Wasser auf ein Volumen von 100 mL verdünnt. Die Lösung wurde auf oxidierende und reduzierende Eigenschaften untersucht. Dazu wurden einige Tropfen mit einer Pasteurpipette entnommen und auf zwei Reagenzgläser aufgeteilt. Zum Ersten wurde ein Tropfen Kaliumpermanganat-Lösung gegeben, woraufhin sich die Lösung allerdings nicht entfärbte. Auch nach dem Erwärmen blieb die Farbe bestehen. Ins zweite Reagenzglas wurde eine Spatelspitze Kaliumiodid gegeben und sofort eine Braunfärbung der Lösung und das Ausfallen eines weißen Niederschlages **D** beobachtet.

Der Niederschlag wurde umkristallisiert und kristallographisch untersucht. Eine Röntgenstrukturanalyse ergab eine Zinkblende-Struktur. Diese Anordnung geht von einer kubisch flächenzentrierten Elementarzelle aus, die von den Anionen gebildet wird. Jede zweite Tetraederlücke wird von den Kationen besetzt. Die Kantenlänge der Elementarzelle wurde zu a = 6,083 Å bestimmt, die Dichte des Materials zu ρ=5,62 g cm^{-3}.

b) *Zeichnen Sie die Elementarzelle von **D**. Wie viele Formeleinheiten finden sich pro Elementarzelle? Wie sind die Anionen koordiniert?*

Basierend auf den Reaktionen der untersuchten Lösung wurden dreimal 20,00 mL der Lösung entnommen und 1,5 g Kaliumiodid hinzugegeben. Der Niederschlag wurde für jede Probe abfiltriert und getrocknet. Das Filtrat wurde nun mit Natriumthiosulfat-Lösung (c = 0,100 mol/L) bis zur völligen Entfärbung titriert. Zur besseren Erkennung wurden kurz vor dem Äquivalenzpunkt drei Tropfen Stärkelösung zugegeben.
Die Masse der getrockneten Niederschläge und der jeweilige Verbrauch an Lösung sind in der folgenden Tabelle gegeben.

Titration	1	2	3
M (Niederschlag) in mg	153,6	153,5	153,6
V (Thiosulfat-Lösung) in mL	16,10	16,15	16,15

c) *Geben Sie die Reaktionsgleichung, die der Titration zugrunde liegt, an. Benutzen Sie dabei für jede Verbindung die LEWIS-Formel und geben Sie die Oxidationszahlen der einzelnen Atome an.*

d) *Identifizieren Sie mit den gegebenen Informationen unter Angabe des Rechenweges das Kation in der Elementarzelle. Geben Sie die Formel des Niederschlages **D** an.*

e) *Geben Sie für die Bildung des Niederschlages die Reaktionsgleichung an. Geben Sie für alle relevanten Spezies die Oxidationszahlen an.*

Ein Vergleich der Titrationsergebnisse mit den Niederschlagsmassen zeigte, dass auch das andere Ion eine Redoxreaktion eingegangen sein muss. Es liegt danach weiter als Metallkation in Lösung vor.

f) *Identifizieren Sie das verbleibende unbekannte Element im Mineral. Begründen Sie durch Angabe des Rechenweges.*

g) *Bestimmen Sie die Summenformel des Minerals.*

Neben der oben beschriebenen anorganisch-quantitativen Analyse gibt es viele weitere Methoden zur Bestimmung der Eigenschaften von Mineralen. Viele basieren auf den verschiedenen Elektronenkonfigurationen der Ionen im Mineral. Ein sehr interessantes Beispiel sind die Spinellverbindungen, d. h. Verbindungen vom Typ MN_2O_4, wobei M und N Metalle sind. In diesen Verbindungen besetzen die Kationen in einer kubisch flächenzentrierten Elementarzelle sowohl einen Teil der Tetraederlücken als auch der Oktaederlücken. Das Hausmanniterz Mn_3O_4 stellt insofern einen Spezialfall dar, dass hier M und N identisch sind.

h) *Geben Sie zwei mögliche Fälle für die Oxidationsstufen der einzelnen Manganspezies im Kristall an.*

Weiterhin gibt es zwei Typen von Spinellen. Im Normalfall besetzt M ein Achtel aller Tetraederlücken und N die Hälfte aller Oktaederlücken. Im inversen Fall besetzt N ein Viertel aller Oktaederlücken und ein Achtel der Tetraederlücken, wobei M ein Viertel aller Oktaederlücken besetzt.

i) *Geben Sie für alle möglichen Oxidationsstufen von Mangan aus h) die Aufspaltung im oktaedrischen und tetraedrischen Kristallfeld an. Die Kristallfeldaufspaltung im Oktaederfeld wird mit Δ_O bezeichnet, die im Tetraederfeld mit Δ_T. Berechnen Sie für alle Fälle die Kristallfeldstabilisierungsenergie (KFSE) in Einheiten von Δ_O. Hinweis: $\Delta_T = \frac{4}{9}\Delta_O$. Gehen Sie immer vom High-Spin-Fall aus.*

j) *Benutzten Sie ihr Ergebnis aus i), um für jede mögliche Konfiguration des Mn_3O_4-Spinells die KFSE abzuschätzen. Welche der Konfigurationen ist/sind am stabilsten?*

Aufgabe 4-01 Ein harter Brocken – (un)bekanntes Mineral? 38 Punkte

a) Durch Differenzbildung kann die Masse des Gases und die Dichte bestimmt werden. Über die ideale Gasgleichung wird die Stoffmenge bestimmt. Aus beiden Ergebnissen kann die molare Masse ausgerechnet werden.

$$m = m_{\text{voll}} - m_{\text{leer}} = 0{,}517\ \text{g}$$

$$p\,V = n\,R\,T \Rightarrow n = \frac{p\,V}{R\,T} = 8{,}06\ \text{mmol}$$

$$M = \frac{m}{n} = 64{,}1\,\frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Bei dem Gas handelt es sich sehr wahrscheinlich um ein Oxid (XO_y). Abziehen von Vielfachen der molaren Masse von Sauerstoff liefert in Abhängigkeit von y:

$$M_{\text{X}} = M_{\text{XO}_y} - M_{\text{O}}$$

y	1	2	3
M_{X} in $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	48,1	32,1	16,1

Als einziges sinnvolles Ergebnis wird $M_X = 32\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ für die molare Masse des Elements erhalten. Es handelt sich beim Gas **A** daher um SO_2.

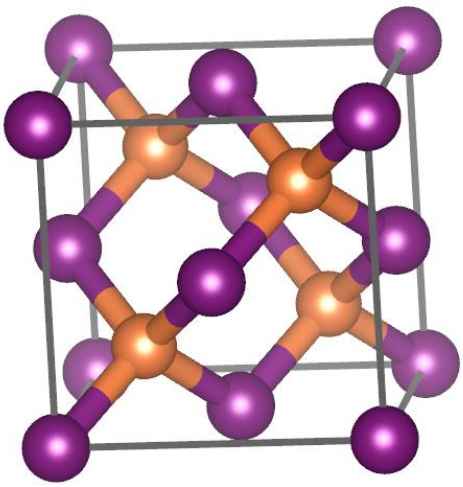
b) Kationen: 8 Tetraederlücken pro Elementarzelle → Hälfte besetzt → $N = 4$

Anionen: 8 auf den Ecken, 6 auf den Flächenmitten

→ $N = \frac{1}{2} \cdot 6 + \frac{1}{8} \cdot 8 = 4$→ 4 Formeleinheiten pro Einheitszelle

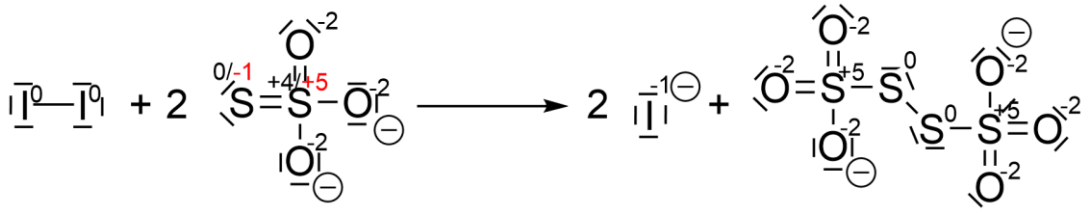
Jedes Anion ist von 4 Kationen umgeben. → tetraedrisch koordiniert

Elementarzelle: (Cu^+: orange, I^-: lila)



Erstellt mit VESTA (K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," J. Appl. Crystallogr., 44,1272-1276(2011).)

c)



d) kubische Einheitszelle mit Seitenlänge $a \Rightarrow V = a^3$

Masse pro Einheitszelle: $m = 4 \cdot (m_{\text{Kation}} + m_{\text{Anion}})$

Dichte: $\rho = \frac{m}{V} = \frac{4 \cdot (m_{\text{Kation}} + m_{\text{Anion}})}{a^3}$

molare Masse: $M = M_{\text{Kation}} + M_{\text{Anion}} = N_a(m_{\text{Kation}} + m_{\text{Anion}}) = \frac{N_a \rho a^3}{4} = 190{,}5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

Die Anionen im Kristall werden entweder von einem weiteren Element aus dem Mineral dargestellt oder vom zugebenen Iodid gebildet. Da es neben Schwefel maximal ein weiteres Anion im Kristall geben kann und dieses nur von einem Element gebildet wird, ist die Anzahl der möglichen Anionen sehr begrenzt (Halogenide, Oxid-Anion). Viele weitere mögliche Anionen (z. B. Carbonat) würden beim Aufkochen zerstört. Die möglichen Anion wurden eingesetzt und entsprechende Kationenmassen ausgerechnet.

Anion	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	O^{2-}
$M_{Anion}/\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	19,0	35,5	79,9	126,9	16,0
$M_{Kation}/\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	171,5	154,5	110,6	63,6(Cu)	174,5

Außer für Iod finden sich keine sinnvollen Kationenmassen. Deshalb ergibt sich für den Niederschlag **D** CuI.

e) +2 −1 +1 0

$2\ Cu^{2+} + 4\ I^- \rightarrow 2\ CuI \downarrow + I_2$

f) Für die Berechnung der molaren Masse des unbekannten Elementes **X** werden die Stoffmenge und die Masse im Mineral benötigt. Die Masse ergibt sich durch Differenzbildung aus der ursprünglichen Masse und den anderen Massen. Die Masse an Kupfer kann über die Niederschlagsmassen ausgerechnet werden, die Schwefelmasse über das Ergebnis aus a). V_L bezeichnet das Volumen der Lösung, V_P bezeichnet das Volumen einer entnommenen Probe.

$$n_S = 8{,}06\ \text{mmol} \Rightarrow m_S = n_S \cdot M_S = 0{,}2586\ \text{g}$$
$$\overline{m}_{CuI} = 153{,}57\ \text{mg}$$
$$m_{Cu} = \overline{m}_{CuI} \cdot \frac{V_L}{V_P} \frac{M_{Cu}}{M_{CuI}} = 0{,}2562\ \text{g}$$
$$m_X = m_{Probe} - m_S - m_{Cu} = 0{,}740\ \text{g} - 0{,}2586\ \text{g} - 0{,}2562\ \text{g} = 0{,}2252\ \text{g}$$

Weiterhin kann ausgerechnet werden, wie viele Elektronen *z* das Metallkation **X** aufgenommen hat:

$$\overline{V}_{S_2O_3^{2-}} = 16{,}13\ \text{mL}$$

$$n_{I_2} = \frac{1}{2} \cdot n_{S_2O_3^{2-}} = \frac{1}{2} c_{S_2O_3^{2-}} \cdot \overline{V}_{S_2O_3^{2-}} = 0{,}807\ \text{mmol}$$

$$n_{\mathrm{I_2,gesamt}} = \frac{V_L}{V_P} \cdot n_{I_2} = 4{,}03\ \mathrm{mmol}$$

Pro gebildetem Mol I_2 wurden 2 Mol Kupfer oder 2/z Mol unbekanntes Metallkation **X** reduziert:

$$n_{\mathrm{Cu}} = \frac{m_{\mathrm{Cu}}}{M_{\mathrm{Cu}}} = 4{,}03\ \mathrm{mmol}$$

$$n_{\mathrm{I_2,gesamt}} = 0{,}5 \cdot n_{Cu} + \frac{z}{2} \cdot n_X$$

$$n_X = \frac{1}{z}(2 \cdot n_{\mathrm{I_2,gesamt}} - n_{Cu}) = \frac{4{,}03\ \mathrm{mmol}}{z}$$

$$M_X = \frac{m_X}{n_X} = z \cdot 55{,}86\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$$

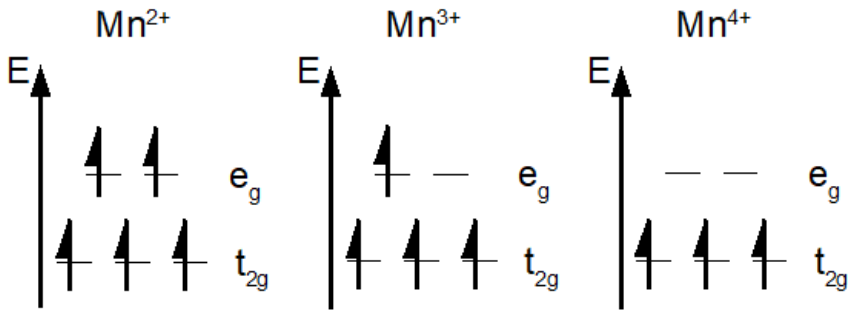
Für z = 1 ergibt sich die molare Masse von Eisen, dies würde auch zum Redoxpaar Fe^{2+}/Fe^{3+} passen. Für z = 2 ergibt sich eine molare Masse, die ungefähr der von Cadmium entspricht, Cadmium weist allerdings keine solchen Redoxreaktionen auf. Für z = 3 ergibt sich eine molare Masse ähnlich der von Erbium, allerdings fehlt auch hier ein solches Redoxpaar. Bei **X** handelt es sich somit um Eisen.

Alternativ: Wenn die Stoffmengen n_S und n_{Cu} ausgerechnet sind, kann unter Kenntnis von $m_{Gelbkies}$ auch die Masse des dritten Elements ausgerechnet werden. Über Annahme einer Summeformel der Form $X_a(CuS_2)$ können verschiedene Werte eingesetzt werden und als einziges sinnvolles Ergebnis wird dann Kupfer erhalten.

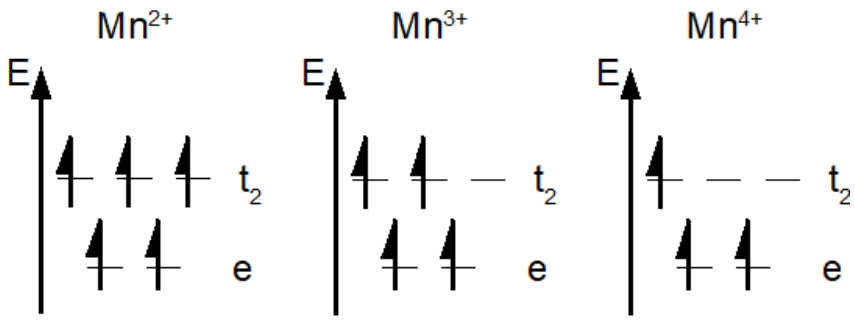
g) n(Cu) : n(Fe) : n(S) = 4,03 mmol : 4,03 mmol : 8,06 mmol = 1:1:2 Damit handelt es sich um das Mineral $CuFeS_2$.

h) M = Mn^{2+} und N = Mn^{3+} oder M = Mn^{4+} und N = Mn^{2+}

i) oktaedrischer Fall:



tetraedrischer Fall:



Die KFSE berechnen sich, indem der Energiegewinn/Verlust im tetraedrischen bzw. oktaedrischen Kristallfeld relativ zu einem gleichstarken sphärischen Feld für jedes einzelne Elektron berechnet wird. Der Gewinn/Verlust wird in Abhängigkeit von der KF-Aufspaltung berechnet. Beispiel: Mn^{2+}, oktaedrisch

$$KFSE = 3 \cdot \frac{2}{5}\Delta_O - 2 \cdot \frac{3}{5}\Delta_O = 0$$

Koordination	Mn^{2+}	Mn^{3+}	Mn^{4+}
oktaedrisch	0	$\frac{3}{5}\Delta_O$	$\frac{6}{5}\Delta_O$
tetraedrisch	0	$\frac{2}{5}\Delta_T = \frac{8}{45}\Delta_O$	$\frac{4}{5}\Delta_T = \frac{16}{45}\Delta_O$

j) Nun kann für jeden möglichen Fall die KFSE pro Formeleinheit berechnet werden

M = Mn^{2+} und N = Mn^{3+}: normal: 1 Mn^{2+} in den Tetraederlücken, 2 Mn^{3+} in den Oktaederlücken

$$KFSE = 1 \cdot 0 + 2 \cdot \frac{3}{5}\Delta_O = \frac{6}{5}\Delta_O$$

invers: 1 Mn^{2+} in den Oktaederlücken, 1 Mn^{3+} in den Tetraederlücken, 1 Mn^{3+} in den Oktaederlücken

$$KFSE = 1 \cdot 0 + 1 \cdot \frac{8}{45}\Delta_O + 1 \cdot \frac{3}{5}\Delta_O = \frac{35}{45}\Delta_O = \frac{7}{9}\Delta_O$$

M = Mn^{4+} und N = Mn^{2+}:

normal: 1 Mn^{4+} in den Tetraederlücken, 2 Mn^{2+} in den Oktaederlücken

$$KFSE = 1 \cdot \frac{16}{45}\Delta_O + 2 \cdot 0 = \frac{16}{45}\Delta_O$$

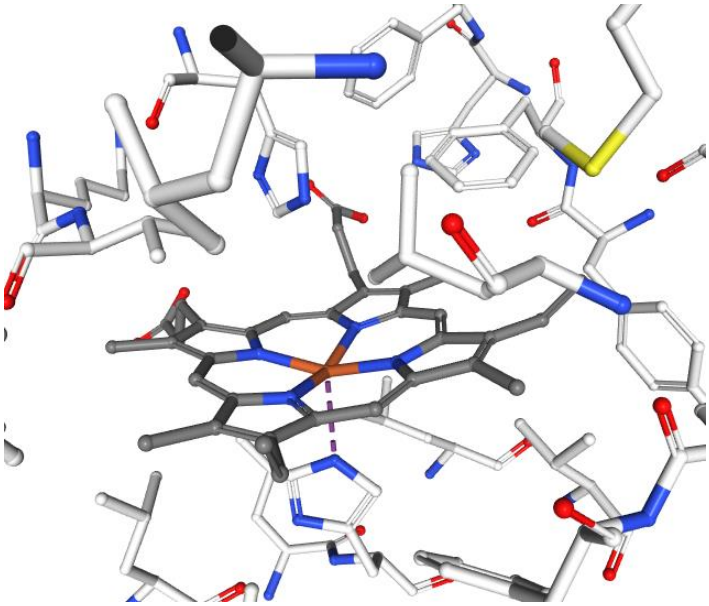
invers: 1 Mn^{4+} in den Oktaederlücken, 1 Mn^{2+} in den Tetraederlücken, 1 Mn^{2+} in den Oktaederlücken

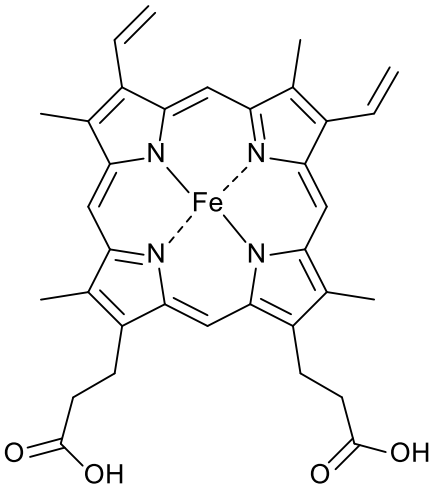
$$KFSE = 1 \cdot \frac{6}{5}\Delta_O + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 = \frac{6}{5}\Delta_O$$

Normales $Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4$ und inverses $Mn^{4+}Mn_2^{2+}O_4$ haben die höchste KFSE und sind damit am stabilsten.

Aufgabe 4-02 Einmal tief durchatmen! 39 Punkte

Hämoglobin (Hb) ist das wichtigste Protein im Sauerstofftransport von Säugetieren. Das Protein ist ein Tetramer aus vier Untereinheiten, die jeweils eine koordinativ gebundene *Hämgruppe* enthalten (Abb. links), die für die Proteinaktivität verantwortlich ist. Ein Eisen(II)- Ion ist darin von einer Aminosäure und von einem Porphyrinring (Abb. rechts) koordiniert.





(PDB 2HBS)

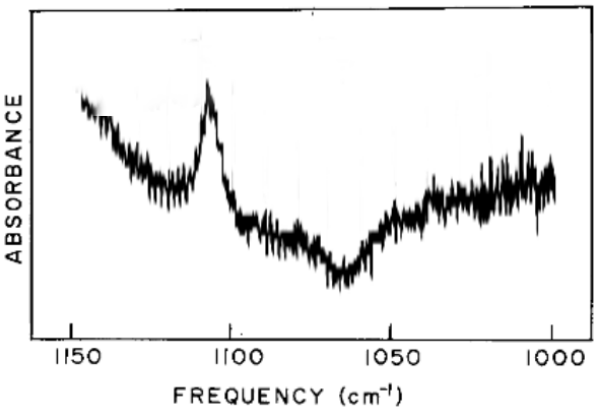
a) *Zeichnen Sie eine Strukturformel der Aminosäure, die an das Eisenatom koordiniert und benennen Sie diese.*

b) *Skizzieren Sie die Aufspaltung der d-Orbitale und ihre Elektronenbesetzung in einem geeigneten Koordinationssystem im desoxyHb und begründen Sie, ob das Protein paramagnetisch oder diamagnetisch ist.*

c) *Skizzieren Sie das Molekülorbitalschema eines Sauerstoffmoleküls und dessen Elektronenkonfiguration für die Valenzelektronen. Kennzeichnen Sie für jedes Orbital die Rotationssymmetrie und ob es bindend oder antibindend ist.*

Sauerstoff gelangt durch die Lungenbläschen ins Blut, wo er an die Hämgruppen im Hb koordiniert. Das gebildete oxyHb ist diamagnetisch.

Die nebenstehende Abbildung zeigt ein IR-Differenzspektrum von oxyHb im Bereich der O—O-Schwingung. Aufgetragen ist die Extinktionsdifferenz von Hämoglobin, das mit $^{16}O_2$ bzw. $^{18}O_2$ beladen ist. Schwingungsabsorptionen verschiedener Sauerstoffspezies werden bei folgenden Wellenzahlen angeregt: O_2 1555 cm^{-1}, O_2^- 1140 cm^{-1}, O_2^{2-} 875 cm^{-1}.



(nach Barlow *et al.*, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1973,** 55, 91.)

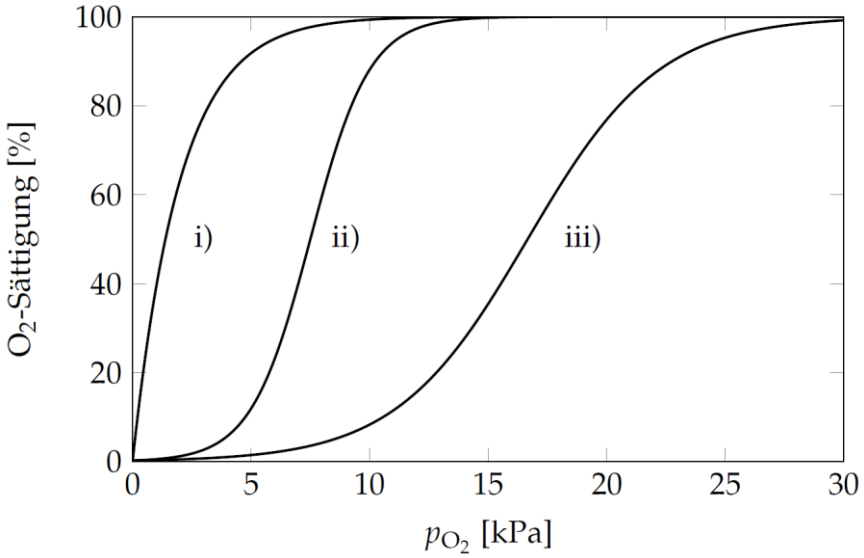
d) *Ordnen Sie den Absorptionen bei* 1105 cm^{-1} *und* 1060 cm^{-1} *in den IR-Spektren das im oxyHb gebundene Sauerstoffisotop zu. Begründen Sie Ihre Zuordnung.*

In der Kristallstruktur von oxyHb befindet sich das Eisenatom genau in der Ebene des Porphyrinrings, während es im desoxyHb etwa 0,4 Å außerhalb der Porphyrinebene liegt (vgl. die Kristallstruktur in der Einführung).

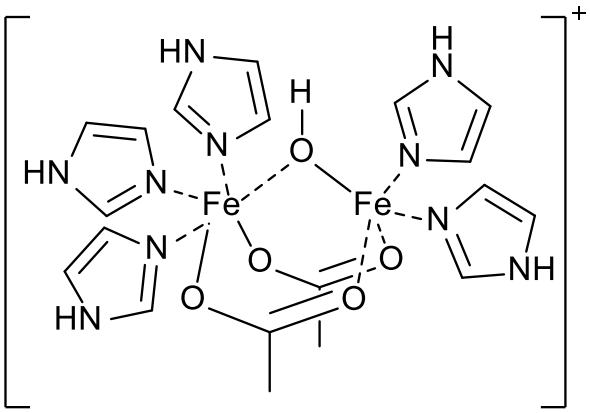
e) Diskutieren Sie, in welcher Oxidationsstufe das Eisenatom und der Sauerstoffligand im oxyHb vorliegen. Erklären Sie, weshalb das Eisenatom nur im oxyHb in der Porphyrinebene liegt.

Die Sauerstoffsättigung von Hämoglobin hängt stark vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2}ab, der in metabolisch aktivem Gewebe typischerweise 2,5 kPa beträgt.

f) Berechnen Sie den Partialdruck von Sauerstoff in eingeatmeter Luft bei einem Druck von 1 bar und geben Sie an, für welche der folgenden Sättigungskurven die maximale Menge Sauerstoff von der Lunge ins Gewebe transportiert werden kann.



In einigen marin lebenden wirbellosen Tieren übernimmt das Protein Hämerythrin (Hr) die Rolle des Sauerstofftransporters. Im Hämerythrin sind zwei Eisenatome mit zwei Acetato- und einem Hydroxidoliganden verbrückt sowie von insgesamt fünf Histidingruppen koordiniert.

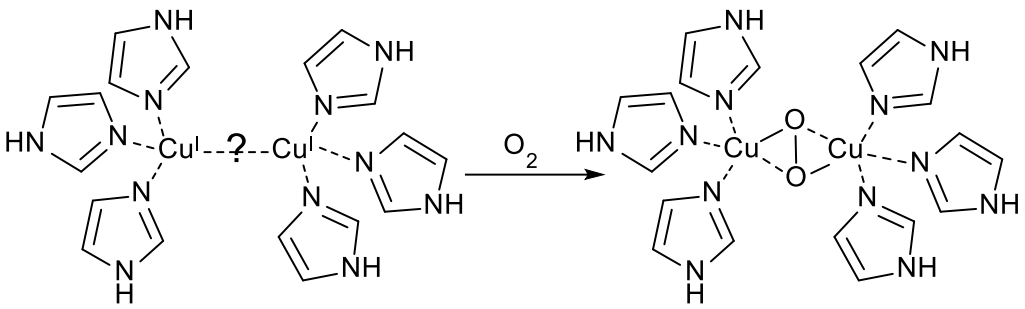


g) Beschreiben Sie, an welcher Stelle im Strukturausschnitt des desoxyHr Sauerstoff an ein Eisenatom bindet und bestimmen Sie die Oxidationsstufe beider Eisenatome des desoxyHr.

Ein oktaedrischer Modellkomplex für oxyHr hat die Summenformel $[Fe(AcO)_2(NH_3)_2(OH)(O_2)]$, wobei der Sauerstoffligand stets terminal mit einem Atom an Eisen gebunden auftritt.

h) Zeichnen Sie Strukturformeln aller Stereoisomere des Modellkomplexes.

Im Blut von Spinnen und Schnecken wird Sauerstoff durch das Protein Hämocyanin (Hc) transportiert. Im aktiven Zentrum enthält das Enzym zwei Kupfer(I)-Ionen, an die ein Sauerstoffmolekül koordinieren kann. DesoxyHc ist farblos, oxyHc dagegen intensiv blau gefärbt.



i) Geben Sie die bevorzugte Koordinationsgeometrie von Cu(I)-Zentren an und begründen Sie Ihre Entscheidung.

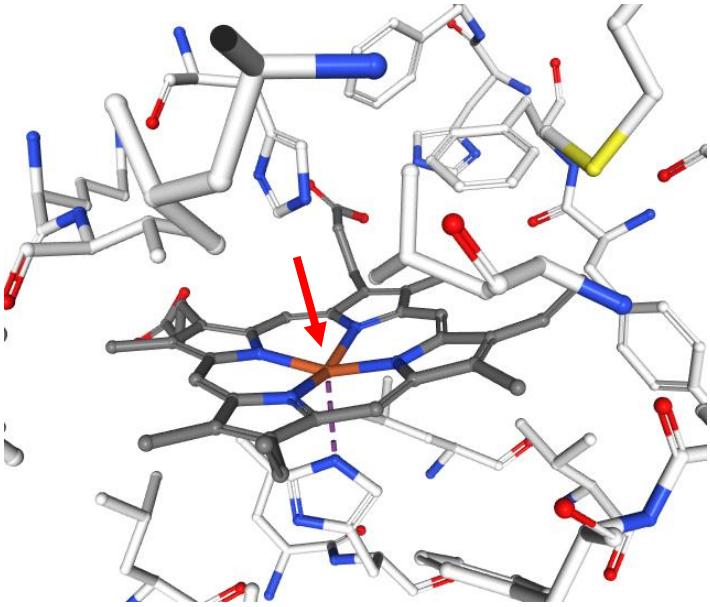
j) Leiten Sie qualitativ die Aufspaltung der d-Orbitale eines der Kupferatome im desoxyHc her. Wählen Sie dazu ein geeignetes Koordinatensystem und nehmen Sie ideal trigonal-planare Koordination mit identischen Cu—N-Abständen an.

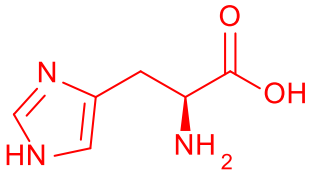
k) Diskutieren Sie, ob im aktiven Zentrum des desoxyHc eine Cu—Cu-Bindung vorliegt (vgl. „?“ in der desoxyHc-Struktur).

l) Erläutern Sie anhand der beteiligten Orbitale, weshalb es bei der Bindung von Sauerstoff an Hc zu einem Farbwechsel kommt und zeichnen Sie HOMO und LUMO, des Sauerstoffliganden im oxyHc.

Aufgabe 4-02 Einmal tief durchatmen! 38 Punkte

a) Histidin, Sauerstoffbindung an freie Koordinationsstelle des Fe(II) (s. oben, Punkte für Pfeil am Fe-Atom, gegenüber dem His-Liganden)

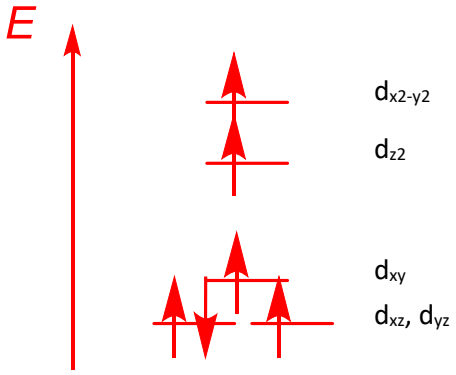




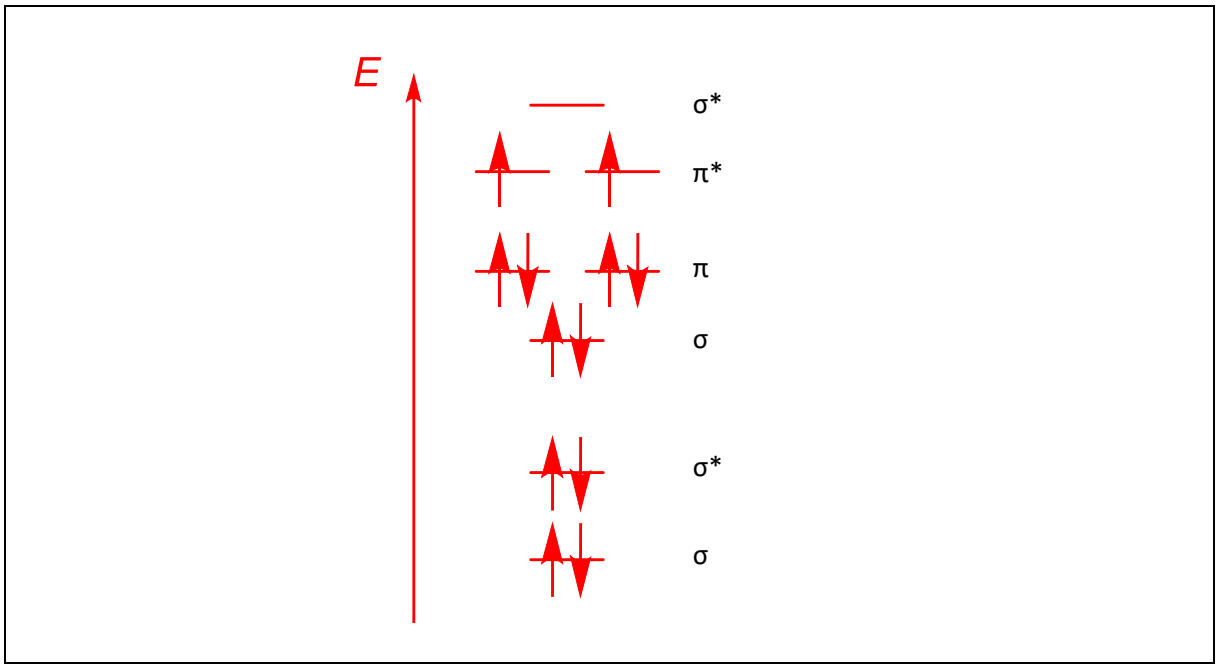
b)

Die d-Orbitalaufspaltung lässt sich vom oktaedrischen Kristallfeld ableiten, indem einer der Liganden entfernt wird. Es wird dann ein Schema erhalten, das qualitativ dem quadratisch-planaren Kristallfeld entspricht, das quanitativ aber zwischen dem oktaedrischen und dem quadratisch-planaren Kristallfeld liegt. Die fünf N-Liganden sind mäßig starke Liganden, sodass ein *high spin*-Komplex vorliegt. Vier der sechs d-Elektronen von Fe(II) sind darin ungepaart, sodass desoxyHb paramagnetisch ist.

Für die Aufspaltung ergibt sich (z-Achse entlang der His—Fe-Bindung):



c)



d) Schwingungen von Atomen mit höherer Masse und bei gleichen Bindungsverhältnissen werden bei geringeren Energien angeregt, daher entsteht die Absorption bei 1105 cm^{-1} durch $^{16}O_2$, diejenige bei 1060 cm^{-1} durch $^{18}O_2$.

e) Aus dem IR-Spektrum folgt durch Vergleich mit den Referenzwerten eine O—O-Bindungsordnung von 1,5 für den Sauerstoffliganden im oxyHb. An Eisen koordinierter Sauerstoff erreicht diesen Zustand durch Reduktion mit einem Elektron, dabei wird Fe(II) zu Fe(III) oxidiert. (Eine ausführliche Diskussion unter Zuhilfenahme der Bindungsordnung wird hier nicht erwartet.)

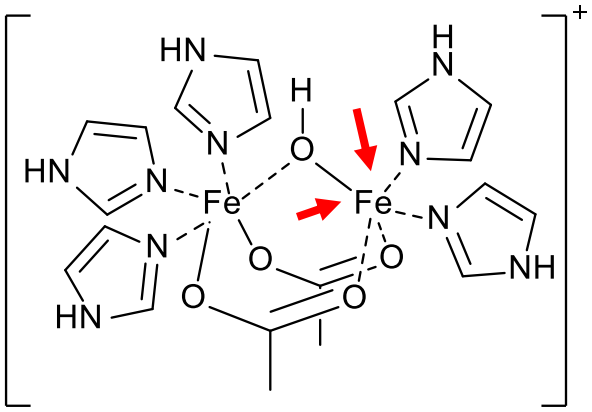
Im desoxyHb vorliegendes Fe(II) ist zu groß, um genau zwischen die Stickstoffatome des Porphyrinrings zu passen. Bei der Reduktion des Sauerstoffliganden wird Fe(III) gebildet, das wegen der höheren effektiven Kernladung kleiner ist. Das Fe(III)-Atom passt nun in die Porphyrinebene und bildet mit dem axialen Histidin und dem Hyperoxidoliganden eine pseudo-oktaedrische Struktur.

f) Der Sauerstoffanteil der Luft beträgt 21 %, damit ist der Partialdruck

$$p_{O_2} = 0{,}21 \cdot 100\,\text{kPa} = 21\,\text{kPa}$$

Von den drei gegebenen Kurven ist die Differenz der Sauerstoffsättigung bei 2,5 kPa und 21 kPa am größten für Kurve ii), die damit die höchste Transportkapazität aufweist.

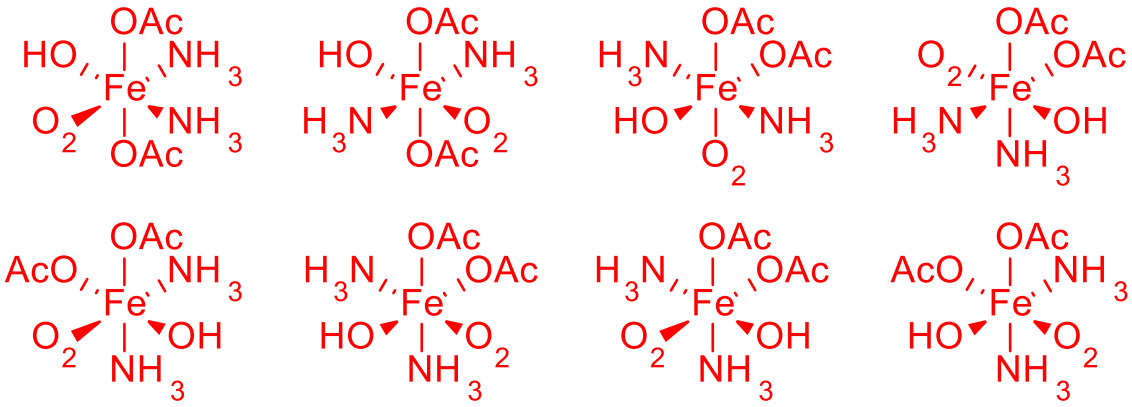
g) Die Bindung von Sauerstoff erfolgt an der freien Koordinationsstelle des rechten Eisenatoms. (Außerdem ist das distale O-Atom Wasserstoffbrückendonor zum



Hydroxidoliganden.)

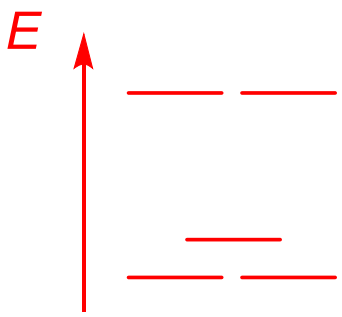
Der Komplex enthält drei einfach negativ geladene Liganden (2 Acetato, 1 Hydroxido), die Gesamtladung ist 1+, sodass die beiden Eisenatome zusammen eine Ladung von 4+ aufweisen müssen. Jedes hat damit die Oxidationsstufe +II.

h)



i) Cu(I)-Komplexe sind überwiegend tetraedrisch. Bei der d^{10}-Elektronenkonfiguration gibt es für keine Koordinationsgeometrie eine Kristallfeldstabilisierungsenergie, sterische Abstoßung der Liganden untereinander sowie kovalente Bindungsanteile mit s- und p-Orbitalen bevorzugen die tetraedrische Koordination, analog zu Verbindungen der Hauptgruppenelemente.

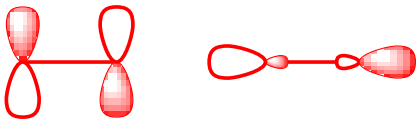
j) Mit der C_3-Achse als *z*-Achse ergeben sich drei Sätze d-Orbitale, zwei davon zweifach entartet, deren Energie mit steigender Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der xy-Ebene zunimmt: $\{d_{xz}, d_{yz}\} < \{d_{z2}\} < \{d_{xy}, d_{x2-y2}\}$



k) Beide Cu(I)-Atome haben ausschließlich gepaarte Valenzelektronen in den 3d-Orbitalen. Eine Elektronenpaarbindung zwischen den Kupferzentren tritt daher nicht auf.

l) Analog zur Sauerstoffbindung an Hämoglobin kommt es zu einer Reduktion des Sauerstoffs, hier zu einem Peroxidoliganden. Dabei werden beide Kupferatome zu Cu(II) oxidiert. Cu(II)-Atome haben 9 d-Elektronen, daher ist nun die Anregung eines Elektrons in ein einfach besetztes d-Orbital durch Lichtabsorption möglich.

Der Sauerstoffligand ist ein Peroxidoligand, daher sind die π*-Orbitale die HOMOs und das σ*-Orbital ist das LUMO:



Aufgabe 4-03 Schnell oder langsam? Der Weg ist das Ziel! 36 Punkte

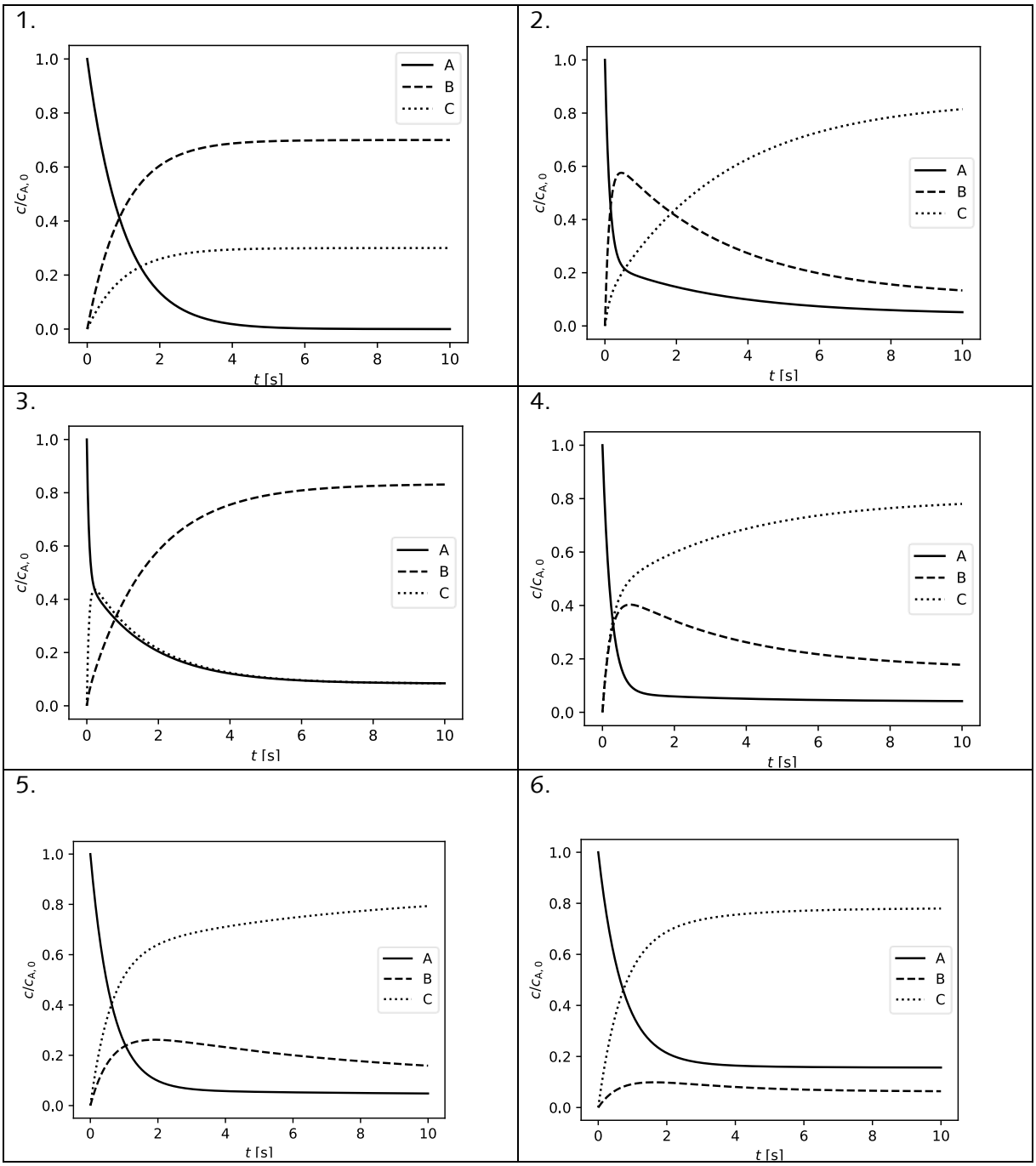
Es wird eine reversible Parallelreaktion von A zu B und C betrachtet:

$$\mathrm{C} \underset{k_{-\mathrm{C}}}{\overset{k_{\mathrm{C}}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{A} \underset{k_{-B}}{\overset{k_{\mathrm{B}}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$$

Alle hier aufgeführten Teilreaktionen seien Elementarreaktionen.

a) *Stellen Sie das Differentialgleichungssystem für diese Reaktionen auf.*

b) *Ordnen Sie für folgende Konzentrationsverläufe die Geschwindigkeitskonstanten k_B, k_C, k_{-B} und k_{-C} der Größe nach bzw. geben Sie an, welche gleich sind.*



c) *Geben Sie den Wert von k_{-B} und k_{-C} aus 1. an.*

d) *Definieren Sie die Begriffe kinetisches und thermodynamisches Produkt. Ordnen Sie diese Begriffe für die Konzentrationsverläufe 2 und 5 jeweils den Stoffen B und C zu.*

Im Folgenden soll das Zeitgesetz für B betrachtet werden, welches durch Lösung des Differentialgleichungssystems von Aufgabenteil a) erhalten wurde. Um dabei die Übersicht zu wahren, werden folgende Definitionen eingeführt:

$$k_1 := k_\mathrm{B} + k_\mathrm{C} + k_{-\mathrm{B}} + k_{-\mathrm{C}}$$
$$k_2 := k_\mathrm{B}k_{-\mathrm{C}} + k_\mathrm{C}k_{-\mathrm{B}} + k_{-\mathrm{B}}k_{-\mathrm{C}}$$
$$k_3 := \sqrt{k_1^2 - 4k_2}$$
$$k_4 := k_\mathrm{B}k_{-\mathrm{B}} - 2k_\mathrm{B}k_{-\mathrm{C}} - k_\mathrm{C}k_{-\mathrm{B}} + k_{-\mathrm{B}}^2 - k_{-\mathrm{B}}k_{-\mathrm{C}}$$
$$k_5 := k_\mathrm{B} - k_\mathrm{C} + k_{-\mathrm{B}} - k_{-\mathrm{C}}$$
$$\lambda_1 := \frac{k_3 - k_1}{2}$$
$$\lambda_2 := -\frac{k_3 + k_1}{2}$$

Die Konzentration des Stoffes X zum Zeitpunkt $t = 0$ wird im Folgenden mit $c_{\mathrm{X},0}$ bezeichnet. Es sei weiterhin $c_{\mathrm{B},0} = c_{\mathrm{C},0} = 0$. Das Zeitgesetz für B lautet damit:

$$c_\mathrm{B} = c_{\mathrm{A},0}\frac{k_\mathrm{B}}{k_2}\left(\frac{k_\mathrm{C}\,(k_4 + k_3k_{-\mathrm{B}})}{(k_5 + k_3)\,k_3}e^{\lambda_1 t} - \frac{k_\mathrm{C}\,(k_4 - k_3k_{-\mathrm{B}})}{(k_5 - k_3)\,k_3}e^{\lambda_2 t} + k_{-\mathrm{C}}\right)$$

e) *Geben Sie die Gleichgewichtskonzentration von B an.*

Im Zeitverlauf durchläuft die Konzentration von B je nach Wert der vier Geschwindigkeitskonstanten meist zunächst ein Maximum, um danach wieder abzunehmen. Eine solche *Extremstelle* ist mathematisch dadurch gekennzeichnet, dass die Änderungsrate 0 ist:

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t} = 0$$

Die Änderungsrate von c_B ist:

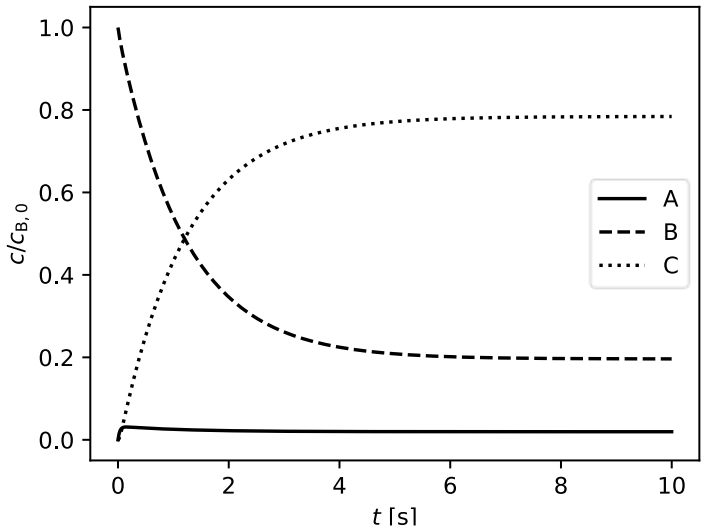
$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t} = c_{\mathrm{A},0}\frac{k_\mathrm{B}}{k_2}\left(\frac{k_\mathrm{C}\,(k_4 + k_3k_{-\mathrm{B}})}{(k_5 + k_3)\,k_3}\lambda_1 e^{\lambda_1 t} - \frac{k_\mathrm{C}\,(k_4 - k_3k_{-\mathrm{B}})}{(k_5 - k_3)\,k_3}\lambda_2 e^{\lambda_2 t}\right)$$

f) *Für eine Reaktion seien $k_B = 5\,s^{-1}$; $k_{-B} = 2\,s^{-1}$; $k_C = 1\,s^{-1}$ und $k_{-C} = 0{,}05\,s^{-1}$. Berechnen Sie den Zeitpunkt, an dem c_B maximal wird. Geben Sie die größtmögliche Ausbeute von B an.*

Eine häufig angewendete Methode zur Beeinflussung des Produktgemisches bei Parallelreaktionen ist der Einsatz von Katalysatoren.

g) *Beschreiben Sie, wie ein Katalysator das Produktgemisch unter kinetischer sowie thermodynamischer Reaktionsführung beeinflussen kann.*

Es seien die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen von A zu B bzw. C viel größer als die von B bzw. C zu A. Weiterhin sei $c_{A,0} = c_{C,0} = 0$. Die Konzentrationsverläufe sind dann beispielweise wie folgt:



h) *Leiten Sie unter diesen Voraussetzungen und unter Verwendung geeigneter Näherungen (Name?) die Zeitgesetze, also die Konzentration von c_B und c_C als Funktion der Zeit t, her. Geben Sie weiterhin Ausdrücke für die Gleichgewichtskonzentrationen von c_B und c_C an. Tipp:*

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{x+a} \mathrm{d}x = [\ln(x+a)]_{x_1}^{x_2}$$

Aufgabe 4-03 Schnell oder langsam? Der Weg ist das Ziel! 36 Punkte

a)

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = -(k_\mathrm{B} + k_\mathrm{C})c_\mathrm{A} + k_{-\mathrm{B}}c_\mathrm{B} + k_{-\mathrm{C}}c_\mathrm{C}$$
$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t} = k_\mathrm{B}c_\mathrm{A} - k_{-\mathrm{B}}c_\mathrm{B}$$
$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{C}}{\mathrm{d}t} = k_\mathrm{c}c_\mathrm{A} - k_{-\mathrm{C}}c_\mathrm{C}$$

b) 1. $k_\mathrm{B} > k_\mathrm{C} > k_{-\mathrm{B}} = k_{-\mathrm{C}}$

2. $k_\mathrm{B} > k_{-\mathrm{B}} > k_\mathrm{C} > k_{-\mathrm{C}}$ oder ($k_\mathrm{B} > k_\mathrm{C} > k_{-\mathrm{B}} > k_{-\mathrm{C}}$)

3. $k_\mathrm{C} = k_{-\mathrm{C}} > k_\mathrm{B} > k_{-\mathrm{B}}$

4. $k_\mathrm{B} = k_\mathrm{C} > k_{-\mathrm{B}} > k_{-\mathrm{C}}$

5. $k_\mathrm{C} > k_\mathrm{B} > k_{-\mathrm{B}} > k_{-\mathrm{C}}$

6. $k_\mathrm{C} > k_{-\mathrm{B}} > k_{-\mathrm{C}} > k_\mathrm{B}$ (Ordnung zwischen k_{-C} und k_B egal)

c) $k_{-\mathrm{B}} = k_{-\mathrm{C}} = 0$

d) Kinetisches Produkt: Wird anfangs schneller gebildet, meist geringere Aktivierungsenergie, liegt kurz nach Beginn der Reaktion in höherer Konzentration vor
Thermodynamisches Produkt: Geringere freie Enthalpie, liegt im Gleichgewicht in höherer Konzentration vor
2. B ist kinetisches Produkt, C thermodynamisches Produkt
5. C ist sowohl kinetisches als auch thermodynamisches Produkt

e) Im Gleichgewichtszustand sind alle Konzentrationen konstant, deshalb müssen die Exponentialterme auf 0 abfallen. Daher ist:

$$c_{\mathrm{B},\infty} = c_{\mathrm{A},0}\frac{k_\mathrm{B}k_{-\mathrm{C}}}{k_2} = c_{\mathrm{A},0}\frac{k_\mathrm{B}k_{-\mathrm{C}}}{k_\mathrm{B}k_{-\mathrm{C}} + k_\mathrm{C}k_{-\mathrm{B}} + k_{-\mathrm{B}}k_{-\mathrm{C}}}$$

(Ob k_2 noch eingesetzt wird, ist irrelevant)

f)

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t} = c_{\mathrm{A},0}\frac{k_\mathrm{B}}{k_2}\left(\frac{k_\mathrm{C}\,(k_4 + k_3k_{-\mathrm{B}})}{(k_5 + k_3)\,k_3}\lambda_1 e^{\lambda_1 t} - \frac{k_\mathrm{C}\,(k_4 - k_3k_{-\mathrm{B}})}{(k_5 - k_3)\,k_3}\lambda_2 e^{\lambda_2 t}\right) \overset{!}{=} 0$$
$$\frac{k_4 + k_3k_{-\mathrm{B}}}{k_5 + k_3}\lambda_1 e^{\lambda_1 t} = \frac{k_4 - k_3k_{-\mathrm{B}}}{k_5 - k_3}\lambda_2 e^{\lambda_2 t}$$
$$\ln\left(\lambda_1\frac{k_4 + k_3k_{-\mathrm{B}}}{k_5 + k_3}\right) + \lambda_1 t = \ln\left(\lambda_2\frac{k_4 - k_3k_{-\mathrm{B}}}{k_5 - k_3}\right) + \lambda_2 t$$
$$\underbrace{(\lambda_1 - \lambda_2)}_{k_3}\,t = \ln\left(-\frac{(k_3 + k_1)(k_4 - k_3k_{-\mathrm{B}})}{2(k_5 - k_3)}\right) - \ln\frac{(k_3 - k_1)(k_4 + k_3k_{-\mathrm{B}})}{2(k_5 + k_3)}$$
$$t = \frac{1}{k_3}\ln\underbrace{\left(-\frac{(k_3 + k_1)(k_4 - k_3k_{-\mathrm{B}})(k_5 + k_3)}{(k_3 - k_1)(k_4 + k_3k_{-\mathrm{B}})(k_5 - k_3)}\right)}_{x}$$

Einsetzen der Geschwindigkeitskonstanten ergibt:

$$k_1 = 8{,}05\ \mathrm{s}^{-1}$$
$$k_2 = 2{,}35\ \mathrm{s}^{-2}$$
$$k_3 = 7{,}44\ \mathrm{s}^{-1}$$
$$k_4 = 11{,}4\ \mathrm{s}^{-2}$$
$$k_5 = 5{,}95\ \mathrm{s}^{-1}$$
$$\lambda_1 = -0{,}30\ \mathrm{s}^{-1}$$
$$\lambda_2 = -7{,}75\ \mathrm{s}^{-1}$$
$$x = 30{,}8$$
$$\boxed{t = 0{,}459\ \mathrm{s}}$$

Ausbeute:

$$\frac{c_\mathrm{B}}{c_\mathrm{A,0}} = \frac{k_\mathrm{B}}{k_2}\left(\frac{k_\mathrm{C}\,(k_4 + k_3 k_{-\mathrm{B}})}{(k_5 + k_3)\,k_3} x^{\frac{\lambda_1}{k_3}} - \frac{k_\mathrm{C}\,(k_4 - k_3 k_{-\mathrm{B}})}{(k_5 - k_3)\,k_3} x^{\frac{\lambda_2}{k_3}} + k_{-\mathrm{C}}\right) = 57{,}5\ \%$$

g) **Kinetische Reaktionsführung**: Herabsetzung der Aktivierungsenergie für die Bildung des kinetischen Produktes, sodass die Geschwindigkeitskonstanten größer sind und die Reaktion schneller abläuft. Dadurch liegt das Maximum der Konzentration des kinetischen Produktes bei einem höheren Anteil von $[\mathrm{A}]_0$.

Thermodynamische Reaktionsführung: Da sich die Geschwindigkeitskonstanten von Hin- und Rückreaktion gleichermaßen vergrößern, ändert sich das Konzentrationsverhältnis im thermo-dynamischen Produktgemisch nicht.

Alternative Argumentation: Das Konzentrationsverhältnis in der Gleichgewichtslage ist durch die Gleichgewichtskonstanten vorgegeben, welche wiederum durch die freien Bildungsenthalpien der Stoffe bestimmt werden. Da der Katalysator auf diese keinen Einfluss hat, ändert sich das Produktgemisch nicht.

h) Quasistationaritätsnäherung für A:

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = -(k_\mathrm{B} + k_\mathrm{C})c_\mathrm{A} + k_{-\mathrm{B}}c_\mathrm{B} + k_{-\mathrm{C}}c_\mathrm{C} = 0$$

$$c_\mathrm{A} = \frac{k_{-\mathrm{B}}c_\mathrm{B} + k_{-\mathrm{C}}c_\mathrm{C}}{k_\mathrm{B} + k_\mathrm{C}}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t} = k_\mathrm{B}c_\mathrm{A} - k_{-\mathrm{B}}c_\mathrm{B} = \frac{k_\mathrm{B}}{k_\mathrm{B} + k_\mathrm{C}}(k_{-\mathrm{B}}c_\mathrm{B} + k_{-\mathrm{C}}c_\mathrm{C}) - k_{-\mathrm{B}}c_\mathrm{B}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{k_\mathrm{B}k_{-\mathrm{B}}}{k_\mathrm{B} + k_\mathrm{C}} - k_{-\mathrm{B}}\right)c_\mathrm{B} + \frac{k_\mathrm{B}k_{-\mathrm{C}}}{k_\mathrm{B} + k_\mathrm{C}}c_\mathrm{C}$$

Da c_A immer klein ist, erhalten wir mit $c_\mathrm{C} = c_\mathrm{B,0} - c_\mathrm{B}$:

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t} = \underbrace{\left(\frac{k_\mathrm{B}k_{-\mathrm{B}}}{k_\mathrm{B} + k_\mathrm{C}} - k_{-\mathrm{B}} - \frac{k_\mathrm{B}k_{-\mathrm{C}}}{k_\mathrm{B} + k_\mathrm{C}}\right)}_{k_1} c_\mathrm{B} + \underbrace{\frac{k_\mathrm{B}k_{-\mathrm{C}}}{k_\mathrm{B} + k_\mathrm{C}}}_{k_2} c_\mathrm{B,0} = k_1\left(c_\mathrm{B} + \frac{k_2}{k_1}c_\mathrm{B,0}\right)$$

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{c_\mathrm{B} + \frac{k_2}{k_1}c_\mathrm{B,0}} = k_1\,\mathrm{d}t$$

$$\left[\ln\left(c_\mathrm{B} + \frac{k_2}{k_1}c_\mathrm{B,0}\right)\right]_{c_\mathrm{B,0}}^{c_\mathrm{B}} = k_1 t$$

$$\ln \frac{c_\mathrm{B} + \frac{k_2}{k_1} c_\mathrm{B,0}}{\left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) c_\mathrm{B,0}} = k_1 t$$

$$\ln\left(c_\mathrm{B} + \frac{k_2}{k_1} c_\mathrm{B,0}\right) = k_1 t + \ln\left(\left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) c_\mathrm{B,0}\right)$$

$$c_\mathrm{B} + \frac{k_2}{k_1} c_\mathrm{B,0} = c_\mathrm{B,0}\left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) e^{k_1 t}$$

$$c_\mathrm{B} = c_\mathrm{B,0}\left(\left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) e^{k_1 t} - \frac{k_2}{k_1}\right)$$

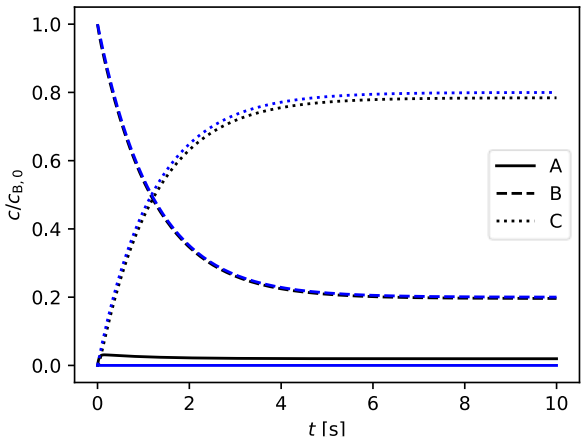
$$c_\mathrm{C} = c_\mathrm{B,0} - c_\mathrm{B} = c_\mathrm{B,0}\left(1 - \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) e^{k_1 t} + \frac{k_2}{k_1}\right)$$

Gleichgewichtskonzentrationen:

$$c_{\mathrm{B},\infty} = -\frac{k_2}{k_1} c_\mathrm{B,0}$$

$$c_{\mathrm{C},\infty} = c_\mathrm{B,0}\left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right)$$

Geplottet sieht das für k_B=10; $k_{-\mathrm{B}}$=1, k_C=20; $k_{-\mathrm{C}}$=0.5 übrigens so aus (schwarz=exakt, numerische Simulation; blau=QS-Näherung, analytische Lösung):



Aufgabe 4-04 Ein Becherglas und der Rest des Universums 28 Punkte

a) *Wählen Sie die korrekte Antwort aus: In welchem der folgenden Zustände ist die (molare) Entropie am größten?*

Wasser	Eis	Schnee	Dampf	Wasser am Tripelpunkt (6 mbar; 0,01 °C)
☐	☐	☐	☐	☐

In einem Experiment bei p = 1,00 atm haben Sie 2,00 mol Reinstwasser in einem Becherglas auf −15,0 °C unterkühlt, ohne dass es zur Kristallisation gekommen ist. Durch einen Stoß an die Becherglaswand kommt es zur Kristallisation des Wassers. Dabei befindet sich das Becherglas weiterhin in einem Kühlbad. Nach Abschluss der Kristallisation beträgt die Temperatur immer noch näherungsweise −15,0 °C.

$c_{p,m}$ (Wasser) = 76,10 J K^{-1} mol^{-1}; $c_{p,m}$ (Eis) = 37,15 J K^{-1} mol^{-1}; $\Delta_{fus}H$ = 333,5 J g^{-1} (bei 0 °C), $\Delta_{fus}H_m$ = 6,008 kJ mol^{-1}, fus = *fusion* (Schmelzen)

b) *Berechnen Sie ΔH des Wassers im Becherglas (System) und die beim Kristallisationsprozess übertragene Wärmemenge Q.*

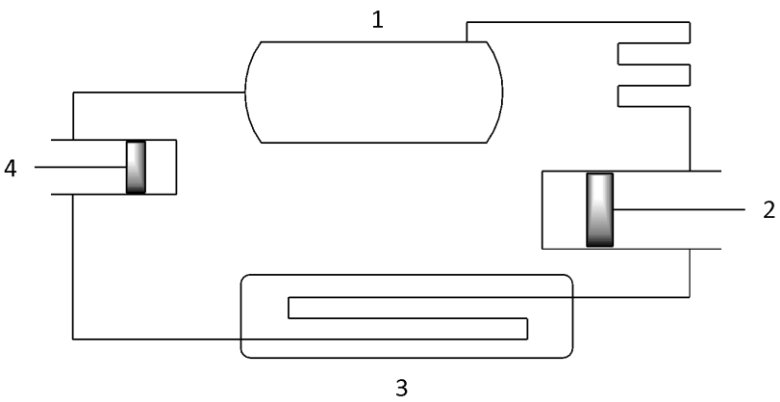
c) *Berechnen Sie (1) die Entropieänderung im System und (2) die Entropieänderung in der Umgebung. Beachten Sie, dass die Temperatur in der Umgebung konstant ist. (Falls Sie b) nicht gelöst haben, nehmen Sie* Q = −20 kJ *an.)*

$$\Delta S = c_{p,m} \cdot n \cdot \ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{initial}}};\ \Delta S(T = \text{const.}) = -\frac{Q_{\text{reversibel}}}{T}$$

d) *Erläutern Sie, ob der Prozess spontan ist.*

Dampfmaschinen arbeiten mit der Kompression und Expansion von Wasserdampf. Die Prozesse lassen sich vereinfacht durch folgende thermodynamische Prozesse beschreiben:

1. Das Wasser wird bei konstantem Druck im Dampfkessel verdampft und im Überhitzer noch weiter aufgeheizt (A→ B).
2. Im Arbeitszylinder wird der Dampf adiabatisch expandiert (B→ C).
3. Im Kondensator wird der Dampf bei konstantem Druck verflüssigt (C→ D).
4. In der Speisepumpe wird der Druck des Wassers erhöht, ohne dass sich das Volumen ändert (D→ A).



e) *Zeichnen Sie den Kreisprozess in ein pV-Diagramm ein. Markieren Sie die Punkte A, B, C und D.*

f) *Bestimmen Sie die Änderung der inneren Energie ΔU für den gesamten Kreisprozess. Welche Beziehung folgt daraus für Wärme Q und Arbeit W?*

Wasser zeigt eine Anomalie, die einen wesentlichen Einfluss auf die Entstehung des Lebens auf der Erde hatte: Nahe dem Gefrierpunkt hat Eis eine niedrigere Dichte als flüssiges Wasser, weshalb Gewässer im Winter nur oberflächlich zufrieren bzw. sich Eis nicht am Boden von Gewässern ablagert, wo es im Frühling nur sehr langsam wieder schmelzen würde.

Allgemein können die Phasengrenzen in einem *p,T*-Phasendiagramm durch die Clapeyron-Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta S_\mathrm{m}}{\Delta V_\mathrm{m}}$$

ΔS_m und ΔV_m bezeichnen die molaren Änderungen der Entropie bzw. des Volumens beim Phasenübergang. Für den Phasenübergang von fest nach flüssig ergibt die Integration unter der Annahme, dass ΔH und ΔV druck- und temperaturunabhängig sind, folgenden Ausdruck:

$$\Delta p = \frac{\Delta_\mathrm{fus} H_\mathrm{m}}{\Delta_\mathrm{fus} V_\mathrm{m}} \ln \frac{T_\mathrm{final}}{T_\mathrm{initial}}$$

Ein Eisläufer fährt mit Schlittschuhen über eine Eisfläche mit einer Temperatur von −3 °C. Dabei bildet sich unter den Kufen ein Wasserfilm, der das Gleiten ermöglicht. Die molaren Volumina von Wasser und Eis betragen $V_\mathrm{m}(\mathrm{l}) = 18{,}0\ \mathrm{cm^3\ mol^{-1}}$ und $V_\mathrm{m}(\mathrm{s}) = 19{,}7\ \mathrm{cm^3\ mol^{-1}}$. Die Erdbeschleunigung beträgt $g = 9{,}81\ \mathrm{m\ s^{-2}}$.

g) *Berechnen Sie, wieviel ein Eisläufer wiegen müsste, damit unter den Kufen ein Wasserfilm allein durch Gewichtskraft entsteht? Eine Kufe ist 23 cm lang und 1 mm breit.*

Zwei Eiswürfel derselben Masse *m*, aber mit unterschiedlichen Temperaturen $T_1 \neq T_2$ werden in einer idealen Thermoskanne vereint.

h) *Zeigen Sie, dass für die Entropieänderung folgender Ausdruck gilt:*

$$\Delta S = m \cdot c_{p,m} \cdot n \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}$$

Zur Lösung des auftretenden Integrals ist folgende Hilfestellung gegeben:

$$\int_{x_a}^{x_b} \frac{1}{x} \mathrm{d}x = \ln \frac{x_b}{x_a}$$

i) *Zeigen Sie, dass es sich um einen spontanen Prozess handelt. (Hinweis: Zur Lösung dieser Teilaufgabe müssen Sie h)***Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** *nicht gelöst haben!)*

Aufgabe 4-04 Ein Becherglas und der Rest des Universums 28 Punkte

a) Wasserdampf

b)

$$H_2O\ (l)^{-15{,}0\ °C} \rightarrow H_2O\ (l)^{0{,}00\ °C}$$
$$\Delta H_{m,1} = c_{p,m}(\text{Wasser}) \cdot \Delta T = 76{,}10\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \cdot 15\ \text{K} = 1142\ \text{J mol}^{-1}$$
$$H_2O\ (l)^{0{,}00\ °C} \rightarrow H_2O\ (s)^{0{,}00\ °C}$$
$$\Delta H_{m,2} = \Delta_{fus}H \cdot M = -333{,}5\ \text{J g}^{-1} \cdot 18{,}01528\ \text{g mol}^{-1} = -6008\ \text{J mol}^{-1}$$
$$H_2O\ (s)^{0{,}00\ °C} \rightarrow H_2O\ (s)^{-15{,}0\ °C}$$
$$\Delta H_{m,3} = c_{p,m}(\text{Eis}) \cdot \Delta T = 37{,}15\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \cdot (-15{,}0\ \text{K}) = -557\ \text{J mol}^{-1}$$
$$\Delta H_{gesamt} = (1142\ \text{J mol}^{-1} - 6008\ \text{J mol}^{-1} - 557\ \text{J mol}^{-1}) \cdot 2{,}00\ \text{mol} = -10{,}8\ \text{kJ} = Q$$

c)

$$\Delta S_{System} = 2{,}00\ \text{mol} \cdot \left[76{,}10\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \ln\frac{273{,}15\ \text{K}}{258{,}15\ \text{K}} - \frac{6008\ \text{J mol}^{-1}}{273{,}15\ \text{K}} + 37{,}15\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \ln\frac{258{,}15\ \text{K}}{273{,}15\ \text{K}}\right] = -39{,}6\ \text{J K}^{-1}$$
$$\Delta S_{Umgebung} = -\frac{Q}{T} = -\frac{-10{,}8\ \text{kJ}}{258{,}15\ \text{K}} = 42{,}0\ \text{J K}^{-1}$$
$$\Delta S_{gesamt} = -39{,}6\ \text{J K}^{-1} + 42{,}0\ \text{J K}^{-1} = 2{,}4\ \text{J K}^{-1}$$

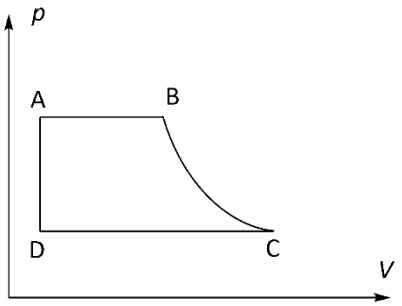
Mit Kontrollergebnis:

$$\Delta S_{Umgebung} = -\frac{Q}{T} = -\frac{-20\ \text{kJ}}{258{,}15\ \text{K}} = 77{,}5\ \text{J K}^{-1}$$

d) $\Delta S_{gesamt} = -39{,}6\ \text{J K}^{-1} + 42{,}0\ \text{J K}^{-1} = 2{,}4\ \text{J K}^{-1}(37{,}9\ \text{J K}^{-1})$

Der Prozess ist spontan, weil die Gesamtentropie zunimmt (bzw. die Entropiezunahme in der Umgebung ist größer als die Entropieabnahme im System).

e)



(Hinweis: Die Steigung der Adiabate muss steil sein, um sie von der Isotherme abzugrenzen. Das muss aber in der Lösung nicht erkennbar sein.)

f) Es handelt sich um einen Kreisprozess: $\Delta U = 0$

Mit dem ersten Hauptsatz ($\Delta U = Q + W$) gilt somit: $Q = -W$

g)

$$\Delta p = \frac{\Delta_{fus}H_m}{\Delta_{fus}V_m} \ln\frac{T_{final}}{T_{initial}} = \frac{6{,}008\ \text{kJ mol}^{-1}}{(18{,}0 - 19{,}7) \cdot 10^{-6}\text{m}^3\text{mol}^{-1}} \cdot \ln\left(\frac{270{,}15\ \text{K}}{273{,}15\ \text{K}}\right) = 3{,}90 \cdot 10^7\ \text{Pa}$$

p^0: Druck für den Schmelzpunkt von Wasser mit $T = 273{,}15\ \text{K}$

$$p = p^0 + \Delta p = 1{,}01325 \cdot 10^5\ \mathrm{Pa} + 3{,}90 \cdot 10^7\ \mathrm{Pa} = 3{,}91 \cdot 10^7\ \mathrm{Pa}$$

Fläche der Schlittschuhe:

$$A = 0{,}23\ \mathrm{m} \cdot 0{,}001\ \mathrm{m} = 0{,}00023\ \mathrm{m}^2$$

Druck:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{m \cdot g}{A}$$

$$\Leftrightarrow m = \frac{p \cdot A}{g} = \frac{3{,}91 \cdot 10^7\ \mathrm{Pa} \cdot 0{,}00023\ \mathrm{m}^2}{9{,}81\ \mathrm{m\ s^{-2}}} = 917\ \mathrm{kg}$$

Hinweis: Tatsächlich schmilzt das Eis unter den Kufen nicht allein durch die Gewichtskraft eines Eisläufers. Ein wesentlicher Faktor ist die Reibung. In der Praxis kann das überprüft werden, indem man still auf dem Eis stehen bleibt: Man rutscht nicht einfach weg.

h) Endtemperatur (arithmetisches Mittel, da gleiche Massen):

$$T_{\mathrm{final}} = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$$

Entropieänderung:

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q_{rev}}{T} = \frac{m \cdot c_{p,m} \cdot n\ \mathrm{d}T}{T}$$

Eiswürfel 1:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{\frac{1}{2}(T_1+T_2)} \frac{m \cdot c_{p,m} \cdot n}{T} \mathrm{d}T = m \cdot c_{p,m} \cdot n\ \ln\left(\frac{T_1 + T_2}{2T_1}\right)$$

Eiswürfel 2:

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{\frac{1}{2}(T_1+T_2)} \frac{m \cdot c_{p,m} \cdot n}{T} \mathrm{d}T = m \cdot c_{p,m} \cdot n\ \ln\left(\frac{T_1 + T_2}{2T_2}\right)$$

Gesamt:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m \cdot c_{p,m} \cdot n \ln\left(\frac{T_1 + T_2}{2T_1}\right) + m \cdot c_{p,m} \cdot n \ln\left(\frac{T_1 + T_2}{2T_2}\right)$$

$$= m \cdot c_{p,m} \cdot n[\ln(T_1 + T_2) + \ln(T_1 + T_2) - \ln(2T_1) - \ln(2T_2)]$$

$$= m \cdot c_{p,m} \cdot n \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2}$$

i) Für einen spontanen Prozess gilt:

$$\Delta S > 0$$

$$\leftrightarrow m \cdot c_{p,m} \cdot n \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2} > 0$$

$$\leftrightarrow \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2} > 0$$

$$\leftrightarrow \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2} > 1$$

$$\leftrightarrow (T_1 + T_2)^2 > 4T_1T_2$$

$$\leftrightarrow T_1^2 + 2T_1T_2 + T_2^2 > 4T_1T_2$$

$$\leftrightarrow T_1^2 - 2T_1T_2 + T_2^2 > 0$$

$$\leftrightarrow (T_1 - T_2)^2 > 0$$

Da $T_1 \neq T_2$, ist die Bedingung erfüllt.

Aufgabe 4-05 Kleiner Drehwurm gefällig? 34 Punkte

Ein rotierendes zweiatomiges Molekül (Atome 1 und 2 mit Massen m_1 bzw. m_2) mit der reduzierten Masse $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ und einer Bindungslänge r besitzt ein Trägheitsmoment $I = \mu r^2$. Bei einem Drehimpuls L beträgt die Rotationsenergie des Moleküls

$$E_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2I}.$$

In der Quantenmechanik sind Rotationsbewegungen *quantisiert,* das heißt, der Drehimpuls eines rotierenden Moleküls kann nur bestimmte Werte annehmen. Die möglichen Rotationsenergien sind

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

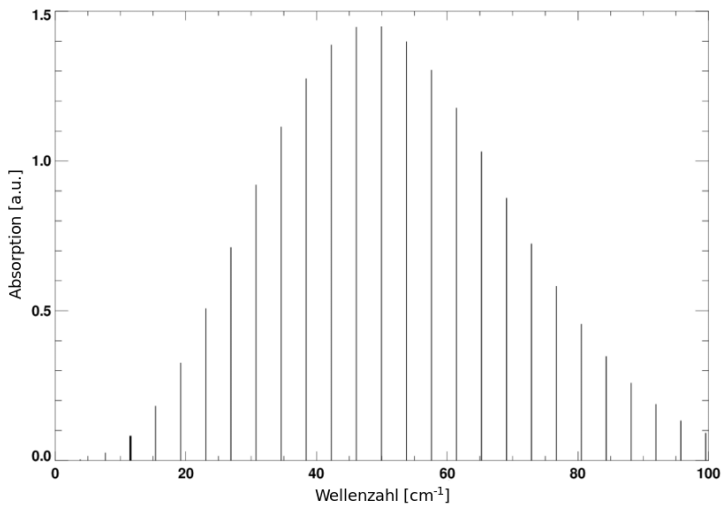
mit dem reduzierten PLANCKschen Wirkungsquantum $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ und der ganzzahligen *Rotationsquantenzahl* $J = 0; 1; 2; \ldots$

a) *Geben Sie den Drehimpuls eines rotierenden Moleküls in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl an.*

Übergänge zwischen Rotationsenergieniveaus können durch Absorption von Photonen angeregt werden. Die Energie eines Photons ist durch die Frequenz ν der elektromagnetischen Welle bestimmt: $E = h\nu$. Ein Übergang ist nur dann beobachtbar, wenn sich die Rotationsquantenzahl um eins ändert, also bei der Anregung $\Delta J = \pm 1$ ist.

b) *Leiten Sie einen Ausdruck für die bei einem beobachtbaren Übergang absorbierte Energie in Abhängigkeit von der anfänglichen Rotationsquantenzahl des Moleküls her.*

In einem Spektrum wird die Absorption meist über der *Wellenzahl* $\tilde{\nu} = \lambda^{-1}$ (Einheit cm^{-1}) der eingestrahlten Photonen aufgetragen. Abb. 1 zeigt ein Mikrowellenspektrum von



Kohlenstoffmonoxid.

Abb. 1: Mikrowellenspektrum von CO. (verändert nach Hesman, B. E., Dissertation, University of Saskatchewan, 2005)

c) *Zeigen Sie, dass die Energie eines Photons durch $E = hc\tilde{\nu}$ gegeben ist.*

d) *Ordnen Sie den Absorptionsmaxima in der nachfolgenden Tabelle die Rotationsquantenzahl des absorbierenden Moleküls zu.*

$\tilde{\nu}[\boldsymbol{cm^{-1}}]$	J
15,3	
23,0	
38,4	
49,9	
65,2	
69,1	
95,8	

e) *Bestimmen Sie den durchschnittlichen Abstand der Absorptionslinien und berechnen Sie das Trägheitsmoment und die Bindungslänge von Kohlenstoffmonoxid.*

f) *Erläutern Sie, weshalb ein Mikrowellenspektrum von Wasser wesentlich komplexer aussieht, und erläutern Sie, in welchem Aggregatzustand es gemessen werden muss.*

Neben Rotationen können Photonen auch Schwingungen der Moleküle anregen. Die Schwingungsenergie ist ebenfalls quantisiert mit einer Schwingungsquantenzahl $n = 0; 1; 2; \ldots$. Die Energieniveaus der Molekülschwingung sind:

$$E_n = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

mit dem PLANCKschen Wirkungsquantum h und der Schwingungsfrequenz

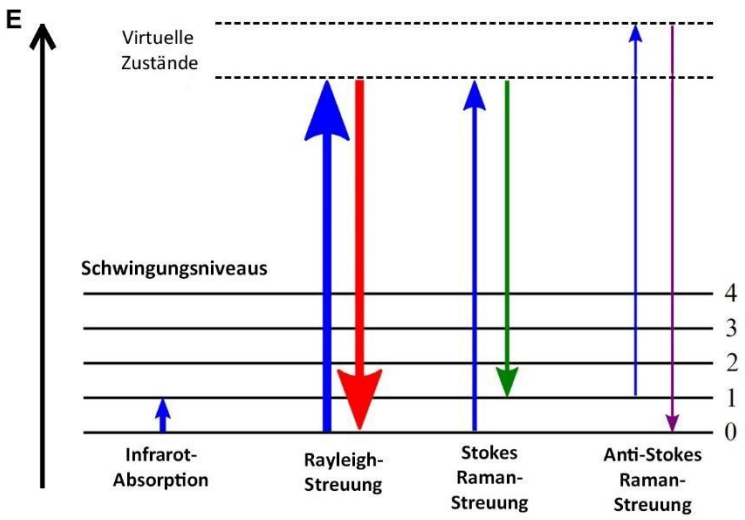
$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}.$$

Die Kraftkonstante k ist ein Maß für die Starrheit einer Bindung, die klassische Entsprechung ist die Federkonstante eines Federpendels. Für CO ist $k = 1855\,N\,m^{-1}$.

g) *Geben Sie die Anzahl von bindenden bzw. antibindenden Valenzelektronen in CO, NO sowie O_2 an und bestimmen Sie jeweils die Bindungsordnung. Begründen Sie, welches der Moleküle die größte Kraftkonstante hat.*

h) *Berechnen Sie die Vibrationsenergie eines Kohlenstoffmonoxid-Moleküls im Schwingungsgrundzustand.*

In der Ramanspektroskopie können kombinierte Rotations- und Schwingungsübergänge angeregt werden. Dazu wird ein intensiver Laser im sichtbaren Spektralbereich verwendet, der die Moleküle in sogenannte „virtuelle Zustände" anregen kann. Bei der Relaxation in den Ursprungszustand wird Licht derselben Wellenlänge in alle Richtungen gestreut (Rayleigh-Streuung), durch Relaxation in einen anderen als den Ursprungszustand wird Licht mit einer anderen Wellenlänge (Stokes- und Anti-Stokes-Streuung) gestreut. Zu beobachten sind nur solche Übergänge, für die $\Delta\nu = 0, \pm 1$ und $\Delta J = 0, \pm 2$ ist.



(verändert nach https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/4/41/Raman_energy_levels.svg/1280px-Raman_energy_levels.svg.png)

Die folgende Abbildung 2 zeigt einen Ausschnitt aus dem Ramanspektrum von CO. Detektiert wurde die Intensität des gestreuten Lichts. Alle Übergänge in diesem Spektrum enthalten eine Schwingungsanregung mit $\Delta n = +1$.

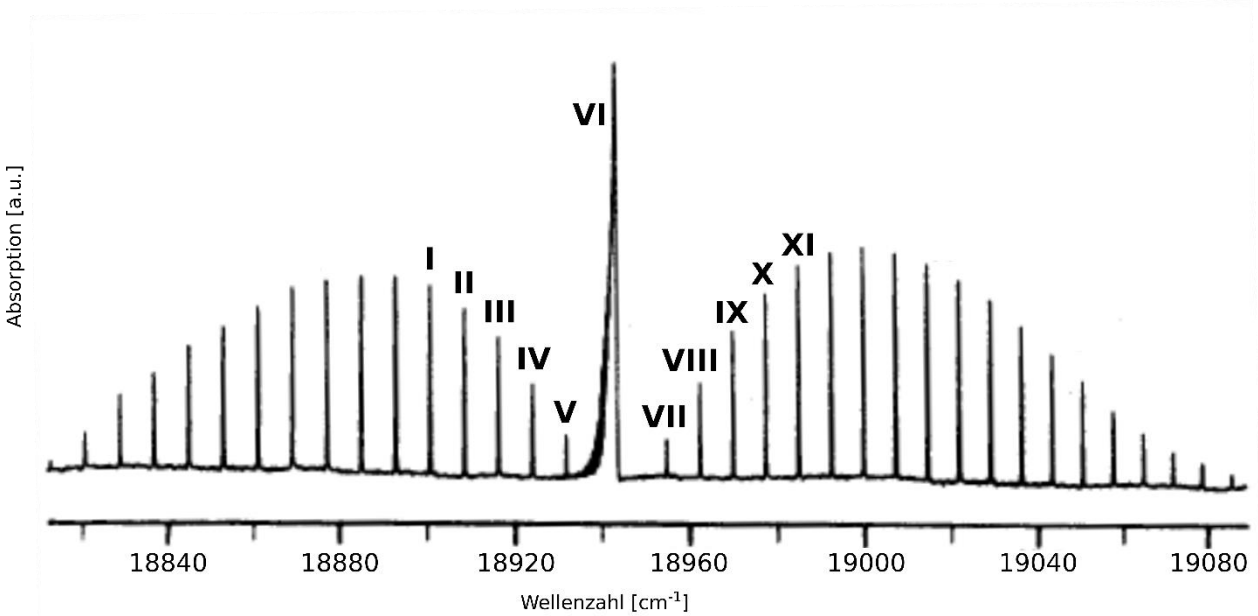
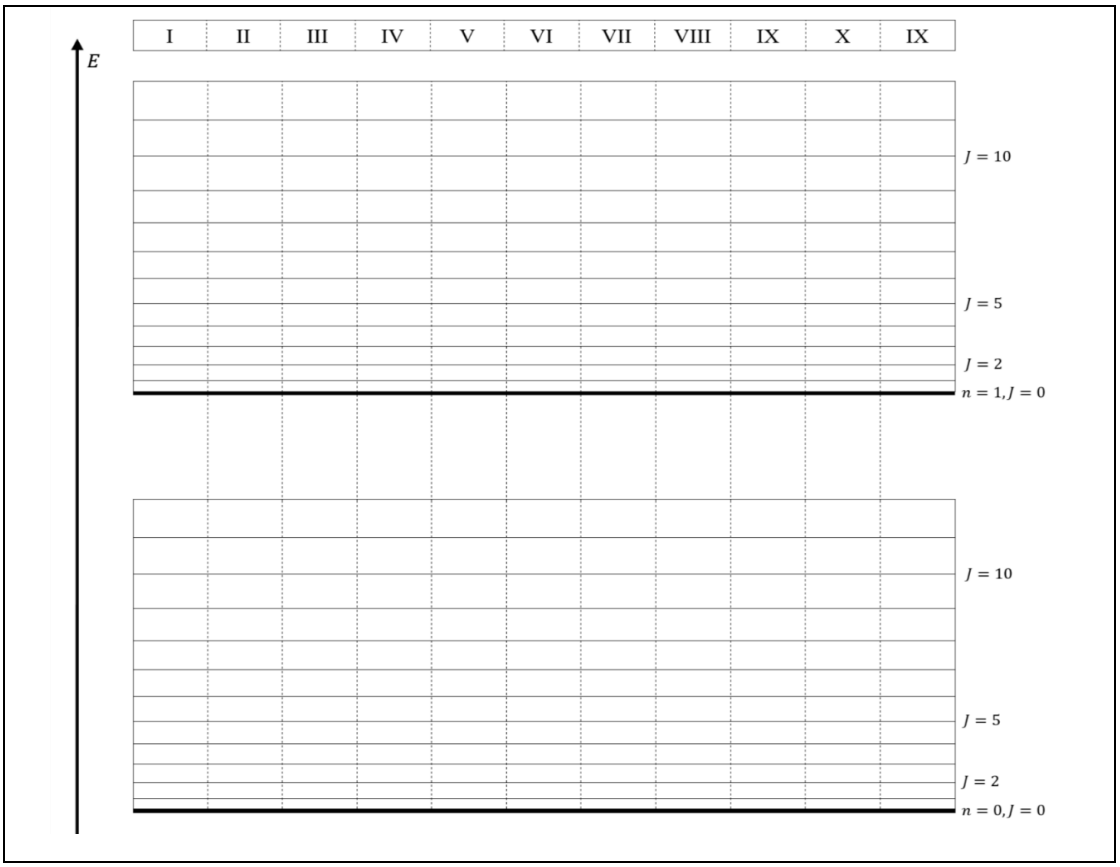


Abb. 2: Ramanspektrum von CO.

i) Zeichnen Sie die im Spektrum nummerierten Übergänge in das nachfolgende Energieniveauschema ein.



j) Berechnen Sie die Wellenlänge des Anregungslasers und geben Sie die Farbe dessen Lichts an.

Innerhalb einer großen Menge von Molekülen ist das Verhältnis der Anzahl der Moleküle in einem Zustand mit der Rotationsquantenzahl J zu der Zahl der Moleküle im Grundzustand, N_0, bei einer gegebenen Temperatur T durch die *BOLTZMANNstatistik* gegeben:

$$\frac{N_J}{N_0} = \frac{g_J}{g_0} e^{-\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)},$$

Für einen Zustand mit der Rotationsquantenzahl J ist $\Delta E = E_J - E_0$ und g_J der Entartungsgrad des Niveaus, also die Anzahl verschiedener Zustände mit gleicher Rotationsenergie E_J. Die Intensität eines Übergangs nimmt mit steigender Anzahl der Moleküle im anfänglichen Rotationsniveau zu.

k) Kreuzen Sie an, wie sich der Entartungsgrad mit zunehmender Rotationsquantenzahl ändert und begründen Sie Ihre Entscheidung.

1. g_J nimmt für höhere J ab.
2. g_J ist für alle J gleich groß.
3. g_J nimmt für höhere J zu.

l) Begründen Sie, wie sich das gemessene Ramanspektrum bei einer Temperaturerhöhung verändert.

Aufgabe 4-05 **Kleiner Drehwurm gefällig?** **34 Punkte**

a) Aus den ersten beiden Gleichungen: $L = \sqrt{2IE} = \sqrt{\hbar^2 J(J+1)} = \hbar\sqrt{J(J+1)}$

b) $\Delta E_J = E_{J+1} - E_J = \frac{\hbar^2}{2I}\big((J+1)(J+2) - J(J+1)\big) = \frac{\hbar^2}{2I}(J+1)(J+2-J) = \frac{\hbar^2}{I}(J+1)$

c) $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$

d)

$\tilde{\nu}[\boldsymbol{cm^{-1}}]$	J
15,3	3
23,0	5
38,4	9
49,9	12
65,2	16
69,1	17
95,8	24

e) Durchschnittlicher Linienabstand aus der Tabelle ist $\Delta\tilde{\nu} = \frac{38{,}4-15{,}3}{9-3}\,\mathrm{cm^{-1}} = 3{,}85\,\mathrm{cm^{-1}}$ – alle anderen Intervalle als $3 \leq J \leq 9$ werden für die Durchschnittsbildung ebenfalls als richtig gewertet.
das entspricht $\Delta\Delta E = hc\Delta\tilde{\nu} = 6{,}626 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J\,s} \cdot 2{,}998 \cdot 10^{8}\,\mathrm{m\,s^{-1}} \cdot 385\,\mathrm{m^{-1}} = 7{,}648 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J}$. Der Abstand der Linien folgt aus b): $\Delta\Delta E = \Delta E_{J+1} - \Delta E_J = \frac{\hbar^2}{I}(J+2-J-1) = \frac{\hbar^2}{I}$,
damit ist $I = \frac{\hbar^2}{\Delta\Delta E} = \frac{(1{,}055 \cdot 10^{-34}\,Js)^2}{7{,}648 \cdot 10^{-23}\,J} = 1{,}462 \cdot 10^{-46}\,\mathrm{kg\,m^2}$.
Die reduzierte Masse von $^{12}C^{16}O$ beträgt $\frac{12 \cdot 16}{12+16}\mathrm{u} = 6{,}857 \cdot 1{,}661 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg} = 1{,}139 \cdot 10^{-26}\,\mathrm{kg}$ und damit $r = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{1{,}462 \cdot 10^{-46}\,\mathrm{kg\,m^2}}{1{,}139 \cdot 10^{-26}\,\mathrm{kg}}} = 113\,\mathrm{pm}$.

f) Ein Wassermolekül hat drei Hauptträgheitsachsen, für die das Trägheitsmoment verschieden ist. Daher besteht sein Rotationsspektrum aus einer Vielzahl von Absorptionen mit uneinheitlichem Linienabstand. Um eine freie Rotation der Moleküle zu ermöglichen, müssen Rotationsspektren in der Gasphase aufgenommen werden.

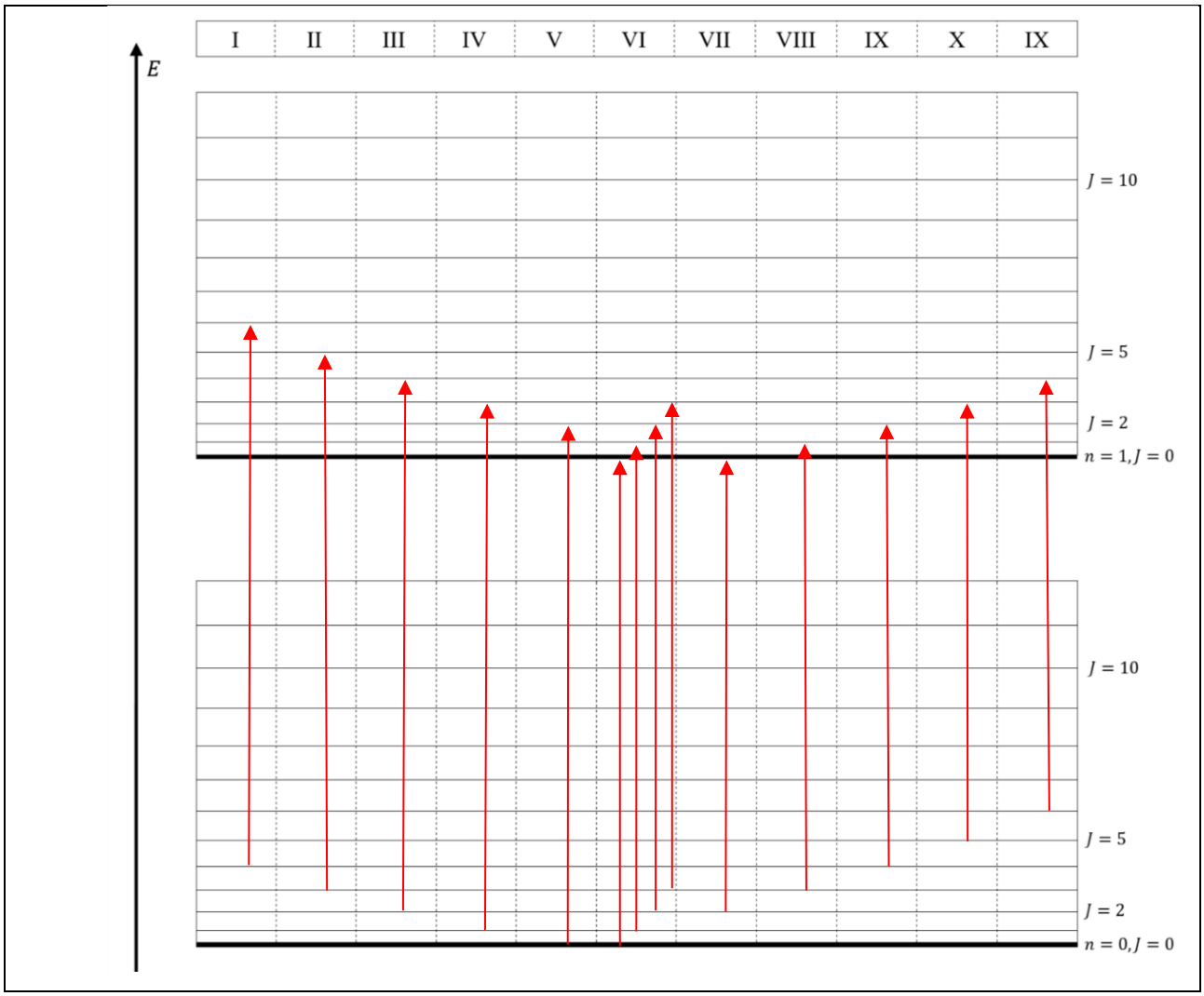
g) Die

	Bindende Valenz-e	Antibindende Valenz-e	Bindungsordnung
CO	8	2	3
NO	8	3	2,5
O_2	8	4	2

Bindungsordnungen für CO, NO und O_2 betragen 3, 2,5 und 2, wobei die Bindungsordnung bei diesen recht ähnlichen Molekülen mit der Stärke der Bindung korreliert. Eine stärkere Bindung ist gleichbedeutend mit einer größeren Kraftkonstante, daher sind für NO und O_2 kleinere Kraftkonstanten als für CO zu erwarten.

h) $E_0 = h\nu\left(0 + \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}\hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2} \cdot 1{,}055 \cdot 10^{-34}\,Js \cdot \sqrt{\frac{1855\,N\,m^{-1}}{1{,}139 \cdot 10^{-26}\,kg}} = 2{,}129 \cdot 10^{-20}\,J$

i)



j) Die bei der Schwingungsanregung absorbierte Energie beträgt $\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu\left(1 + \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right) = h\nu = \hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}} = 1{,}055 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J\,s} \cdot \sqrt{\frac{1855\,\mathrm{N\,m^{-1}}}{1{,}139 \cdot 10^{-26}\,\mathrm{kg}}} = 4{,}258 \cdot 10^{-20}\,J$ (oder aus h): $\Delta E = 2E_0$), das entspricht $\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{4{,}256 \cdot 10^{-20}\,\mathrm{J}}{6{,}626 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J\,s} \cdot 2{,}998 \cdot 10^{8}\,\mathrm{m\,s^{-1}}} = 2143\,\mathrm{cm^{-1}}$.
Dargestellt sind die Übergänge für $\Delta n = +1$, die Wellenzahl des Lasers ist die Summe aus der Wellenzahl der Linie VI und der Energie für die Schwingungsanregung: $\tilde{\nu} = (2143 + 18940)\,\mathrm{cm^{-1}} = 21083\,\mathrm{cm^{-1}}$.
Schließlich ist die Wellenlänge $\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{21083\,cm^{-1}} = 474\,\mathrm{nm}$. Das Laserlicht ist cyanblau/türkis (blau, grün).

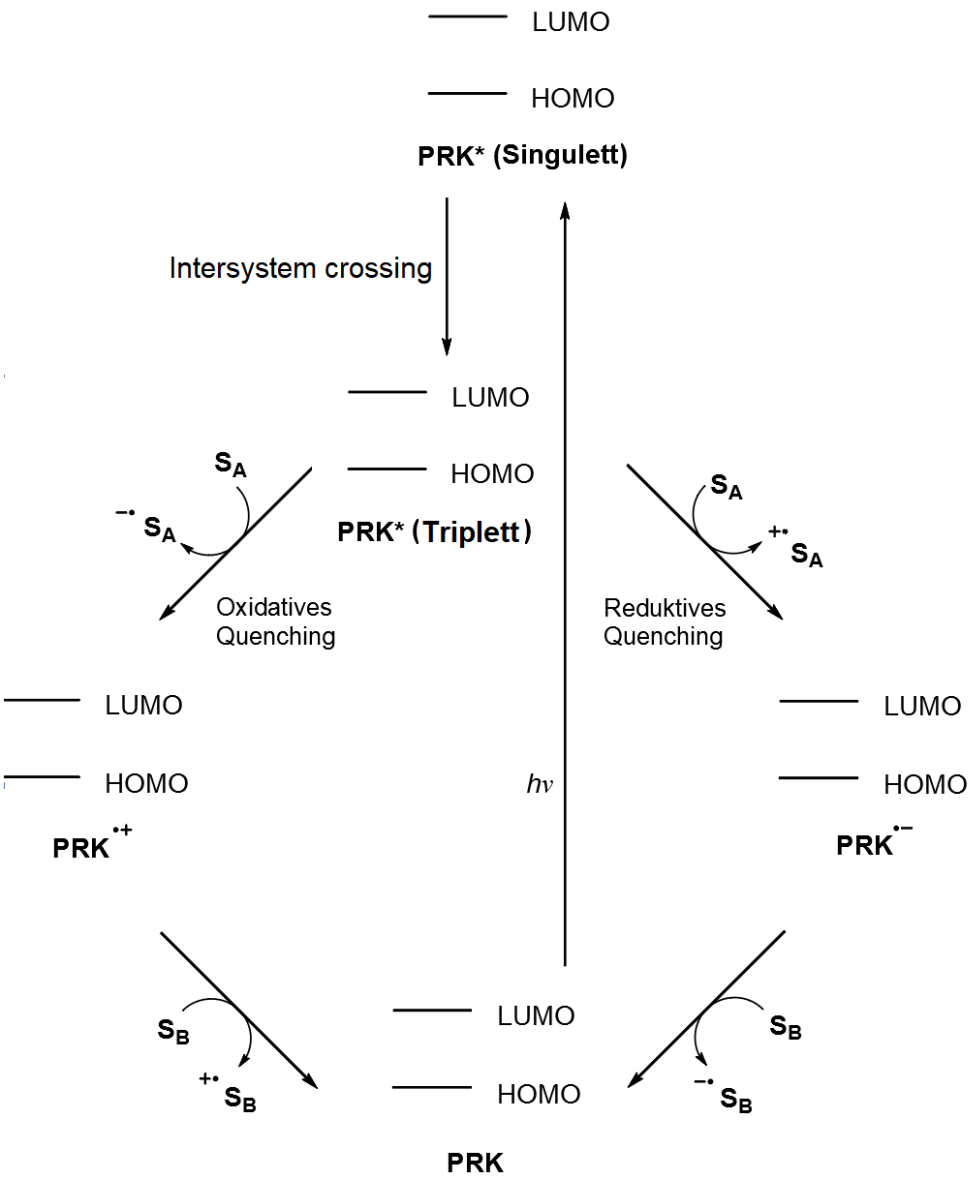
k) g_J nimmt für höhere J zu. Der Exponentialterm ist monoton sinkend, das beobachtete Intensitätsverhältnis ergibt sich nur, falls die Entartung mit zunehmender Energie steigt. Der Grund dafür ist die Orientierungsquantisierung eines rotierenden Moleküls, die mehr Zustände für schneller rotierende Moleküle ermöglicht.

l) Die Wellenzahlen der Absorptionslinien verändern sich nicht, da die Energieniveaus temperaturunabhängig sind. Mit der Temperatur im Nenner des Exponentialterms sind bei höheren Temperaturen aber mehr Energieniveaus mit höherer Rotationsquantenzahl populiert und Absorptionen mit größerem J haben daher eine höhere Intensität.

Aufgabe 4-06 Licht an, Bühne frei für Photoredoxkatalysatoren 33 Punkte

Licht kann in der organischen Synthese verwendet werden, um die besondere Reaktivität angeregter Zustände auszunutzen. So können beispielsweise pericyclische Reaktionen, Umlagerungen oder homolytische Bindungsspaltungen ermöglicht werden. Das Portfolio an Reaktionen lässt sich durch die Verwendung von Photoredoxkatalysatoren (PRK) erweitern. PRK können Licht absorbieren und werden dadurch in einen angeregten Zustand versetzt, in dem sie sowohl Elektronen abgeben als auch aufnehmen können. Am Ende des Katalysezyklus liegt der PRK wieder in seiner Ursprungsform vor.

a) *Geben Sie die elektronischen Zustände von PRK, PRK* (Singulett), PRK* (Triplett),PRK·– und PRK·+ an. Achten Sie auf den Spinzustand.*



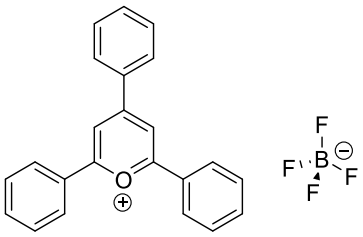
Der Singulett-Zustand von PKR* kann über Intersystem Crossing in den Triplett-Zustand übergehen.

b) Begründen Sie die relative energetische Lage im Vergleich zum Singulett-Zustand.

Sowohl der Singulett- als auch der Triplett-Zustand können unter Abgabe eines Photons in den Grundzustand relaxieren, wenn sie nicht mit einem Substratmolekül reagieren. Dabei sind beide Prozesse unterschiedlich schnell und tragen auch unterschiedliche Namen.

c) Geben Sie die Namen der beiden Relaxationsprozesse an und begründen Sie, welcher der Prozesse eine höhere Geschwindigkeitskonstante aufweist.

Ein bekannter PRK ist 2,4,6-Triphenylpyryliumtetraflouroborat (TPT), welcher sowohl bei 417 nm, als auch bei 369 nm absorbiert.



TPT

d) Die Aussagen beziehen sich auf Reaktionen, die durch PRK vermittelt werden. Wählen Sie die korrekten Aussagen aus.

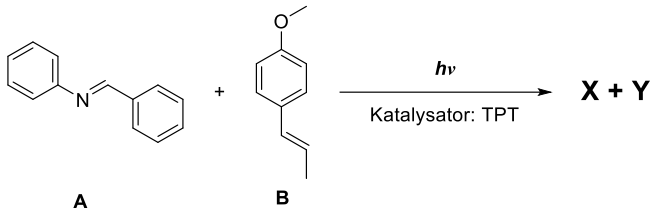
1) Die Verwendung von sichtbarem Licht, im Vergleich zur energiereicheren UV-Strahlung, ist vorteilhaft, da weniger Nebenreaktionen auftreten.	
2) Idealerweise sollte UV-Strahlung verwendet werden. Sie ist energiereicher als sichtbares Licht und ermöglicht daher auch mehr Reaktionen.	
3) Es sollte sichtbares Licht verwendet werden. Da sie energieärmer als UV-Strahlung ist, erwärmt sich das Reaktionsgemisch weniger und muss nicht gekühlt werden.	
4) Da UV-Strahlung von den meisten Lösungsmitteln nicht absorbiert wird, sondern nur von den Reaktanden, ist die Reaktion selektiver als bei Verwendung von sichtbarem Licht.	

Eine wichtige Größe ist die Lebensdauer τ_0 des angeregten Zustands des Photoredoxkatalysators.

e) Wählen Sie die korrekten Aussagen aus.

1) τ sollte möglichst kleine Werte annehmen, damit der Katalysezyklus effizient abläuft. Eine lange Lebensdauer würde auf einen zu stabilen angeregten Zustand hindeuten, welcher schlecht mit dem Substrat weiter reagiert.	
2) Je länger die Lebensdauer des angeregten Zustands ist, desto langsamer ist auch die katalysierte Reaktion. Dieser Schritt ist nämlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. Deshalb sollte τ möglichst kurz sein.	
3) Die Lebensdauer des angeregten Zustands sollte möglichst lang sein, damit er viel Lichtenergie absorbieren kann. Diese gespeicherte Energie gibt es an die Substrate weiter, wodurch die Reaktion beschleunigt wird.	
4) Wenn der angeregte Zustand eine lange Lebensdauer hat, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass es ein Substratmolekül trifft und mit diesem reagiert, bevor es in den Grundzustand relaxieren kann.	

TPT kann beispielsweise Cycloadditionen katalysieren. Ein Bespiel ist die Reaktion von **A** und **B**. Die beiden Produkte **X** und **Y** sind Diastereomere.



Um den Mechanismus der Reaktion aufzuklären, wurde zuerst untersucht, mit welchem der beiden Substrate der Katalysator im angeregten Zustand (TPT*) reagiert. Dazu wird eine Lösung von TPT mit unterschiedlichen Konzentrationen von **A** oder **B** mit Licht bestrahlt. Reagiert der angeregte Zustand nicht mit dem entsprechenden Edukt, fällt er in den Grundzustand zurück und sendet dabei ein Photon aus, welches detektiert wird. Auch durch Umsetzung mit dem Edukt fällt er in den Grundzustand zurück, wobei kein Photon emittiert wird. Diese Verringerung der Emissionsintensität des Photoredoxkatalysators wird als *Quenching* bezeichnet und zeigt an, dass **B** mit TPT* reagiert. Die Geschwindigkeitskonstante k_q dieser Reaktion wird mithilfe der Stern-Volmer-Gleichung berechnet:

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} - 1 = \tau_0 \cdot k_q \cdot c(\mathbf{B})$$

Hierbei sind Φ_0 und Φ die Quantenausbeute der beobachteten Lumineszenz (Verhältnis der Intensität des emittierten und absorbierten Lichts) bei Abwesenheit bzw. Anwesenheit von **B**. τ_0 von TPT beträgt 4,38 ns. Φ wurde für unterschiedliche Konzentrationen von **B** bestimmt (Tabelle 1).

c(**B**) in mmol/L	Φ
0	0,5800
0,2	0,5720
0,4	0,5642
0,6	0,5566
0,8	0,5492
1,0	0,5420

f) Bestimmen Sie durch eine geeignete Auftragung die Geschwindigkeitskonstante kq. Geben Sie das Ergebnis in der Einheit L · mol-1 · s-1 an.

Damit Sie ein Gefühl dafür bekommen, wie schnell die Reaktion ist, vergleichen wir sie mit einer idealisierten bimolekularen Modellreaktion zwischen den Teilchen **M** und **N**, die am Diffusionslimit abläuft (Reaktion, deren Aktivierungsenergie so klein ist, dass die Geschwindigkeit allein davon abhängt, dass sich **M** und **N** in Lösung treffen).

Die Geschwindigkeitskonstante k_d ist hierbei:

$$k_d = 4 \cdot \pi \cdot N_A \cdot r \cdot (D(\mathbf{M}) + D(\mathbf{N}))$$

mit r als der Abstand zwischen **M** und **N**, bei der die Reaktion eintritt, sowie der Diffusionskonstante D. D ist über die Stokes-Einstein-Gleichung definiert:

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R_0}$$

Hierbei sind η die Viskosität des Lösungsmittels und R_0 der hydrodynamische Radius des Teilchens. Nehmen Sie an, dass die Reaktion bei 25°C in Acetonitril durchgeführt wird

(η = 0,316 g/(m · s)), **M** und **N** den gleichen hydrodynamischen Radius haben und die Reaktion eintritt, wenn $r = 2 \cdot R_0$ ist.

g) Berechnen Sie kd. Geben Sie das Ergebnis in der Einheit L · mol-1 · s-1 an.

Nun wird der Mechanismus der Photoreaktion genauer untersucht:

(1) Die Reaktionsgleichung besteht aus Einzelschritten: Anregung des PKR durch Absorption eines Photons, Relaxation (durch Abgabe eines Photons oder Wärme) und reduktives Quenching des PRK durch **B**. Dabei werden Photonen absorbiert und emittiert. Sie können wie Moleküle betrachtet werden.

(2) Die Quantenausbeute Φ ist mdefiniert als:

$$\Phi = \frac{I_{\text{Em}}}{I_{\text{Abs}}} = \frac{k_{\text{Em}} \cdot c(\text{PRK*})}{k_{\text{Abs}} \cdot c(\text{PRK})}$$

(3) Die Lebensdauer des angeregten Zustands τ_0 ist definiert als:

$$\tau_0 = \frac{1}{k_{\text{Em}} + k_{\text{ic}}}$$

(4) Es besteht ein Fließgleichgewicht (steady-state) in Bezug auf die Konzentration des PKR*.

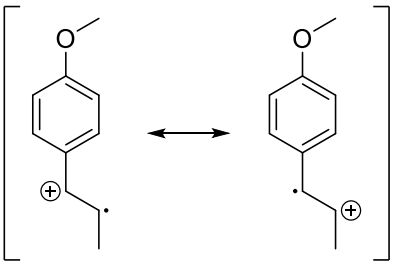
h) Leiten Sie unter diesen Annahmen die Stern-Volmer-Gleichung her.

Bei der Reaktion von TPT* mit **B** handelt es sich um reduktives Quenching.

i) Zeichnen Sie drei mesomere Grenzstrukturen für die Zwischenstufe des Photoredoxkatalysators TPT.

Wir betrachten zum Schluss zwei mesomere Grenzstrukturen des gebildeten Zwischenprodukts aus **B**.

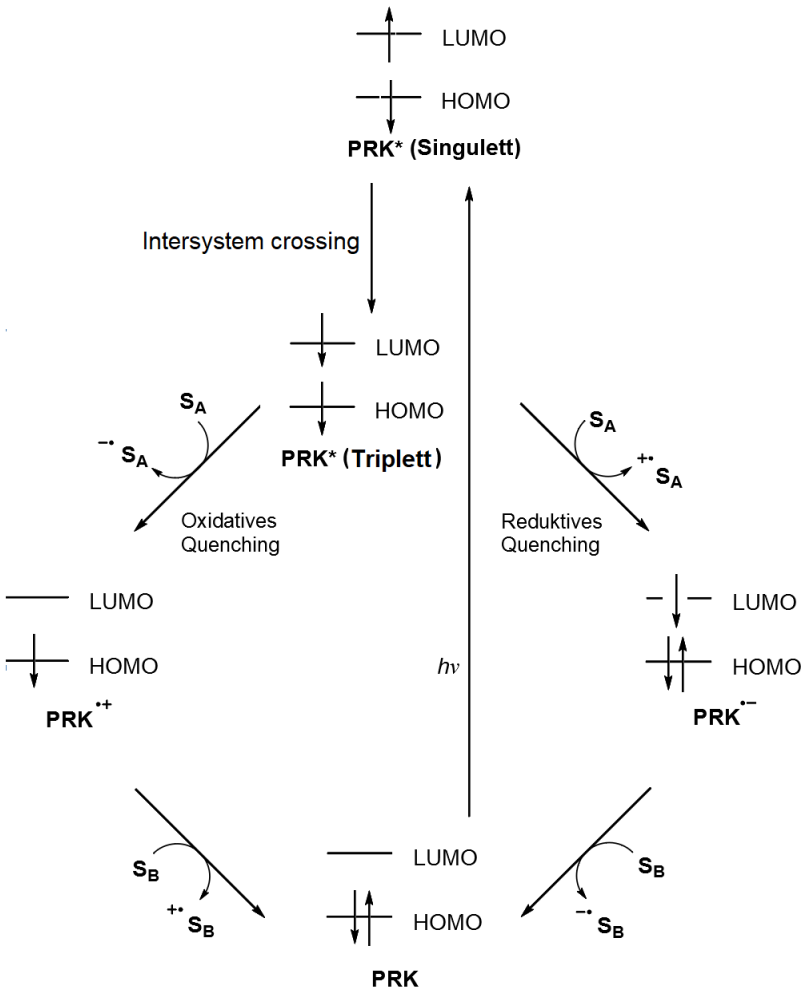
j) Begründen Sie, welche von den gezeigten mesomeren Grenzstrukturen (B1 und B2) energetisch günstiger ist.



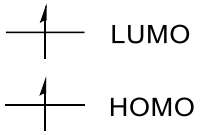
B1 **B2**

Aufgabe 4-06 Licht an, Bühne frei für Photoredoxkatalysatoren 33 Punkte

a)



b)



PRK* (Triplett) (beide Elektronen haben den gleichen Spin)

Begründung über die Hundsche Regel: Der Gesamtspin sollte den maximalen Wert annehmen, d.h. die Elektronenspins sind, wenn es das Pauli-Prinzip* zulässt, möglichst parallel zueinander orientiert. Im Triplett-Zustand sind beide Elektronenspins parallel ausgerichtet im Gegensatz zum Singulett-Zustand. Daher ist der Triplett-Zustand energetisch günstiger (liegt also unterhalb des Singulett-Zustands).

*Hinweis: Da die zwei Elektronen sich im angeregten Zustand in zwei unterschiedlichen Orbitalen aufhalten, ist es nach dem Pauli-prinzip zulässig, dass ihre Spins auch parallel ausgerichtet sind.

Erweiterter Hinweis: Die Hundsche Regel gilt nur für Atome mit geringer Kernladungszahl (wir sind in der OC und betrachten hauptsächlich Elemente der 1. und 2. Periode). Hier können wir näherungsweise die Wechselwirkung zwischen dem

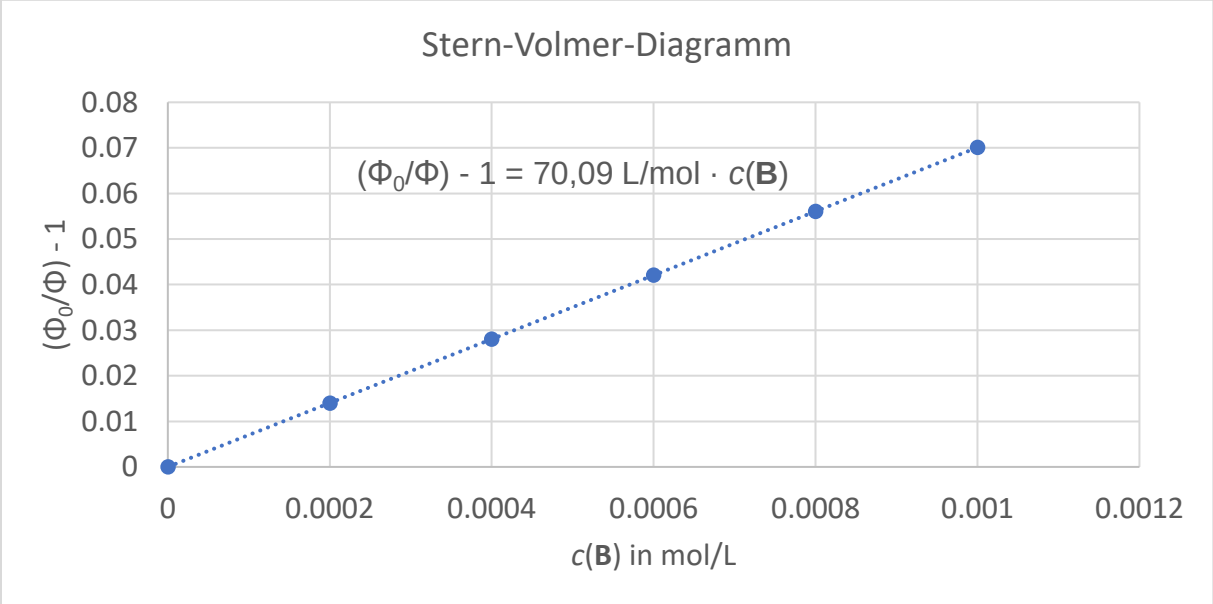
Bahndrehimpuls *l* des Elektrons mit seinem Spin *s* (das ist sein Eigendrehimpuls) vernachlässigen und können sie separat voneinander betrachten. Dadurch, dass im Singulett-Zustand die beiden Elektronen einen geringeren durchschnittlichen Abstand zueinander haben, schirmen sie sich gegenseitig von der positiven Kernladung ab und werden schwächer gebunden (bzw. sie stoßen sich gegenseitig wegen Coulomb-Wechselwirkung ab), was energetisch ungünstig ist. Beim Triplett-Zustand hingegen ist die durchschnittliche Distanz der beiden Elektronen größer, sodass sie sich weniger stark gegenseitig abschirmen und besser vom Kern angezogen werden. Daher ist der Triplett-Zustand energetisch günstiger.

c) Relaxation aus dem Singulett-Zustand: Fluoreszenz
Relaxation aus dem Triplett-Zustand: Phosphoreszenz

Die Phosphoreszenz hat eine kleinere Geschwindigkeitskonstante, da der Vorgang im Gegensatz zur Fluoreszenz spinverboten ist.

d) (1) ist richtig
e) (4) ist richtig
f)

c(**B**) in 10^{-3} mol/L	$(\Phi_0/\Phi) - 1$
0	0
0,2	0,01399
0,4	0,02800
0,6	0,04204
0,8	0,05608
1,0	0,07011



Berechnung von k_q aus der Steigung m:

$$m = \tau_0 \cdot k_q \Leftrightarrow k_q = \frac{m}{\tau_0} = \frac{70{,}09\ \text{L/mol}}{4{,}38 \cdot 10^{-9}\ \text{s}} = 1{,}600 \cdot 10^{10}\ \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

g) Da **M** und **N** den gleichen hydrodynamischen Radius haben, sind $D(\mathbf{M}) = D(\mathbf{N}) = D$.

$$k_\mathrm{d} = 4 \cdot \pi \cdot N_\mathrm{A} \cdot r \cdot 2 \cdot D = 8 \cdot \pi \cdot N_\mathrm{A} \cdot r \cdot D$$

Nun die Stokes-Einstein-Gleichung einsetzen:

$$k_\mathrm{d} = 8 \cdot \pi \cdot N_\mathrm{A} \cdot r \cdot \frac{k_\mathrm{B} \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R_0} = \frac{4 \cdot r \cdot R \cdot T}{3 \cdot \eta \cdot R_0}$$

Und die Bedingung $r = 2 \cdot R_0$:

$$k_\mathrm{d} = \frac{4 \cdot 2 \cdot R_0 \cdot R \cdot T}{3 \cdot \eta \cdot R_0} = \frac{8 \cdot R \cdot T}{3 \cdot \eta} = \frac{8 \cdot 8{,}314 \ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}} \cdot 298{,}15 \ \mathrm{K}}{3 \cdot \ 0{,}316 \cdot 10^{-3} \ \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m} \cdot \mathrm{s}}}$$

$$= 20{,}9 \cdot 10^6 \ \frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{s}} = 2{,}09 \cdot 10^{10} \ \frac{\mathrm{L}}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{s}}$$

Hinweis: Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion zwischen PKR* und **B** befindet sich in der gleichen Größenordnung wie eine Reaktion am Diffusionslimit. Sie ist nur geringfügig langsamer. Damit handelt es sich um eine sehr schnelle Reaktion.

h) Gleichungen aufstellen.

$$\mathrm{PRK} + h\nu_\mathrm{Abs} \xrightarrow{k_\mathrm{Abs}} \mathrm{PRK}^*$$

$$\mathrm{PRK}^* \xrightarrow{k_\mathrm{Em}} \mathrm{PRK} + h\nu_\mathrm{Em}$$

$$\mathrm{PRK}^* \xrightarrow{k_\mathrm{ic}} \mathrm{PRK} + \text{Wärme}$$

$$\mathrm{PRK}^* + \mathbf{B} \xrightarrow{k_\mathrm{q}} \mathrm{PRK}^- + \mathbf{B}^+$$

1.) Das Geschwindigkeits-Konzentrations-Gesetz aufstellen.

$$\frac{d\,c(\mathrm{PRK}^*)}{dt} = k_\mathrm{Abs} \cdot c(\mathrm{PRK}) \ - k_\mathrm{Em} \cdot c(\mathrm{PRK}^*) \ - k_\mathrm{ic} \cdot c(\mathrm{PRK}^*) \ - \ k_\mathrm{q} \cdot c(\mathrm{PRK}^*) \cdot c(\mathbf{B})$$

2.) Fließgleichgewicht nutzen:

$$\frac{d\,c(\mathrm{PRK}^*)}{dt} = 0$$

2.) Gleich 0 setzen, Umformen und in die Definition für Φ einsetzen.

$$k_\mathrm{Abs} \cdot c(\mathrm{PRK}) \ - k_\mathrm{Em} \cdot c(\mathrm{PRK}^*) \ - k_\mathrm{ic} \cdot c(\mathrm{PRK}^*) \ - \ k_\mathrm{q} \cdot c(\mathrm{PRK}^*) \cdot c(\mathbf{B}) = 0$$

$$k_\mathrm{Abs} \cdot c(\mathrm{PRK}) = \ k_\mathrm{Em} \cdot c(\mathrm{PRK}^*) + k_\mathrm{ic} \cdot c(\mathrm{PRK}^*) + \ k_\mathrm{q} \cdot c(\mathrm{PRK}^*) \cdot c(\mathbf{B})$$

$$\Phi = \frac{k_\mathrm{Em} \cdot c(\mathrm{PRK}^*)}{k_\mathrm{Abs} \cdot c(\mathrm{PRK})} = \frac{k_\mathrm{Em} \cdot c(\mathrm{PRK}^*)}{k_\mathrm{Em} \cdot c(\mathrm{PRK}^*) + k_\mathrm{ic} \cdot c(\mathrm{PRK}^*) + \ k_\mathrm{q} \cdot c(\mathrm{PRK}^*) \cdot c(\mathbf{B})} = \frac{k_\mathrm{Em}}{k_\mathrm{Em} + k_\mathrm{ic} + \ k_\mathrm{q} \cdot c(\mathbf{B})}$$

3.) Bedingung $c(\mathbf{B}) = 0$ mol/L für Φ_0 verwenden.

$$\Phi_0 = \frac{k_\mathrm{Em}}{k_\mathrm{Em} + k_\mathrm{ic} + \ k_\mathrm{q} \cdot 0 \ \mathrm{mol/L}} = \frac{k_\mathrm{Em}}{k_\mathrm{Em} + k_\mathrm{w}}$$

4.) Φ_0 durch Φ teilen.

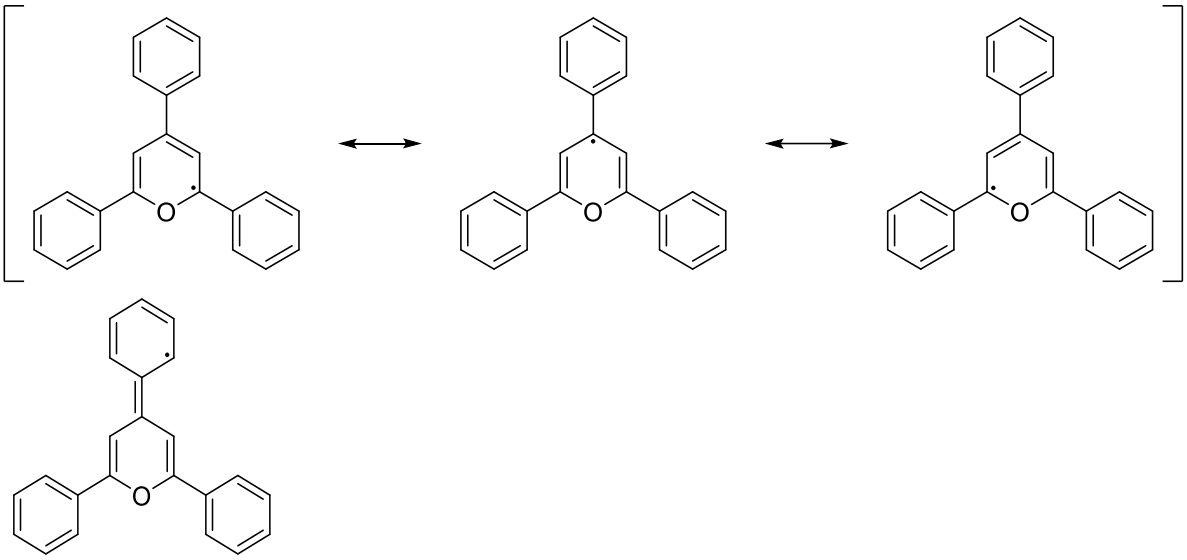
$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = \frac{k_{\mathrm{Em}}}{k_{\mathrm{Em}} + k_{\mathrm{ic}}} \cdot \frac{k_{\mathrm{Em}} + k_{\mathrm{ic}} + k_{\mathrm{q}} \cdot c(\mathbf{B})}{k_{\mathrm{Em}}} = \frac{k_{\mathrm{Em}} + k_{\mathrm{ic}} + k_{\mathrm{q}} \cdot c(\mathbf{B})}{k_{\mathrm{Em}} + k_{\mathrm{ic}}} = \frac{k_{\mathrm{Em}} + k_{\mathrm{ic}}}{k_{\mathrm{Em}} + k_{\mathrm{ic}}} + \frac{k_{\mathrm{q}} \cdot c(\mathbf{B})}{k_{\mathrm{Em}} + k_{\mathrm{ic}}}$$
$$= 1 + \frac{1}{k_{\mathrm{Em}} + k_{\mathrm{ic}}} \cdot k_{\mathrm{q}} \cdot c(\mathbf{B})$$

5.) Definition für τ_0 einsetzen und umstellen.

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = 1 + \tau_0 \cdot k_{\mathrm{q}} \cdot c(\mathbf{B})$$

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} - 1 = \tau_0 \cdot k_{\mathrm{q}} \cdot c(\mathbf{B})$$

i)



j) Sowohl bei Radikalen als auch bei Carbokationen herrscht Elektronenmangel, der durch elektronenschiebende Substituenten, stabilisiert werden sollte. Bei einem Carbokation herrscht ein größerer Elektronenmangel, sodass es sich in der Nähe des am stärksten elektronenschiebenden Substituenten befinden sollte. In diesem Fall ist der Aryl-Ring der stärkere Elektronendonor (+M-Effekt), während die Methylgruppe nur einen +I-Effekt aufweist. Damit ist die Grenzstruktur **B1** energetisch günstiger als **B2**.

Aufgabe 4-07 NMR und Photokatalyse 38 Punkte

Aufgabe 4-07 A Kleine Pausensnacks gefällig? 18 Punkte

Die NMR-Spektroskopie („*Nuclear Magnetic Resonance*") ist eine leistungsfähige Methode zur Strukturaufklärung. Sie nutzt resonante Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten von Atomkernen und elektromagnetischer Strahlung, um Informationen über die chemische Umgebung der Kerne zu erhalten.

a) *Beantworten Sie die folgenden Multiple-Choice-Fragen zu den Grundlagen der NMR-Spektroskopie. Wählen Sie dazu die richtigen Antworten aus.*
(Hinweis: Bei jeder Frage ist mindestens eine Antwort richtig, es können gegebenenfalls auch mehrere Antworten oder alle Antworten richtig sein.)

Die NMR-Spektroskopie ist auch deshalb so leistungsstark und darum bedeutend, weil es sehr viele NMR-aktive Atomkerne gibt und somit eine Vielzahl an Verbindungen unterschiedlicher Elemente untersucht werden kann.

a-1) *Entscheiden Sie welche der folgenden Atomkerne einen Kernspin von Null aufweisen und damit nicht NMR-aktiv sind:*

^{1}H, ^{2}D, ^{6}Li, ^{10}B, ^{11}B, ^{13}C, ^{14}C, ^{14}N, ^{16}O, ^{19}F, ^{31}P, ^{40}Ca, ^{43}Ca, ^{67}Zn

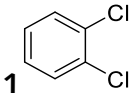
Hinweis: Wenn im Folgenden über NMR-Spektroskopie geschrieben wird, ist damit stets die eindimensionale ^{1}H-NMR-Spektroskopie gemeint.

In NMR-Spektren sind die Signale der untersuchten Atomkerne als Funktion der chemischen Verschiebung aufgetragen. Diese werden in ppm angegeben und bezeichnen bei gleicher magnetischer Feldstärke die relative Abweichung der Resonanzfrequenz eines Signals im Vergleich zu einem Standard, dem 0 ppm zugeordnet werden. Signale, die in den linken Bereich des Spektrums verschoben sind, werden auch als *paramagnetisch-* (oder historisch *tieffeld-*) verschoben bezeichnet. Signale, die in den rechten Bereich des Spektrums verschoben sind, werden als *diamagnetisch-* (oder historisch *hochfeld-*) verschoben bezeichnet. Die historischen Bezeichnungen rühren daher, dass anfangs bei einer konstanten Frequenz die Stärke des magnetischen Feldes verändert wurde (Feld-Scan). Heute werden NMR-Spektren bei konstanter Feldstärke aufgenommen.

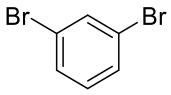
a-2) *Im Folgenden sind einige Aussagen über Resonanzfrequenzen in NMR-Spektren aufgeführt. Geben Sie alle richtigen Antworten an.*

1. Signale höherer Resonanzfrequenz weisen eine Tieffeldverschiebung auf und werden durch eine starke Abschirmung der untersuchten Kerne hervorgerufen. Diese Abschirmung kann unter anderem durch eine Erhöhung der Elektronendichte am untersuchten Kern hervorgerufen werden.
2. Signale niedriger Resonanzfrequenz weisen eine Hochfeldverschiebung auf und sind im Spektrum bei kleineren chemischen Verschiebungen zu finden. Es ist auch möglich, Signale mit negativer chemischer Verschiebung in einem Spektrum zu beobachten.
3. Induktive und mesomere Effekte haben einen maßgeblichen Einfluss auf die chemische Verschiebung der Signale. Ein +M/+I-Effekt sorgt für eine bessere Abschirmung der untersuchten Kerne, während ein -I/-M-Effekt eher für eine Tieffeldverschiebung und höhere Resonanzfrequenzen sorgt.
4. Die Abschirmung eines Kerns geht mit der Erniedrigung der Elektronendichte um diesen Kern einher und verschiebt die Resonanzsignale zu niedrigeren Frequenzen ins Tieffeld.

a-3) Wählen Sie alle Verbindungen aus, die jeweils zwei unterschiedliche chemische Umgebungen für ^{1}H-*Kerne aufweisen.*

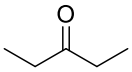


1



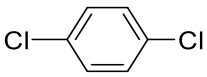
2

3



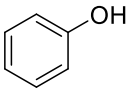
4

5

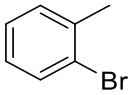


6

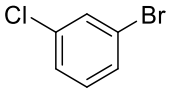
a-4) Wählen Sie alle Strukturen aus, die vier unterschiedliche chemische Umgebungen für ^{1}H-*Kerne aufweisen.*



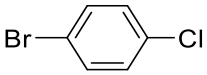
1



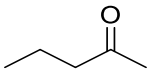
2



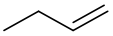
3



4



5



6

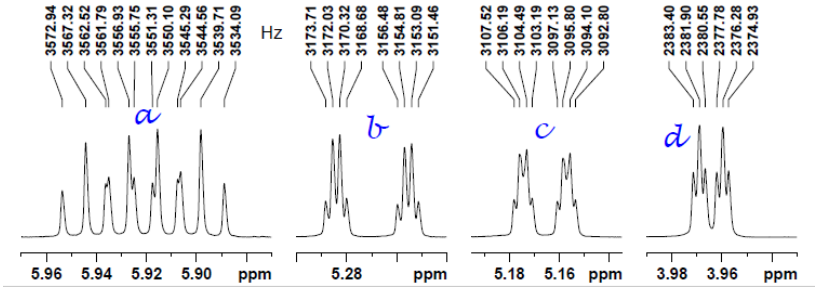
a-5) Im Folgenden sind einige Aussagen zur NMR-Spektroskopie aufgeführt. Geben Sie alle richtigen Antworten an.

1. Das Verhältnis der Höhe der Resonanzsignale entspricht dem Verhältnis der Kernanzahl.
2. Aus der durch Integration gewonnenen Fläche unter einem Signal lassen sich keine weiteren Informationen gewinnen.
3. Die Fläche unter einem Signal entspricht immer einer ganzen Zahl.
4. Die Anzahl der Kerne mit identischer chemischer Verschiebung hat einen Einfluss auf die Fläche des zugehörigen Signals.

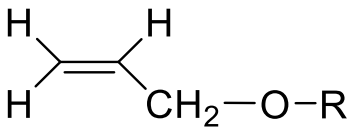
b) Im Folgenden sind die IUPAC-Namen einiger einfacher Verbindungen angegeben. Zeichnen Sie die Strukturformeln und geben Sie für jeden Wasserstoffkern die Multiplizität des erwarteten Signals an. Berücksichtigen Sie lediglich Kopplungen, die über maximal drei Bindungen wirken. Es ist ausreichend, Wasserstoffkerne mit gleicher Multiplizität einmal zu beschriften.
Verbindungen: Bromethan, Methanal, 2-Methylpropansäure, 1-(2-aminoethyl)-3-hydroxy-2,5-Pyrrolidindion.

c) Ordnen Sie den vier angegebenen 1H-NMR-Signalen die Wasserstoffatome der dargestellten Allylgruppe zu, indem Sie die entsprechenden Buchstaben an die Wasserstoffatome schreiben.

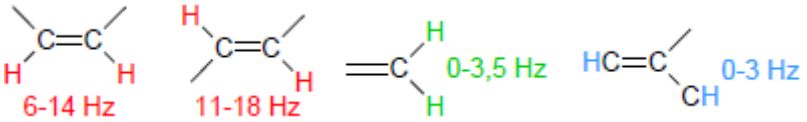
Ausschnitte der Spektren:



Struktur der Allylgruppe:

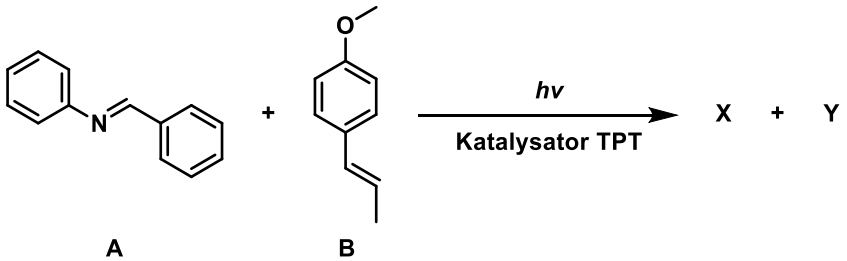


Hinweis: Im Folgenden sind die Beträge von in diesem Kontext wichtigen ^{1}H-^{1}H-*Kopplungskonstanten angegeben.*

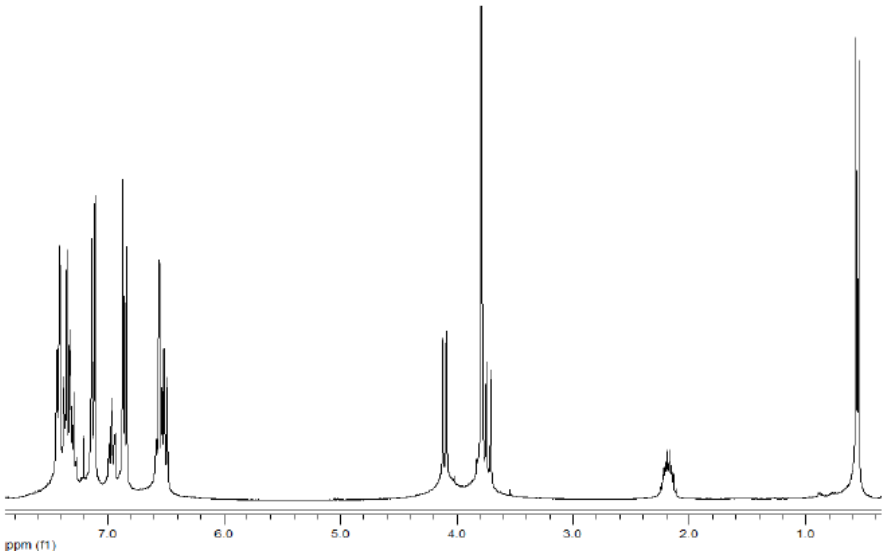


Aufgabe 4-07 B Zweiter Akt – Das große Finale 20 Punkte

Am Beispiel der photoredoxkatalysierten Imino-Diels-Alder-Reaktion aus Aufgabe 4-06 sollen nun Methoden der ^{1}H-NMR-Spektroskopie zur Aufklärung der Produktstruktur verwendet werden.



Als Hauptprodukt wurde die Verbindung **X** als Racemat erhalten, das Nebenprodukt **Y** konnte als ein Diastereomer von **X** identifiziert werden. Aus massenspektrometrischen Messungen wurde für die Produkte eine exakte Masse von 329,1780 bestimmt, was auf die Summenformel $C_{23}H_{23}NO$ schließen lässt. Zusätzlich wurde für die Verbindung **X** folgendes ^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen. Basierend auf diesen Informationen können wir nun schrittweise die Struktur von **X** aufklären.



^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) (δ, ppm): 7.34 (m, 5H), 7.12 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 6.96 (m, 1H), 6.85 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 6.53 (m, 3H), 4.10 (d, 1H, *J* = 10.0 Hz), 3.79 (s, 3H), 3.73 (d, 1H, *J* = 11.0 Hz), 2.17 (m, 1H), 0.56 (d, 3H, *J* = 6.5 Hz).

d) Bestimmen Sie die Zahl der Doppelbindungsäquivalente in den Edukten und im Produkt X.

e) Wählen Sie alle korrekten Aussagen aus.

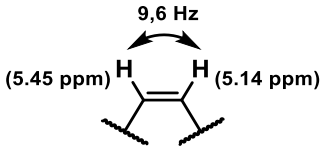
1. In photochemisch erlaubten Cycloadditionsreaktionen ändert sich die Zahl der Doppelbindungsäquivalente nicht, in thermisch erlaubten Cycloadditionsreaktionen verändert sich die Zahl der Doppelbindungsäquivalente um 1.
2. Die Änderung der Zahl der Doppelbindungsäquivalente ist spezifisch für einen Typ der Cycloaddition (z. B. [2+2]-Cycloaddition, [4+2]-Cycloaddition).
3. In einer Cycloadditionsreaktion verringert sich die Zahl der Doppelbindungsäquivalente immer um 1.
4. In einer *retro*-Diels-Alder-Reaktion verringert sich die Zahl der Doppelbindungsäquivalente um 1.
5. In einer [4+4]-Cycloaddition ändert sich die Zahl der Doppelbindungsäquivalente um 2.

f) Bestimmen Sie die Zahl der aromatischen Protonen in Verbindung X, und vergleichen Sie diese mit der Zahl der aromatischen Protonen in den Edukten.

g) Ordnen Sie das Signal bei 3.79 ppm einer funktionellen Gruppe zu und begründen Sie die vergleichsweise hohe chemische Verschiebung.

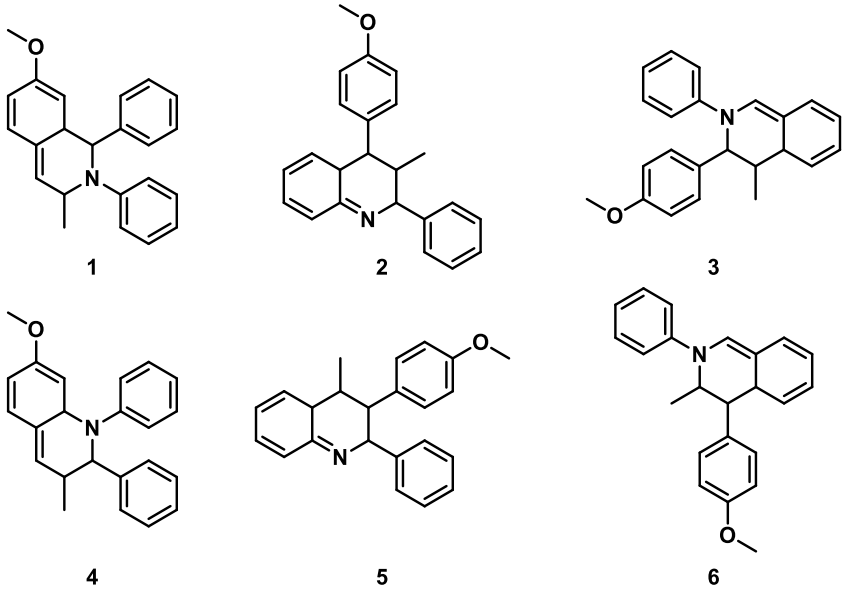
Zur Bestimmung des gebildeten Produktes sind besonders die Signale der Alkyl-Protonen bei 4,10 ppm, 3,73 ppm, 2,17 ppm sowie 0,56 ppm relevant.

h) Geben Sie ein Strukturfragment an, welches die beobachteten Integrale und Kopplungsmuster erklärt. Kürzen Sie Reste ab und markieren Sie die beobachteten Kopplungen wie im folgenden Beispiel gezeigt:



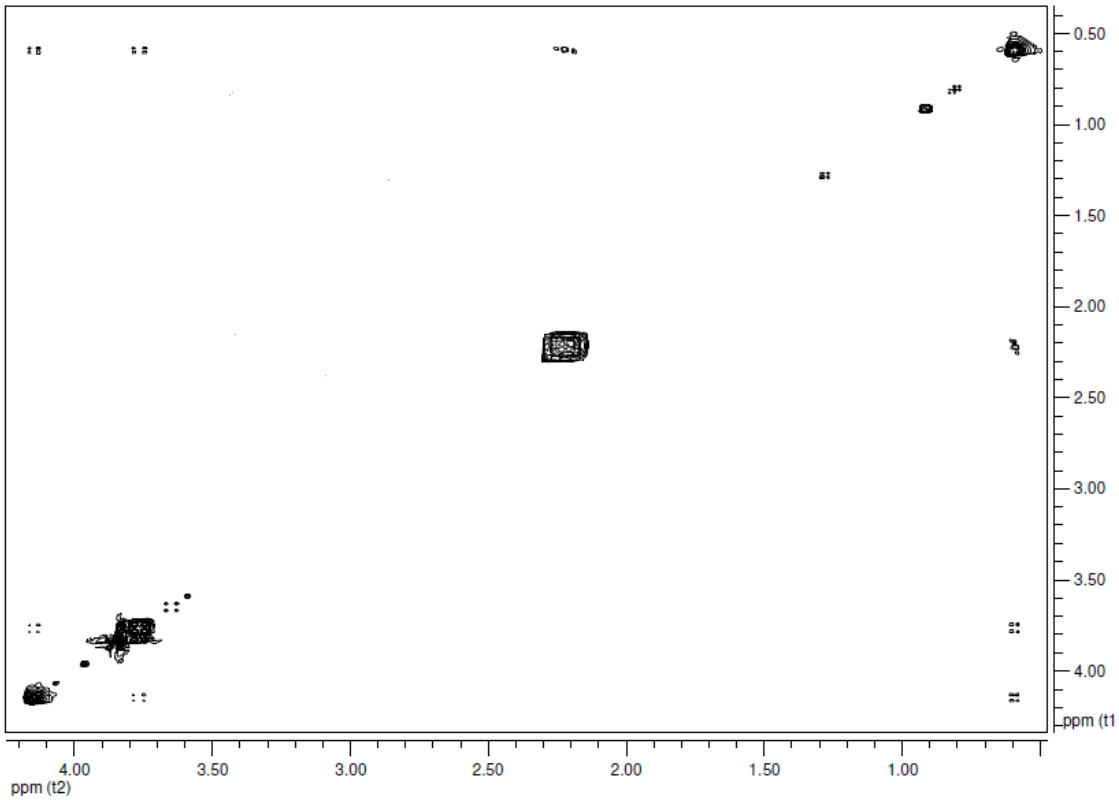
i) Geben Sie analog zur Angabe des NMR-Spektrums oben an, was für ein Signal (Multiplizität, Kopplungskonstanten) für das nicht aufgelöste Multiplett bei 2,17 ppm zu erwarten wäre.

Als Produkt einer formalen Diels-Alder-Reaktion sind prinzipiell die Verbindungen **1–6** denkbar. Aus einer dieser Strukturen wird durch Tautomerisierung das Produkt **X** erhalten.



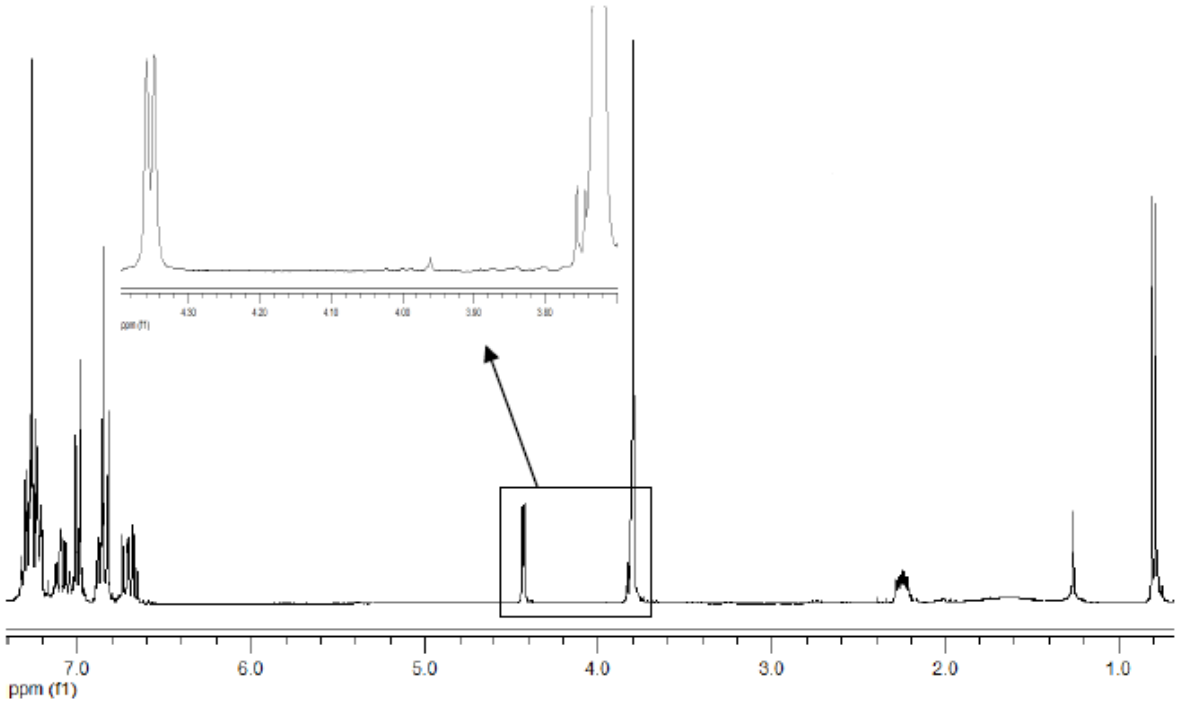
j) Geben Sie basierend auf Ihrem Wissen aus den Aufgabenteilen d) - i) die Struktur von Verbindung X an. Ordnen Sie allen nicht-aromatischen Protonen die entsprechenden chemischen Verschiebungen zu.

Von besonderer Relevanz bei der photoredoxkatalysierten Imino-Diels-Alder-Reaktion ist die Stereochemie an den neu entstandenen stereogenen Zentren. Um diese zu untersuchen, wurden zweidimensionale NOESY-Spektren aufgenommen, bei der der sog. *Nuclear Overhauser Effect* ausgenutzt wird, um Kopplungen zwischen Signalen zu beobachten, die zu Atomen gehören, die sich in räumlicher Nähe zueinander befinden. Auf den Achsen in einem solchen 2D-Spektrum sind die chemischen Verschiebungen aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum aufgetragen, die Signale sind mit Höhenlinien dargestellt. Signale, die außerhalb der Diagonalen durch das Spektrum auftreten, zeigen eine Wechselwirkung der entsprechenden Kerne an.

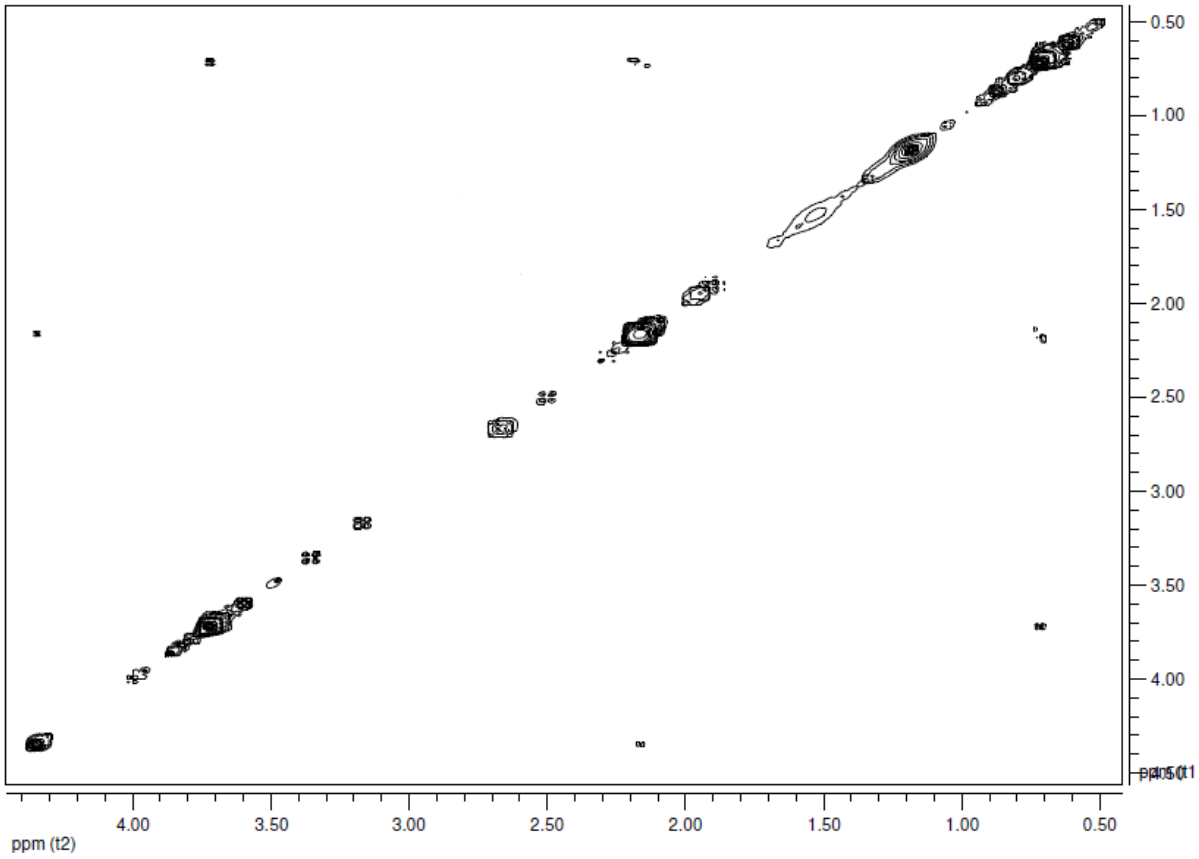


k) Geben Sie die Struktur von Verbindung X unter Angabe der relativen Stereochemie an den drei Stereozentren an, und begründen Sie Ihre Entscheidung.

Für das Nebenprodukt **Y** wurden analog ein ^{1}H- sowie ein NOESY-Spektrum aufgenommen:



^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) (δ, ppm): 7.27 (m, 5H), 7.09 (m, 2H), 6.99 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 6.83 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 6.66 (m, 2H), 4.35 (d, 1H, *J* = 3.3 Hz), 3.75 (d, 1H, *J* = 3.7 Hz), 3.72 (s, 3H), 2.22 (m, 1H), 0.72 (d, 3H, *J* = 6.9 Hz).



l) Geben Sie die Struktur von Y unter Angabe der relativen Stereochemie an. Ordnen Sie allen nicht-aromatischen Protonen die entsprechende chemische Verschiebung zu.

In Verbindungen **X** und **Y** werden sehr unterschiedliche Kopplungskonstanten zwischen den Alkyl-Protonen beobachtet.

m) Wählen Sie die korrekten Aussagen aus.

1. Die Größe der Kopplungskonstante hängt von der Zahl der Bindungen ab, die zwischen den beiden Protonen liegen.
2. In ^{1}H-NMR-Spektren werden ausschließlich Kopplungen über 3 Bindungen beobachtet.
3. Je näher sich zwei Protonen räumlich sind, desto größer ist die Kopplungskonstante.
4. Die Kopplungskonstante bei ^{3}J-Kopplungen hängt vom Dieder-Winkel der koppelnden Protonen zueinander ab.
5. Die Hybridisierung der Kohlenstoffatome, die zwischen zwei koppelnden Protonen liegen, hat einen großen Einfluss auf die Kopplungskonstante.

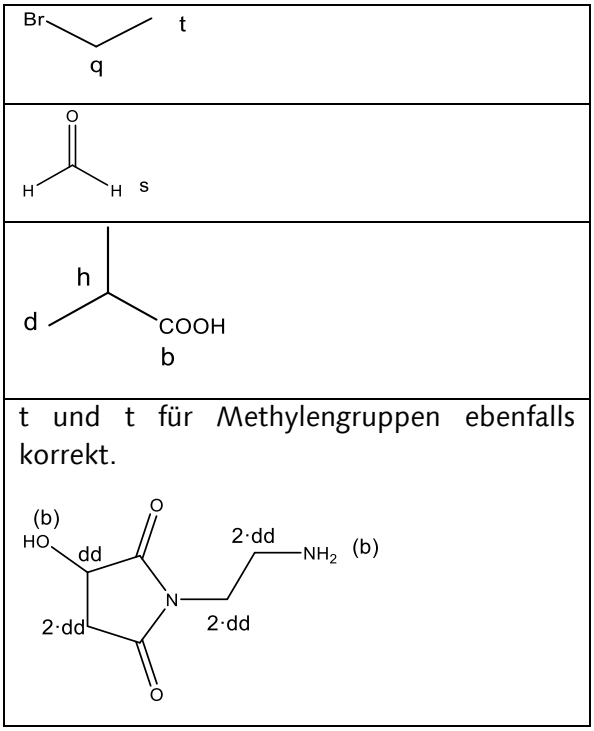
Aufgabe 4-07 NMR und Photokatalyse 38 Punkte

Aufgabe 4-07 A Kleine Pausensnacks gefällig? 18 Punkte

a)

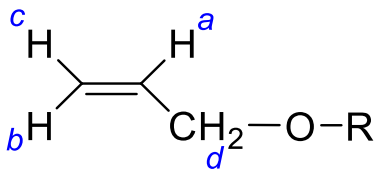
Teilaufgabe	Richtige Antworten
a-1)	aktiv: ^{1}H, ^{2}D, ^{6}Li, ^{10}B, ^{11}B, ^{13}C, ^{14}N, ^{19}F, ^{31}P, ^{43}Ca, ^{67}Zn Nicht aktiv: ^{14}C, ^{16}O, ^{40}Ca,
a-2)	2. und 3.
a-3)	1, 3, 4, 5
a-4)	1, 3, 5
a-5)	4.

b)



s = Singulett, d = Duplett, t = Triplett, q = Quartett, h = Heptett, b = broad signal

c)



Aufgabe 4-07 B **Zweiter Akt – Das große Finale** **20 Punkte**

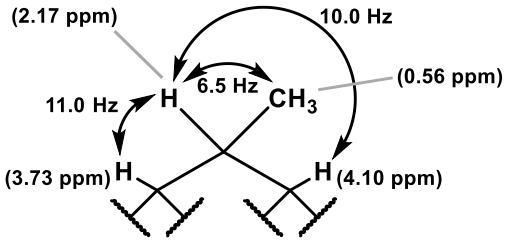
d) Produkt: $\frac{2 \cdot 23-23+1+2}{2}$ = 13 DBÄ, Edukte: A – 9 DBÄ, B – 5 DBÄ, in Summe 14 DBÄ

e) 3.

f) Edukte: 10+4 = 14 aromatische Protonen, Produkt: 13 aromatische Protonen (Signale mit δ > 6 ppm)

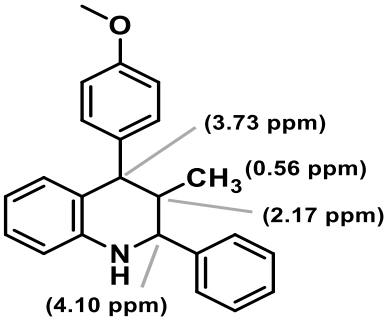
g) Methoxygruppe O–CH_3 Tieffeldverschiebung aufgrund der Entschirmung der H-Kerne durch elektronenziehende Wirkung (hohe Elektronegativität) des Sauerstoffatoms.

h)

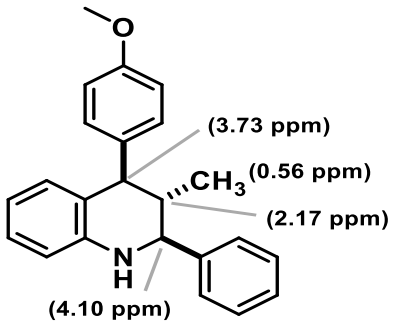


i) 2,17 (ddq, 1H, *J* = 11,0, 10,0, 6,5 Hz)

j)



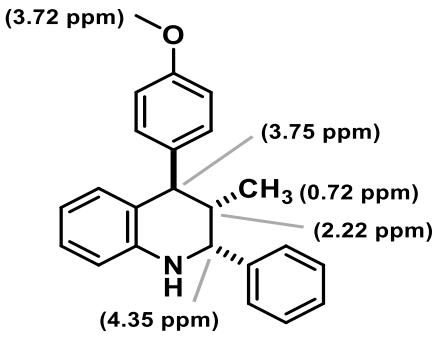
k)



Signal der Methylgruppe bei 0,56 ppm zeigt Wechselwirkungen mit beiden Protonen bei 3,73 ppm und 4,10 ppm, d.h. die Methylgruppe und beide Protonen sollten auf der gleichen Seite des Ringsystems stehen. Dies wird durch das Korrelationssignal der beiden Protonen bei 3,73 und 4,10 ppm sowie die fehlenden Korrelationssignale dieser Protonen mit dem Proton bei 2,17 ppm bestätigt.

Hinweise: Durch den schnellen Austausch mit Protonen aus dem Lösungsmittel sind keine Kopplungen mit dem Proton am Stickstoff zu beobachten. Alternative Begründung über Übergangszustände geben ebenfalls Punkte.

l)



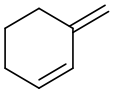
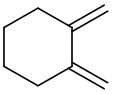
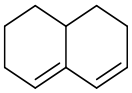
m) Korrekte Antworten 1., 4. Und 5.

Aufgabe 4-08 Pericyclische Reaktionen und Vitamine 33 Punkte

Vitamine sind essenzielle Mikronährstoffe, die Lebewesen für diverse Stoffwechselprozesse benötigen, jedoch nicht (oder nicht in ausreichender Menge) selbst produzieren können. Sie werden mit Buchstaben (A, B, C...) gekennzeichet. Für Vitamine, die miteinander verwandt sind, jedoch in unterschiedlichen Formen existieren, verwendet man Indizes (z. B. Vitamin K_1 und K_2). Viele Vitamine werden vom Körper als Vorstufen, genannt Provitamine, aufgenommen und anschließend in die aktive Form umgewandelt.

Einige wichtige Schritte der Synthesen von Vitaminen – sowohl im Körper, als auch industriell – sind pericyclische Reaktionen. Eine bedeutende pericyclische Reaktion ist die Diels-Alder-Reaktion – eine exotherme Umsetzung eines Diens mit einem Dienophil.

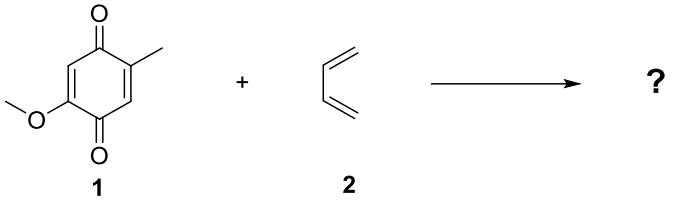
a) *Wählen Sie aus, bei welchen der gegebenen Substanzen eine Diels-Alder-Reaktion als Dien-Komponente möglich ist.*

					
A	B	C	D	E	F

b) *Entscheiden Sie, ob folgende Aussagen zu Diels-Alder-Reaktionen wahr oder falsch sind. Schreiben Sie zu jeder Aussage „wahr" oder „falsch", eine Begründung wird nicht verlangt.*

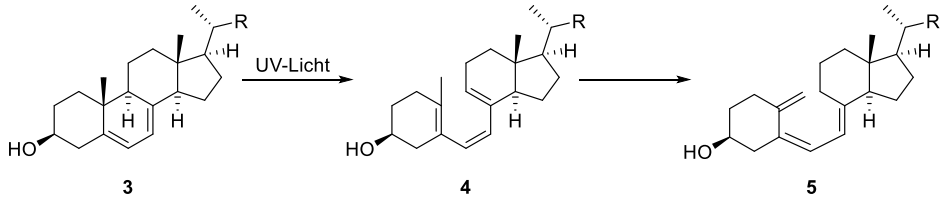
1. Es handelt sich um eine [4+2]-Cycloaddition.
2. Die Reaktion läuft ausschließlich photochemisch ab.
3. Die Reaktion benötigt immer einen Katalysator.

Eine der ersten Totalsynthesen eines Steroids – die Cholesterol-Synthese von Woodward – beginnt mit einer Diels-Alder-Reaktion. Dabei wird das substituierte Chinon **1** mit 1,3-Butadien (**2**) umgesetzt.



c) *Entscheiden Sie begründet, welche Struktur als Dien, und welche als Dienophil reagiert und ob eine der Doppelbindungen des Dienophils bevorzugt reagiert. Zeichnen Sie die Struktur des gebildeten Produktes. Sofern im gebildeten Molekül neue Stereozentren entstanden sind, kennzeichnen Sie diese mit einem *.*

Neben Cholesterol gehören auch einige Vitamine zu den Steroiden. Ein Beispiel dafür sind die D-Vitamine. Dazu gehört Vitamin D_3 (Cholecalciferol), dessen Biosynthese aus dem Provitamin D_3 (7-Dehydrocholesterol) über zwei aufeinanderfolgende pericyclische Reaktionen abläuft. Bekanntlich benötigt der Körper Sonnenlicht, um Vitamin D_3 zu produzieren. Aber nicht alle Schritte der Vitamin D_3-Synthese werden durch Licht induziert.

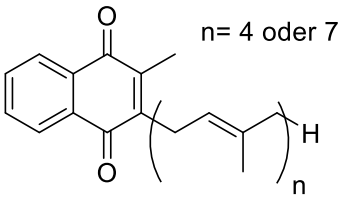


R = $(CH_2)_3CH(CH_3)_2$

d) Nennen Sie aus der gegebenen Liste diejenigen Kategorien, die jeweils auf die Reaktion von 3 zu 4, bzw. von 4 zu 5 zutreffen.

Cycloaddition	cheleotrope Reaktion
elektrocyclische Reaktion	sigmatrope Umlagerung
photochemisch	thermisch
4n π-Elektronen	4n+2 π-Elektronen
konrotatorisch	disrotatorisch

Vitamin K_2 (**6**) ist ein Vitamin, welches sowohl in höheren Organismen, als auch in Bakterien vorkommt.



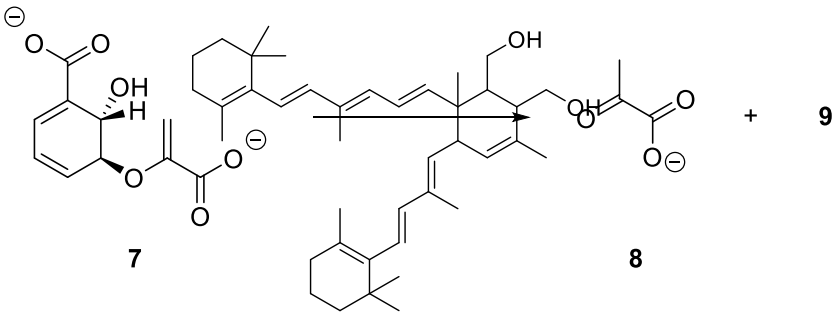
6

Eine Zwischenstufe seiner Biosynthese ist Isochorismat (**7**). In Bakterien setzt sich diese Substanz alternativ über eine pericyclische Reaktion zu **9** um.

e) Zeichnen Sie die Struktur des gebildeten Produktes 9 und benennen Sie es.

f) Erläutern Sie, was die treibende Kraft der Spaltung von Isochorismat zu Pyruvat und 9 ist.

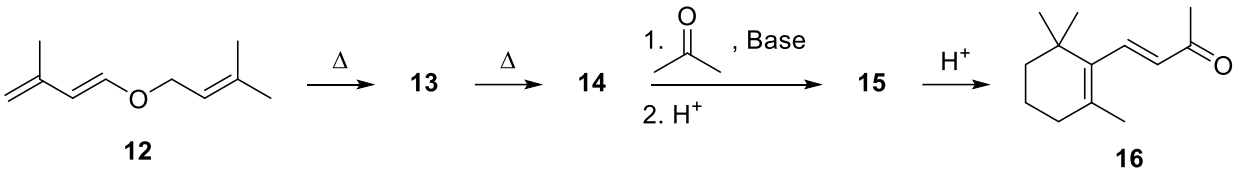
Der Name Vitamin A bezeichnet eine Reihe von Substanzen, die zur Gruppe der Terpenoide gehören – Stoffe, die analog den Terpenen formal aus mehreren Einheiten Isopren (2-Methylbuta-1,3-dien) aufgebaut sind, jedoch auch zusätzliche funktionelle Gruppen enthalten. Eines davon ist das Vitamin A_1, welches mitunter für Sehprozesse und die Gesunderhaltung von Hautzellen benötigt wird. In einigen Lebewesen liegt es in Form eines Diels-Alder-Dimers vor, das als Kitol (**11**) bezeichnet wird.



11 (Kitol)

g) Bestimmen Sie die Anzahl der Isopren-Einheiten in der Struktur von Kitol. Kreisen Sie diese in der gegebenen Strukturformel ein.

h) Zeichnen Sie die Struktur von Vitamin A1, sowie des Übergangszustandes der Diels-Alder-Reaktion (ohne Orbitale).

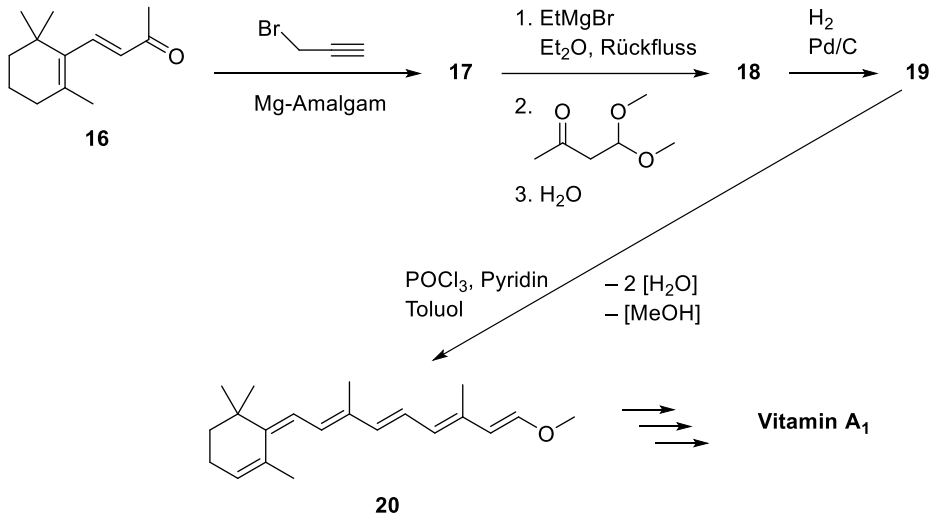


Verschiedene Formen von Vitamin A werden bereits seit den 1940er Jahren großtechnisch hergestellt. Der Ausgangsstoff diverser industrieller Synthesen ist dabei β-Ionon (**16**), welches seinerseits aus dem Aldehyd Citral (**14**) dargestellt wird. Zunächst findet eine Umwandlung zu Pseudoionon (**15**) statt, welches dann im Sauren unter thermodynamischer Kontrolle β-Ionon bildet. Citral wurde ursprünglich aus Zitronengras-Öl isoliert, heutzutage wird es durch kaskadierte Umlagerungen aus dem Enolether (**12**) synthetisiert.

i) Zeichnen Sie die Strukturen der Substanzen 13-15 (Stereochemie wird nicht verlangt).

β-Ionon (**16**) lässt sich auf verschiedene Arten umfunktionalisieren. Eine Variante ist es, die Kohlenstoffkette des konjugierten Doppelbindungssystems über zwei Umsetzungen mit Magnesiumorganylen, gefolgt von einer katalytischen Hydrierung, aufzubauen. Die damit erhaltene Polyenverbindung **20** lässt sich in wenigen Schritten in Vitamin A_1 umwandeln.

j) Zeichnen Sie die Strukturen der Verbindungen 17-19.



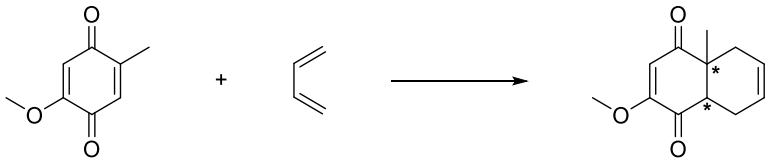
Aufgabe 4-08 Pericyclische Reaktionen und Vitamine 34 Punkte

a) Richtige Strukturen: A, C, D und E.

b)

1. Wahr
2. Falsch
3. Falsch

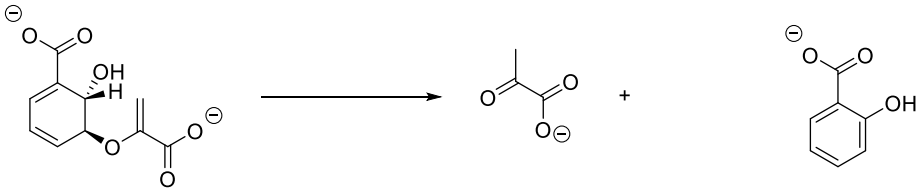
c) Der Ablauf der Diels-Alder-Reaktion des elektronenreichen Diens wird durch die Umsetzung mit einem elektronenarmen Dienophil begünstigt. Sowohl die Methoxy-Gruppe als auch die Methyl-Gruppe fungieren als Donor-Substituenten an einem sonst eher elektronenarmen Chinon. Dabei ist jedoch die Methoxy-Gruppe aufgrund es +M-Effekts der bessere Elektronendonor als die Methylgruppe, die lediglich über den +I-Effekt wirkt. Demnach ist die methylsubstituierte Doppelbindung die weniger elektronenreiche, folglich findet die Reaktion dort statt.



1 **2**

d) Reaktion von 3 zu 4: elektrocyclische Reaktion; photochemisch; 4n+2 π-Elektronen; konrotatorisch
Reaktion von 4 zu 5: sigmatrope Umlagerung; thermisch

e)

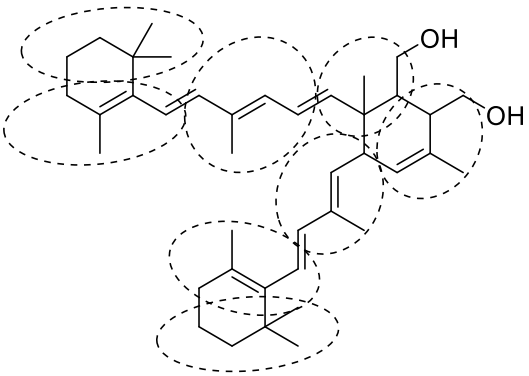


7 **8** Salicylat (2-Hydroxybenzoat) (**9**)

f) Die Umlagerung wird durch die Tatsache angetrieben, dass dabei ein stabiler aromatischer Ring ausgebildet wird. Des Weiteren ist die Reaktion durch die Erhöhung der Entropie begünstigt.

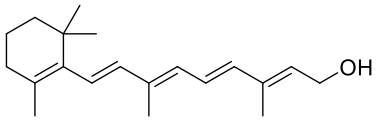
g) 8 Isopren-Einheiten

Lösung:



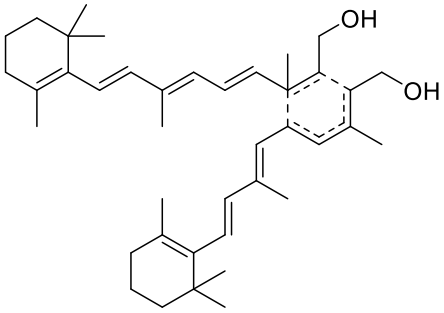
11 (Kitol)

h)

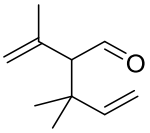
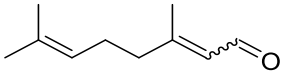
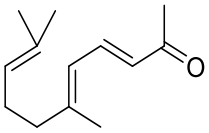


10 (Vitamin A_1)

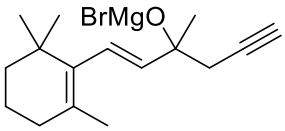
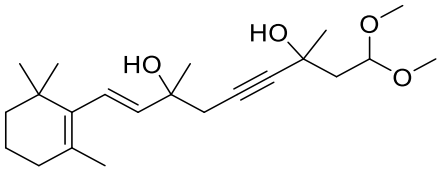
Übergangszustand der Diels-Alder Reaktion:



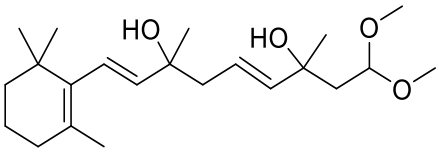
i)

13	14	15
		

j)

17	18
	

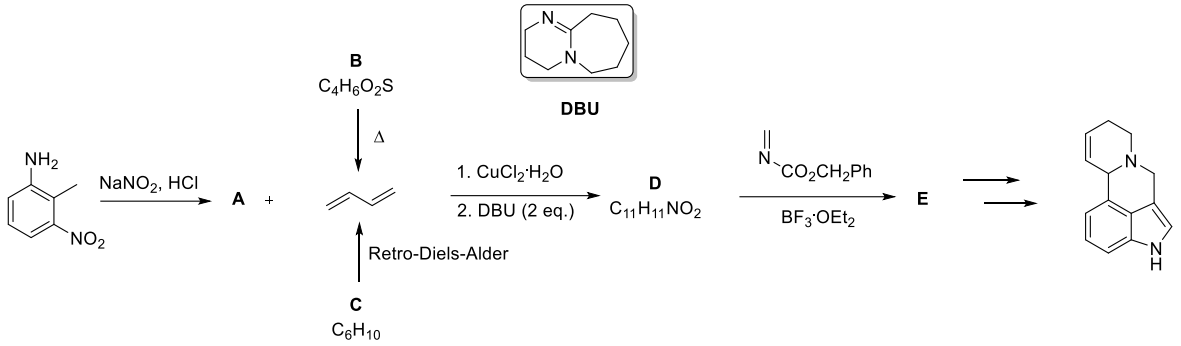
19



Aufgabe 4-09 Reaktionen von und mit Hans Meerwein 30 Punkte

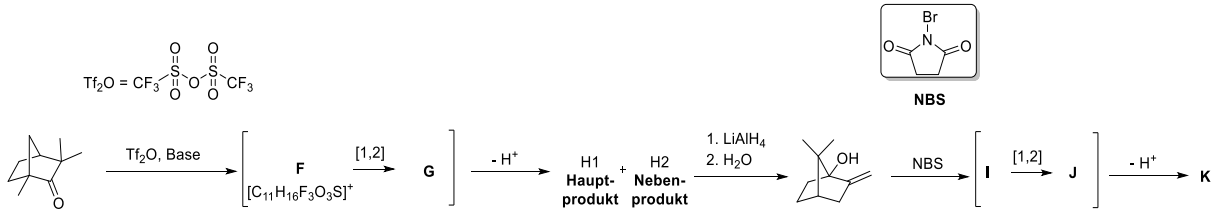
Hans Meerwein war ein deutscher Chemiker, der u. a. durch die Entdeckung kationischer Umlagerungsreaktionen bekannt wurde.

Eine weitere von Meerwein entwickelte Reaktion ist die Meerwein-Arylierung, die z. B. für die Synthese von N(5)-Ergolin nach folgendem Schema verwendet werden kann.



a) *Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen A bis E an.*

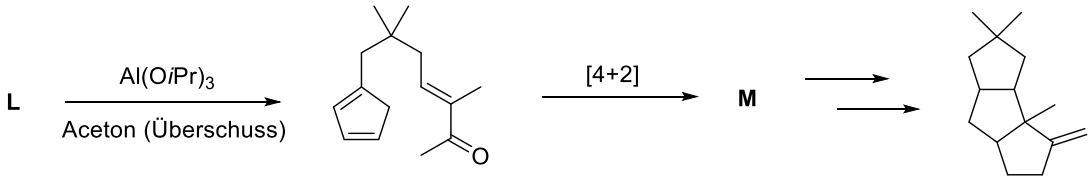
Die sicherlich bekannteste Namensreaktion, die nach Hans Meerwein benannt wurde, ist die Wagner-Meerwein-Umlagerung. Diese wird u. a. in der Terpensynthese eingesetzt, so auch bei der Synthese von 10-Bromofenchon.



b) *Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen F bis K an.*

Eine weitere, durch Hans Meerwein mitentdeckte Reaktion ist die Meerwein-Pondorf-Verley-Reduktion zur Umsetzung von Ketonen und Aldehyden zu Alkoholen. Deren Gegenreaktion ist als Oppenauer-Oxidation bekannt. Auch wenn die Oppenauer Oxidation i. d. R. nur eine geringe präparative Bedeutung hat, so wird sie etwa in der Synthese von Hirsuten angewandt.

c) *Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen L und M an.*



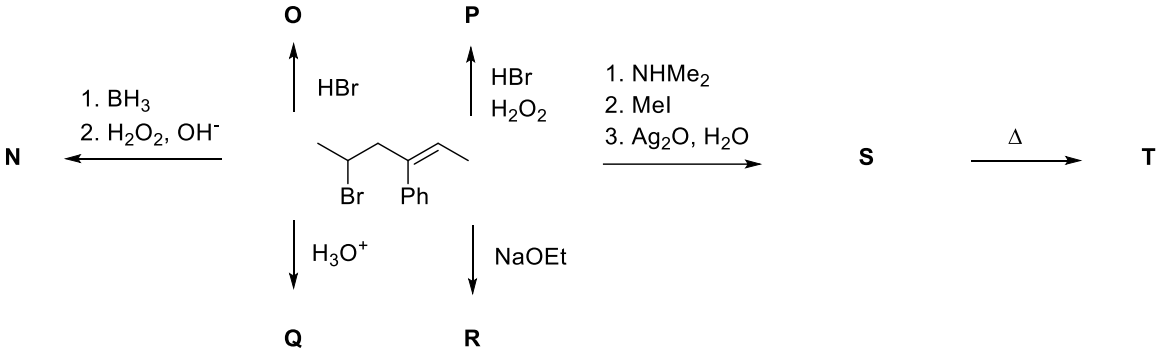
d) *Wählen Sie aus, welche der folgenden Aussagen über die Meerwein-Pondorf-Verley-Reduktion wahr sind:*

1. Als Nebenprodukt der Reaktion entsteht Propanon.
2. Das Gleichgewicht der Reaktion wird durch Abdestillieren des Nebenprodukts auf die Produktseite verschoben.
3. Bei Ketonen oder Aldehyden kann eine Aldolkondensation als Nebenreaktion auftreten.

e) Kreuzen Sie an, welche(s) der folgenden Reagenzien als Alternative zur Oppenauer-Oxidation genutzt werden kann.

1. *Pyridiniumchlorochromat (PCC)*
2. *Pyridiniumchromat (PDC)*
3. *Dess-Martin-Periodinan*
4. *CrO_3*
5. *Oxalylchlorid/Dimethylsulfoxid/Triethylamin*

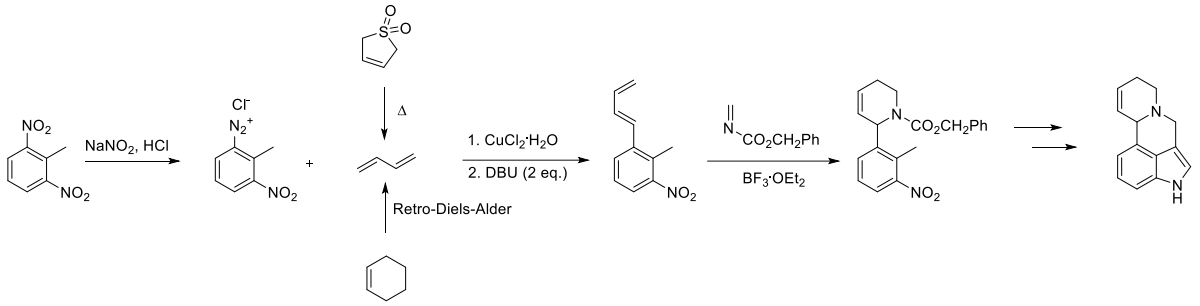
Meerwein untersuchte nicht nur kationische Umlagerungsreaktionen, sondern auch solche, in denen kationische Intermediate auftreten. Das sind zum Beispiel Eliminierungen zu oder Additionen an Alkene.



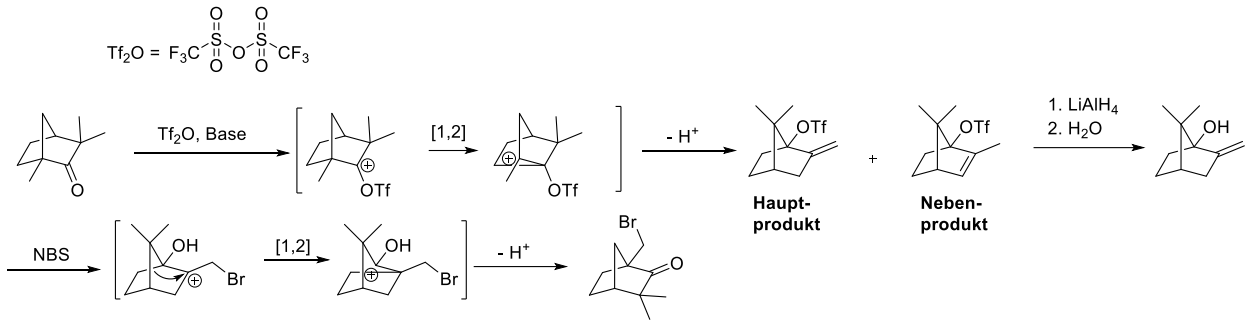
f) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen N bis T an.

Aufgabe 4-09 Reaktionen von und mit Hans Meerwein 30 Punkte

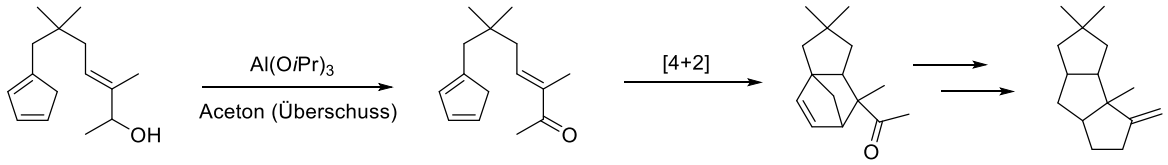
a)



b) Bei I ist ein Bromoniumion ebenfalls als korrekt zu werten



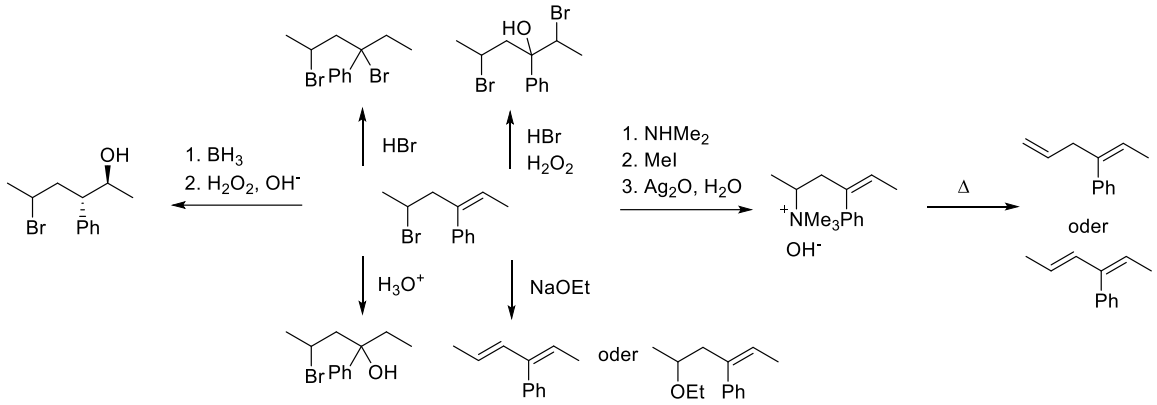
c)



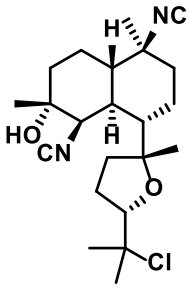
d) Alle wahr

e) Alles korrekt

f)



Aufgabe 4-10 Kalihinol B und Isocyanide 37 Punkte



P

Das Kalihinol B (Verbindung P) ist ein Naturstoff aus der Klasse der Kalihinane, der aufgrund seiner Anti-Malaria-Aktivität von besonderem Interesse ist. Interessant an der Struktur des Kalihinol B sind vor allem die zwei Isonitril-Funktionen, die nur in wenigen Naturstoffen zu finden sind.

a) *Zeichnen Sie die vollständige Lewis-Formel eines organischen Isonitrils R–NC.*

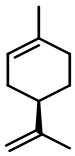
b) *Wählen Sie aus, wie viele Stereoisomere von Kalihinol B theoretisch insgesamt existieren: 8, 64, 128 oder 256?*

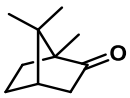
c) *Benennen Sie zwei Stereozentren Ihrer Wahl entsprechend der CIP-Nomenklatur.*

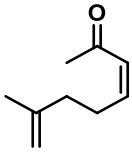
d) *Zeichnen Sie die dreidimensionale Struktur von Kalihinol B. Der Substituent mit dem sauerstoffhaltigen Fünfring soll als R abgekürzt werden.*

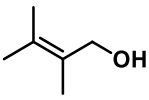
Eine erste Totalsynthese von Kalihinol B wurde im Jahr 2015 von einer Forschungsgruppe an der University of California Irvine publiziert. Diese Syntheseroute geht vom Terpen-Grundstoff Geranylacetat (A) aus, dem Ester aus Essigsäure (HOAc) und Geraniol. Geraniol gehört zur Stoffklasse der Terpene, deren Grundgerüst sich aus Isopreneinheiten (C5-Bausteine) zusammensetzt.

e) *Wählen Sie alle dargestellten Terpene aus.*

1.


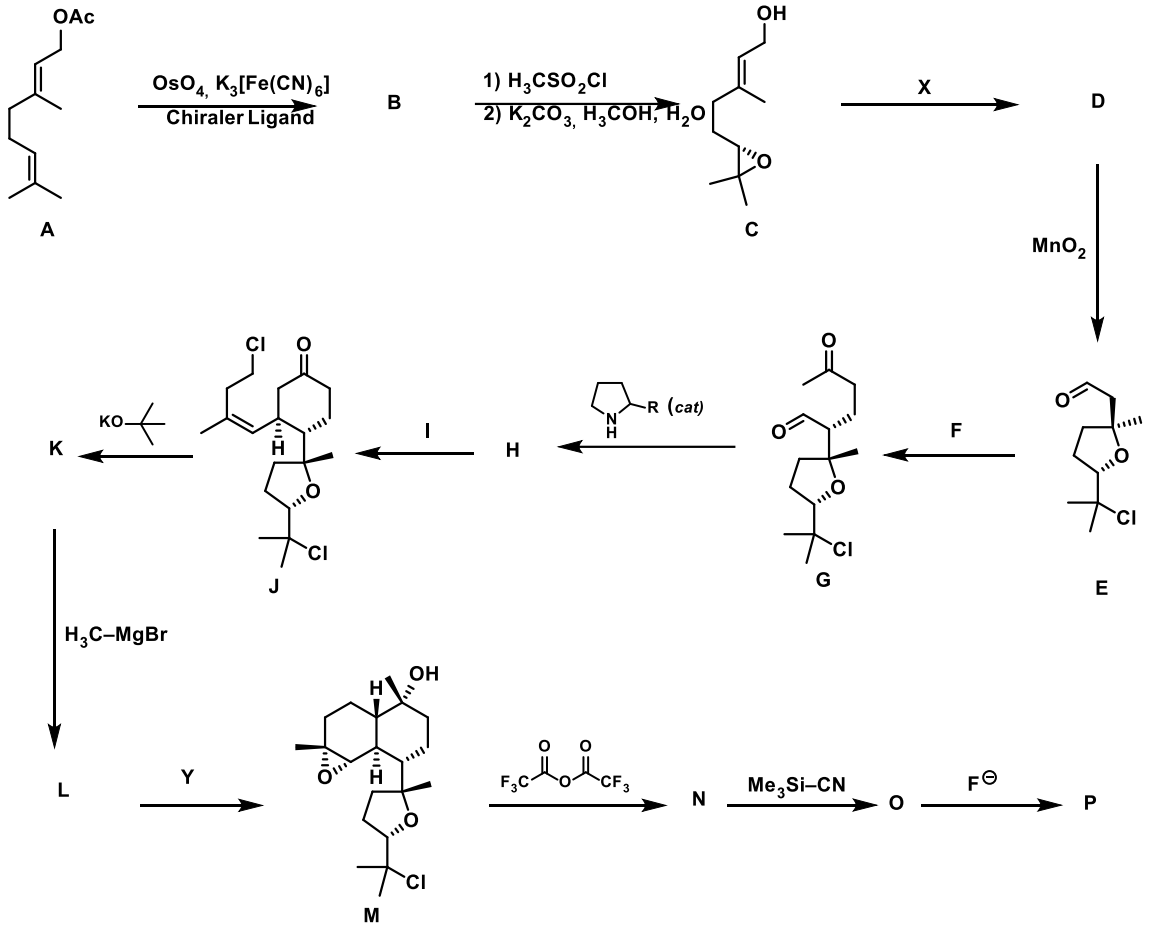
2.


3.


4.


5.

Das Syntheseschema ist in folgender Abbildung gezeigt:



Hinweise: Verbindung D enthält keinen Ring. Die stereochemische Inversion bei der Reaktion von E zu G ist für alle Betrachtungen in dieser Aufgabe nicht relevant.

f) Geben Sie die Strukturen der Verbindungen B, D, F, H, I, K und L unter Berücksichtigung der Stereochemie an.

g) Geben Sie für die Umsetzung von C zu D ein geeignetes Reagenz X an und benennen Sie den Reaktionsmechanismus.

h) Formulieren Sie den Mechanismus der Umsetzung von D zu E.

Hinweis: Der initiale Oxidationsschritt muss mechanistisch nicht ausformuliert werden.

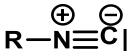
Cyclische, sekundäre Amine werden häufig als Katalysatoren für spezifische Carbonyl-Reaktionen (wie z. B. die Umsetzung von Verbindung G zu Verbindung H verwendet.

i) Formulieren Sie den Mechanismus der Umsetzung von G zu H. Nicht an der Reaktion beteiligte Reste dürfen abgekürzt werden. Die Abspaltung des sekundären Amins muss nicht gezeichnet werden.

j) Geben Sie ein geeignetes Reagenz Y für die Umsetzung von L zu M an.

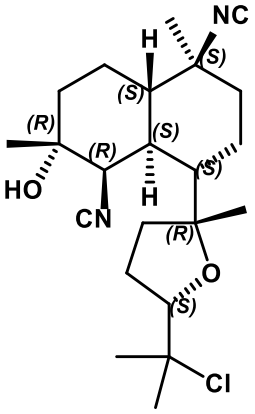
k) Geben Sie die Strukturen der Intermediate der Umsetzung von M zu P an.

Aufgabe 4-10 **Kalihinol B und Isocyanide** **37 Punkte**

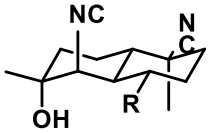
a) 

b) *256*

c)

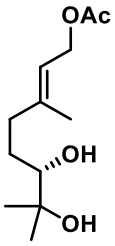
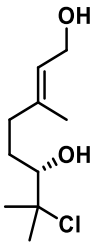
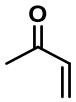
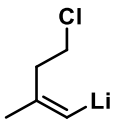
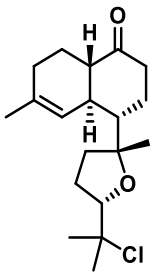
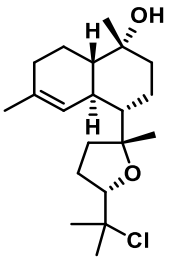


d)



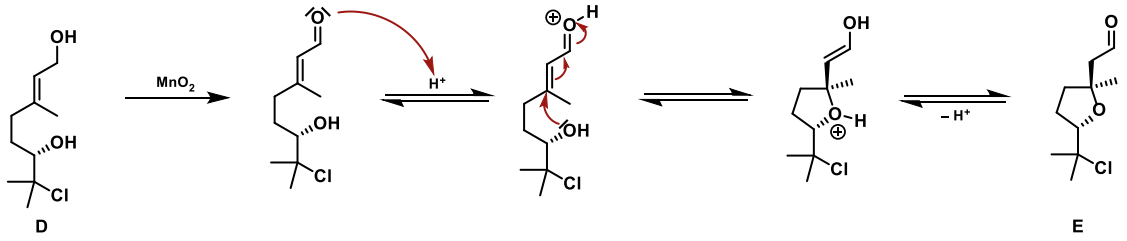
e) *1., 2. und 5.*

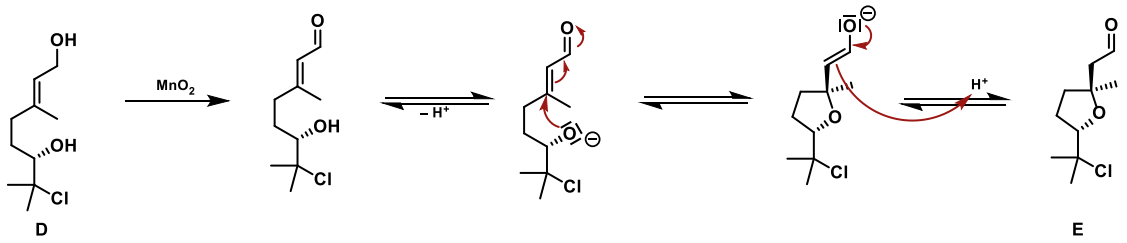
f)

 **B**	 **D**	 **F**	**H**
 **I**	 **K**	 **L**	

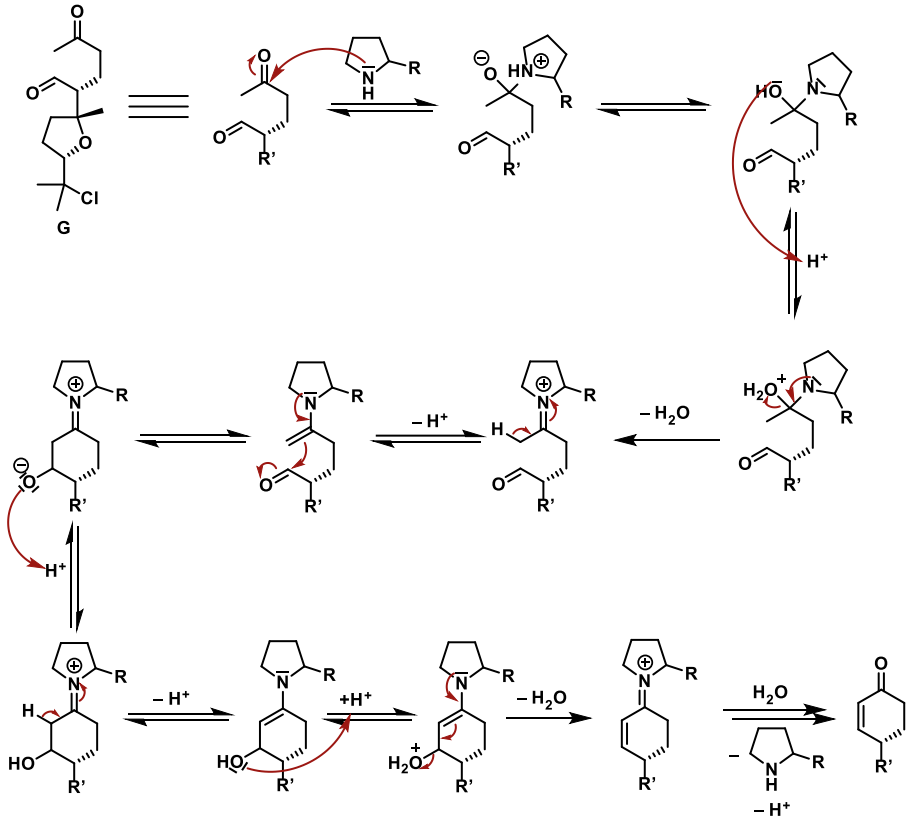
g) geeignete Reagenzien: HCl (wasserfrei) oder Lewis-Säure + Chlorid-Quelle. Achtung: Bei Salzsäure könnte das Diol entstehen. Mechanismus: S_N1

h) saurer oder alternativ auch basischer Mechanismus möglich:



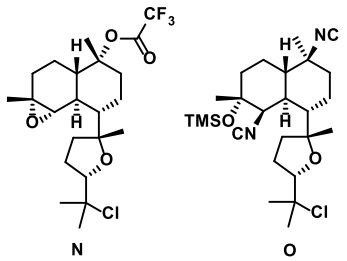


i)



j) Epoxidierungsreagenzien: mCPBA, $KHSO_5$, ...

k)



Teil 2

Die ChemieOlympiade

G0-1

German (Germany)

Allgemeine Hinweise

Benutzen Sie nur den ausgehändigten Stift und einen nicht prorammierbaren Taschenrechner.

Das Aufgabenheft umfasst **65 Seiten**, die allgemeinen Hinweise nicht mitgerechnet.

Die Klausur besteht aus **9 Aufgaben**.

Sie haben zur Lösung der Aufgaben **5 Stunden** Zeit.

Beginnen Sie erst beim **START-**Signal.

Alle Ergebnisse müssen in die vorgesehenen Kästchen auf den **Antwortblättern** eingetragen werden. Verwenden Sie bei Bedarf die Rückseiten der Aufgabenblätter als Schmierpapier. Bedenken Sie, dass Antworten außerhalb der Kästchen nicht gewertet werden.

Schreiben Sie relevante Berechnungen in die vorgesehenen Kästchen. Volle Punktzahl erhalten Sie selbst für korrekte Resultate nur, wenn Ihre Berechnungen nachvollziehbar sind.

Die Aufsicht wird Sie darauf aufmerksam machen, wenn noch **30 Minuten** Arbeitszeit verbleiben.

Sie müssen Ihre Arbeit beim **STOP-**Signal sofort beenden. Andernfalls wird Ihre Arbeit nicht gewertet.

Die offizielle englische Version der Prüfung kann von Ihnen angefragt werden, sofern Sie Unklarheiten erkennen.

Sie dürfen Ihren Arbeitsplatz ohne Erlaubnis nicht verlassen. Falls Sie auf technische Unterstützung (kaputter Taschenrechner) angewiesen sind oder die Toilette aufzusuchen müssen, heben Sie Ihre Hand. Eine Aufsicht wird sich um Sie kümmern.

VIEL ERFOLG!

G0-2

German (Germany)

Aufgaben & Punkteverteilung

Aufgabe	Titel	Punkte	% Gesamtpunkte
1	Zwei Schönheiten der Türkei: die Van-Katze und die Ankara-Katze	**24**	**8**
2	Die Geschichte eines reaktiven Intermediats	**77**	**10**
3	(±)-Coerulescin	**51**	**8**
4	Symmetrie zählt!	**66**	**10**
5	Konya, Karotten und β-Carotin	**100**	**14**
6	Thermodynamik auf einer interstellaren Reise	**80**	**12**
7	Phthalocyanine	**85**	**12**
8	Borverbindungen und Wasserstoffspeicherung	**58**	**14**
9	Gehaltsbestimmung von Schwermetallionen	**100**	**12**
	Gesamt	**641**	**100**

G0-3

German (Germany)

Autoren

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*

DAĞ, Ömer, *Bilkent University*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk University*

KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*

METİN, Önder, *Koç University*

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*

ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*

YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

YURTSEVER, Mine, *İstanbul Technical University*

Editor

SARAÇOĞLU, Nurullah, Atatürk University

G0-4

German (Germany)

Physikalische Konstanten und Gleichungen

Avogadro-Konstante	$N_A = 6,0221 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
Boltzmann-Konstante	$k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23}$ JK^{-1}
Universelle Gaskonstante	$R = 8,3145$ JK^{-1}mol^{-1}= $0,08205$ atm LK^{-1}mol^{-1}
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$c = 2,9979 \cdot 10^{8}$ ms^{-1}
Plancksches Wirkungsquantum	$h = 6,6261 \cdot 10^{-34}$ Js
Faraday-Konstante	$F = 9,6485 \cdot 10^{4}$ C mol^{-1}
Ruhemasse eines Elektrons	$m_e = 9,10938215 \cdot 10^{-31}$ kg
Standarddruck	p $= 1\,\mathrm{bar} = 10^5$ Pa
Normdruck	$\mathrm{p_{atm}} = 1,01325 \cdot 10^5$ Pa $= 760$ mmHg$= 760$ Torr
Nullpunkt der Celsius-Skala	$273,15\,\mathrm{K}$
1 Picometer (pm)	10^{-12} m; 1Å $=$ 10 $^{-10}$ m
1 Nanometer (nm)	$10^{-9}\mathrm{m}$
1 Elektronenvolt (eV)	$1\,eV = 1,6 \cdot 10^{-19}$ J
1 Kalorie (cal)	1 cal $= 4,184$ J
Atomare Masseneinheit (u)	1 u $= 1,66053904 \times 10^{-27}$ kg
Elementarladung e	e $= 1,602176634 \cdot 10^{-19}$ C
Ideales Gasgesetz	$pV = nRT$

G0-5

German (Germany)

Physikalische Konstanten und Gleichungen

Enthalpie	$H = U + pV$
Gibbs'sche freie Energie	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE^0_{\text{Zelle}}$
Entropieänderung	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, wobei q_{rev} die Wärme des reversiblen Prozesses ist
Entropieänderung für isotherme Ausdehnung eines idealen Gases	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$
Nernst-Gleichung	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$
Energie eines Photons	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Integrierte Geschwindigkeitsgesetze	
Nullte Ordnung	$[A] = [A]_0 - kt$
Erste Ordnung	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Zweite Ordnung	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Arrhenius-Gleichung	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Geradengleichung	$y = mx + n$
Lambert-Beersches Gesetz	$A = \varepsilon \cdot c \cdot d$

G0-6

German (Germany)

Periodensystem der Elemente

atomic number
Symbol
atomic weight

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H 1.008																	2 He 4.003
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 24.31											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 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	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 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	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 -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

2019 IYPT
International Year of the Periodic Table of Chemical Elements

IUPAC

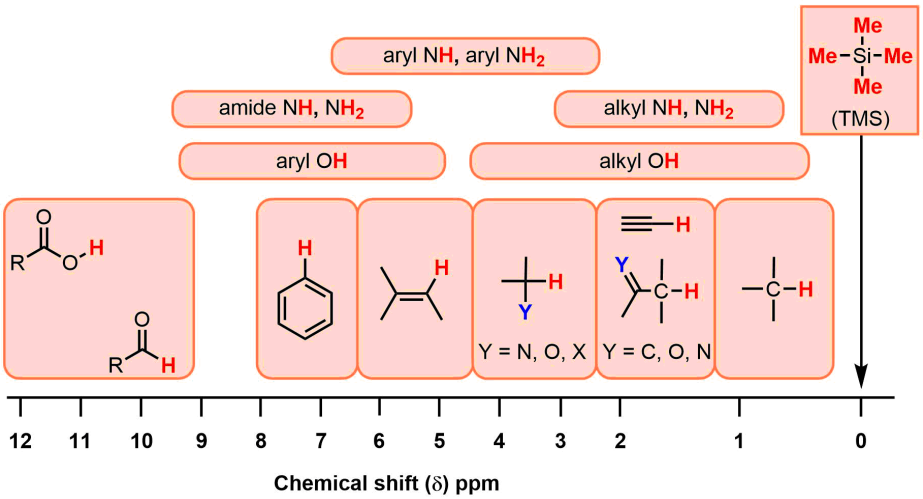
Copyright © 2018 International Union of Pure and Applied Chemistry

Reproduced by permission of the International Union of Pure and Applied Chemistry

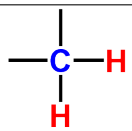
G0-7

German (Germany)

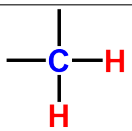
Chemische Verschiebungen im ^{1}H-NMR-Spektrum



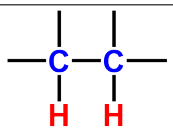
Typische Kopplungskonstanten



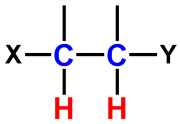
geminal
^{2}J = 0 Hz
(homotope Wasserstoff-Atome)



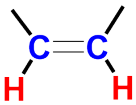
geminal
^{2}J = 2–15 Hz
(diastereotope Wasserstoff-Atome)



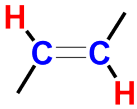
vicinal
^{3}J = 6–8 Hz



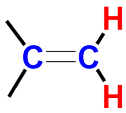
vicinal
^{3}J = 2–12 Hz
(abhängig vom Flächenwinkel/ Diederwinkel (engl. dihedral angle))



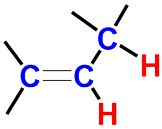
cis
^{3}J = 7–12 Hz



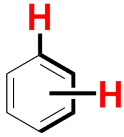
trans
^{3}J = 12–18 Hz



geminal
^{2}J = 0.5–3 Hz



allylisch
^{3}J = 3–11 Hz
(abhängig vom Flächenwinkel/ Diederwinkel (engl. dihedral angle))



^{2}J = 6–9 Hz (ortho)
^{3}J = 1–3 Hz (meta)
^{4}J = 0–1 Hz (para)

G0-8

German (Germany)

Chemische Verschiebungen im ^{13}C-NMR-Spektrum

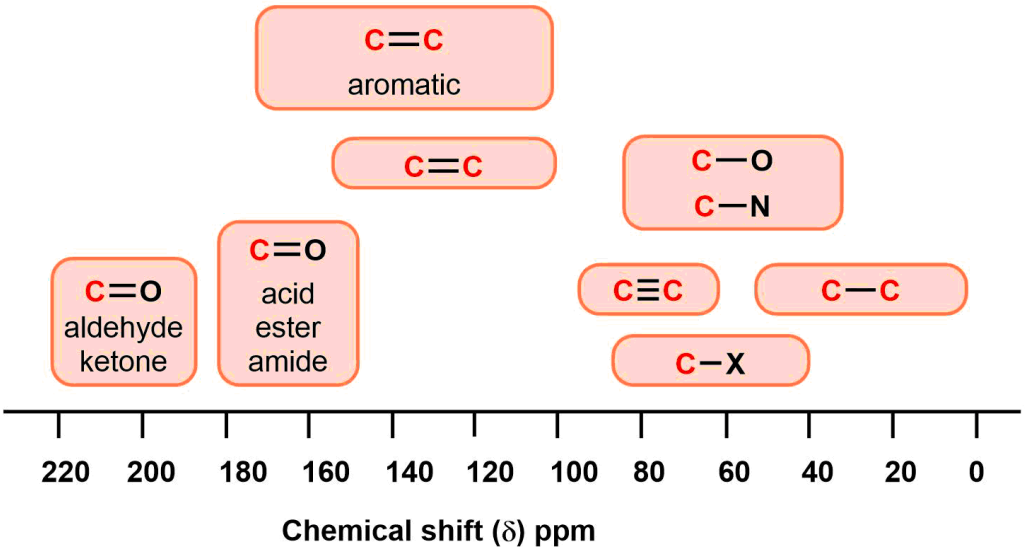


Tabelle der IR-Absorptionsfrequenzen

Funktionelle Gruppe	Art der Schwingung	Bereich der Absorptionsfrequenz (cm^{-1})	Intensität
Alkohol			
O–H	Streckschwingung, Wasserstoff-Brückenbindung	3600–3200	stark, breit
	Streckschwingung, frei	3700–3500	stark, scharf
C–O	Streckschwingung	1150–1050	stark
Alkan			
C–H	Streckschwingung	3000–2850	stark
	Deformation	1480–1350	unterschiedlich stark bis schwach
Alkene			
=C–H	Streckschwingung	3100–3010	mittel
	Deformation	1000–675	stark
C=C	Streckschwingung	1680–1620	unterschiedlich stark bis schwach
Halogenalkan			
C–F	Streckschwingung	1400–1000	stark
C–Cl	Streckschwingung	800–600	stark
C–Br	Streckschwingung	600–500	stark
C–I	Streckschwingung	500	stark
Alkin			
C–H	Streckschwingung	3300	stark, scharf
C≡C	Streckschwingung	2260–2100	unterschiedlich stark bis schwach, bei symmetrischen Alkinen nicht sichtbar

G0-10

German (Germany)

Tabelle der IR-Absorptionsfrequenzen

Amin			
N–H	Streckschwingung	3500–3300	mittel (primäre Amine haben zwei Banden, sekundäre haben eine Bande, oft sehr schwach)
C–N	Streckschwingung	1360–1080	mittel bis schwach
N–H	Deformation	1600	mittel
Aromat			
C–H	Streckschwingung	3100–3000	mittel
C=C	Streckschwingung	1600–1400	mittel bis schwach, viele Banden
Carbonylgruppe			
C=O	Streckschwingung	1820–1670	stark
Carbonsäure			
C=O	Streckschwingung	1725–1700	stark
O–H	Streckschwingung	3300–2500	stark, sehr breit
C–O	Streckschwingung	1320–1210	stark
Aldehyd			
C=O	Streckschwingung	1740–1720	stark
C–H	Streckschwingung	2850–2820 & 2750–2720	mittel, zwei Banden
Amid			
C=O	Streckschwingung	1690–1640	stark
N–H	Streckschwingung	3500–3100	unsubstituierte Verbindungen haben zwei Banden
	Deformation	1640–1550	

Tabelle der IR-Absorptionsfrequenzen

Anhydrid			
C=O	Streckschwingung	1830–1800 & 1775–1740	zwei Banden
Ester			
C=O	Streckschwingung	1750–1735	stark
C–O	Streckschwingung	1300–1000	zwei oder mehr Banden
Keton			
acyclisch	Streckschwingung	1725–1705	stark
cyclisch	Streckschwingung	3-gliedrig - 1850	stark
	Streckschwingung	4-gliedrig- 1780	stark
	Streckschwingung	5-gliedrig- 1745	stark
	Streckschwingung	6-gliedrig- 1715	stark
	Streckschwingung	7-gliedrig- 1705	stark
α, β-ungesättigt	Streckschwingung	1685–1665	stark
Konjugation verschiebt Absorptionsfrequenzen zu niedrigeren Wellenzahlen			
Arylketon	Streckschwingung	1700–1680	stark
Ether			
C–O	Streckschwingung	1300–1000 (1150–1070)	stark
Nitril			
C≡N	Streckschwingung	2260–2210	mittel
Nitrogruppe			
N–O	Streckschwingung	1560–1515 & 1385-1345	stark, 2 Banden

Q1-1

German (Germany)

Zwei Schönheiten der Türkei: die Van-Katze und die Ankara-Katze

Die Van-Katze ist die schönste und eine reinrassige Katze, die nur am im Vansee-Becken lebt. Eine andere endemische Katzenrasse ist die Ankara-Katze. Sie wird auch als Angorakatze bezeichnet. Deren wichtigstes Merkmal sind zwei verschiedenen Augenfarben.

Van cat

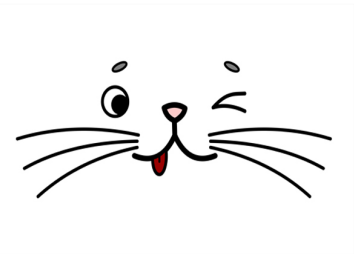
Ankara cat

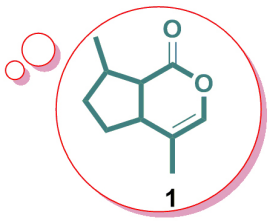
Nepeta cataria (catnip)

Genau wie Menschen können auch Katzen manchmal gestresst und wütend sein. So wie Melatonin Menschen glücklich machen kann, ermöglicht ein Naturprodukt die Reduktion von Stress und die Entstehung von Glücksgefühlen bei Katzen. Nepetalacton ist eine organische Verbindung, die aus der Katzenminze (*Nepeta cataria*) isoliert wurde und als Katzenlockstoff wirkt. Nepetalacton ist ein bicyclisches Monoterpen mit zehn Kohlenstoffatomen, das von Isopren mit zwei kondensierten Ringen abgeleitet ist: einem Cyclopentan und einem Lacton.

Cat eating catnip in the garden

Cat's dream





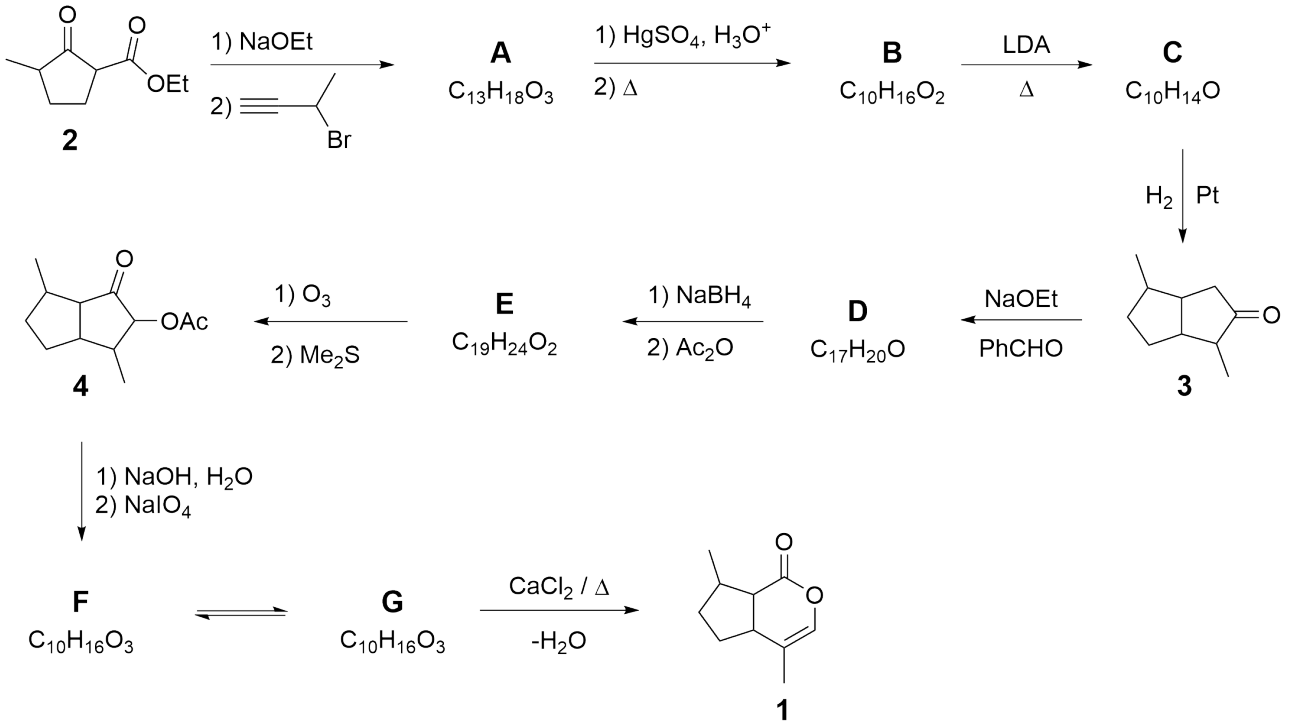
1

Nepetalactone

Q1-2

German (Germany)

Totalsynthese von Nepetalacton:

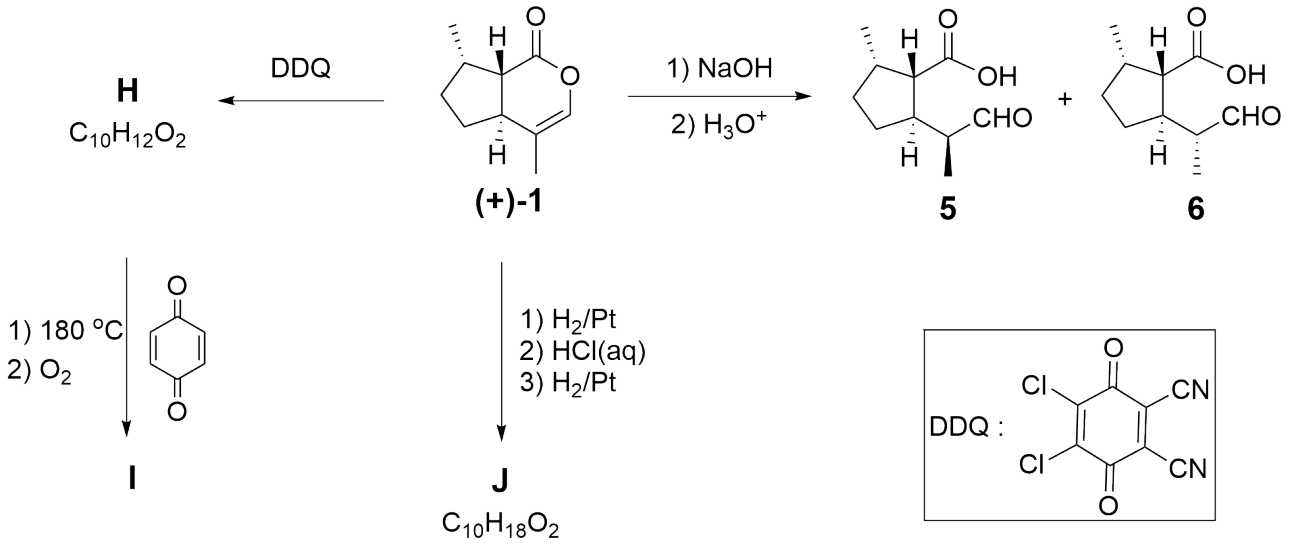


1.1	Das obige Schema zeigt die Totalsynthese von Nepetalacton. **Zeichnen** Sie die Strukturformeln von **A–G** ohne Berücksichtigung der Stereochemie.	14.0pt

Hinweise:

- Verbindung **A** hat im IR-Spektrum eine starke und scharfe Bande bei 3300 cm^{-1}.
- **A**, **B** and **F** sind monocyclisch, während **C**, **D**, **E** und **G** bicyclische Verbindungen sind.
- **F** hat ein Dublett bei $\sim$ 9,8 ppm im ^{1}H-NMR-Spektrum.

Reaktionen von Nepetalacton:



Das obige Schema beinhaltet einige Reaktionen eines enantiomerenreinen Isomers von Nepetalacton **1**. Drei der Reaktionsprodukte (**5**,**6** und **J**) werden als industrielle Insektizide verwendet.

1.2	Welche der folgenden Aussage(n) ist / sind für die Beziehung zwischen **5** und **6** zutreffend? Kreuzen Sie das/die Kästchen neben der/den richtigen Antworte(n) im Antwortbogen an.	4.0pt

Die Reaktion von **1** mit DDQ lässt die hoch-konjugierte Verbindung **H** entstehen. Die thermische Reaktion von Verbindung **H** mit *p*-Quinon bildet Verbindung **I** mit einer molaren Masse von 226,28 g/mol.

1.3	**Zeichnen** Sie die Strukturformeln von **H**, **I** und **J** unter Berücksichtigung der korrekten Stereochemie.	6.0pt

Hinweise:

- Während der Bildung von **I** finden aufeinanderfolgende pericyclische Reaktionen und eine Oxidation (aufgrund der Anwesenheit von O_2) statt und im Laufe der Reaktion bildet sich ein bekanntes Gas.
- **J** hat im IR-Spektrum eine starke und sehr breite Bande zwischen 3300 und 2500 cm^{-1} .

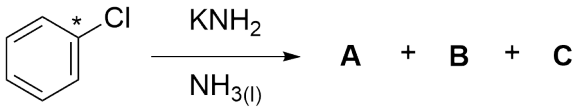
Q2-1

German (Germany)

Die Geschichte eines reaktiven Intermediats

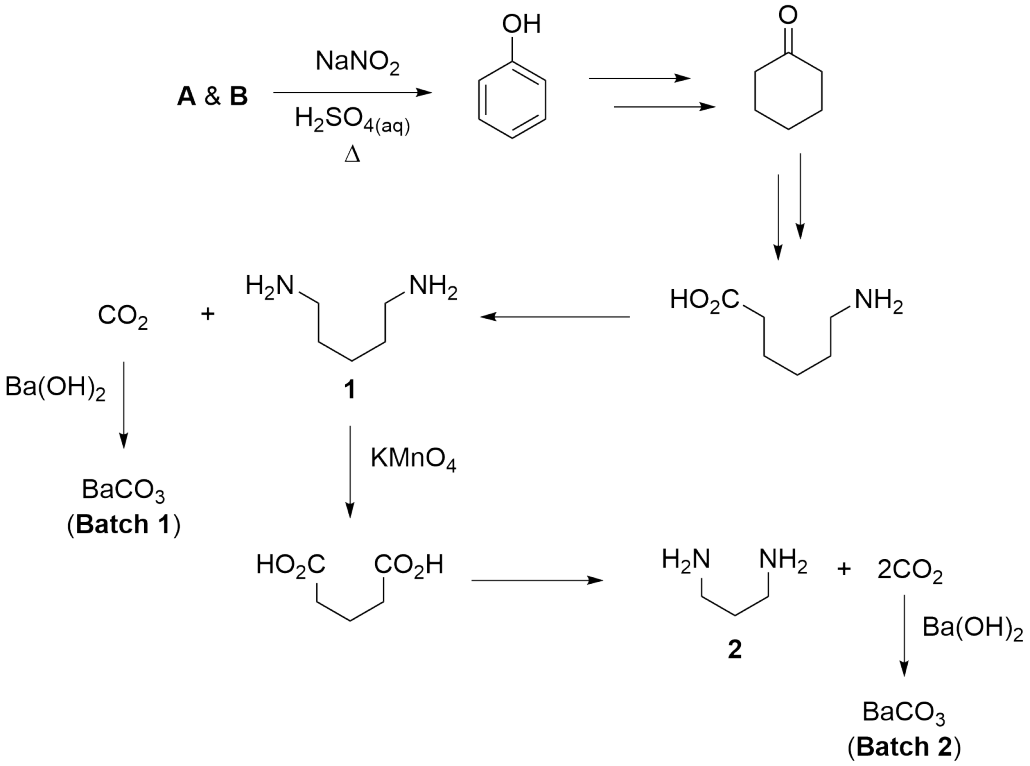
Arine sind eine spezielle Klasse reaktiver Intermediate. Die Existenz von Arinen wurde erstmalig 1953 durch John D. Roberts und seine Kollegen durch einen eleganten Versuch mit gelabelten Atomen nachgewiesen.

Chlorbenzol, das in Position 1 mit radioaktivem ^{14}C gelabelt wurde, wird in dazu mit KNH_2 in flüssigem NH_3 umgesetzt. Dabei werden die isotopischen Isomere **A** und **B** zusammen mit dem anorganischen Salz **C** erhalten. Diese Reaktion läuft über die Bildung eines Arin-Intermediats **D**.



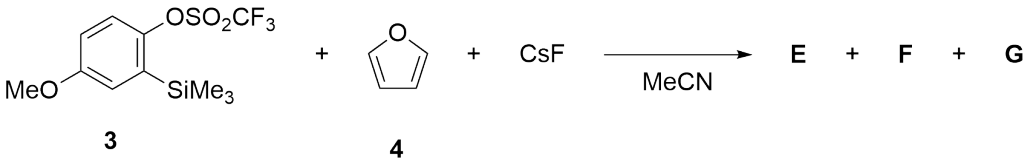
2.1	**Zeichnen** Sie die Strukturen der Verbindungen **A**, **B** und **D**, und **schreiben** Sie die Formel von **C** auf. **Markieren** Sie soweit sinnvoll die Positionen, die ^{14}C-gelabelte Kohlenstoffe enthalten, mit einem Sternchen (*).	7.0pt

Die ^{14}C-gelabelten Produkte lassen sich durch ein Abbau-Experiment analysieren. (Die ^{14}C gelabelten Kohlenstoffe sind in dieser Abbildung nicht dargestellt.) Die Radioaktivität der Intermediate und finalen Produkte wurde untersucht.



2.2	**Kreuzen** Sie die Kästchen der Intermediate und Produkte auf Ihrem Antwortbogen an, bei denen Sie einen radioaktiven Zerfall erwarten.	9.0pt

Kobayashi und Mitarbeiter entwickelten eine Fluorid-induzierte Arin-Darstellungsmethode mit dem Ziel, die Bildung von Arinen zuerleichtern. Das Arinderivat **3** wurde in Gegenwart von CsF mit Furan (**4**) umgesetzt. Dabei bildeten sich **E**, **F** und **G**.



- Elementaranalyse von **E** liefert die folgende Zusammensetzung: 75,8% Kohlenstoff, 5,8% Wasserstoff, und 18,4% Sauerstoff.
- **E** besitzt bei der ^{1}H-NMR-Spektroskopie keine mit D_2O austauschbaren Protonen .
- **F** ist eine ionische Verbindung.

2.3	**Zeichnen** Sie die Strukturen von **E**, **F** und **G** (ohne Berücksichtigung der Stereochemie)	8.0pt

In Abwesenheit von Nucleophilen oder Abfangreagenzien können Arine bei geeigneten Bedingungen in [2+2]-artigen Cyclodimerisierungen oder [2+2+2]-artigen Cyclotrimerisierungen reagieren. Wenn **3** mit einem Äquivalent CsF in MeCN umgesetzt wird, bildet sich ein Arinderivat. Dieses kann prinzipiell vier verschiedene Dimerisierungs- und Trimerisierungsprodukte (**H-K**) bilden.

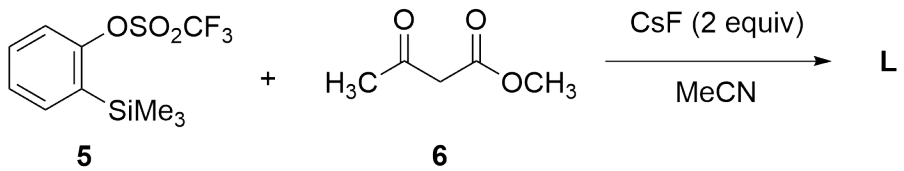
- **H** hat zwei Symmetrieebenen
- **I** weist 21 Signale im ^{13}C-NMR-Spektum auf.
- **I** und **J** weisen beide eine Masse von 318,1 im jeweiligen Massenspektrum auf.

2.4	**Zeichnen** Sie die Strukturen von **H-K**.	16pt

Wird **5** in Gegenwart von 2 Äquivalenten CsF bei 80 °C mit dem β-Ketoester **6** umgesetzt. Dabei wird **L** als Hauptprodukt erhalten.

Die ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Daten von **L** in $CDCl_3$, sind im Folgenden angegeben:

- ^{1}H-NMR: δ 7,79 (dd, J = 7,6, 1,5 Hz, 1H), 7,47–7,33 (m, 2H), 7,25–7,20 (m, 1H), 3,91 (s, 2H), 3,66 (s, 3H), 2,56 (s, 3H) ppm.
- ^{13}C-NMR: δ 201,3, 172,0, 137,1, 134,4, 132,8, 132,1, 130,1, 127,5, 51,9, 40,2, 28,8 ppm.

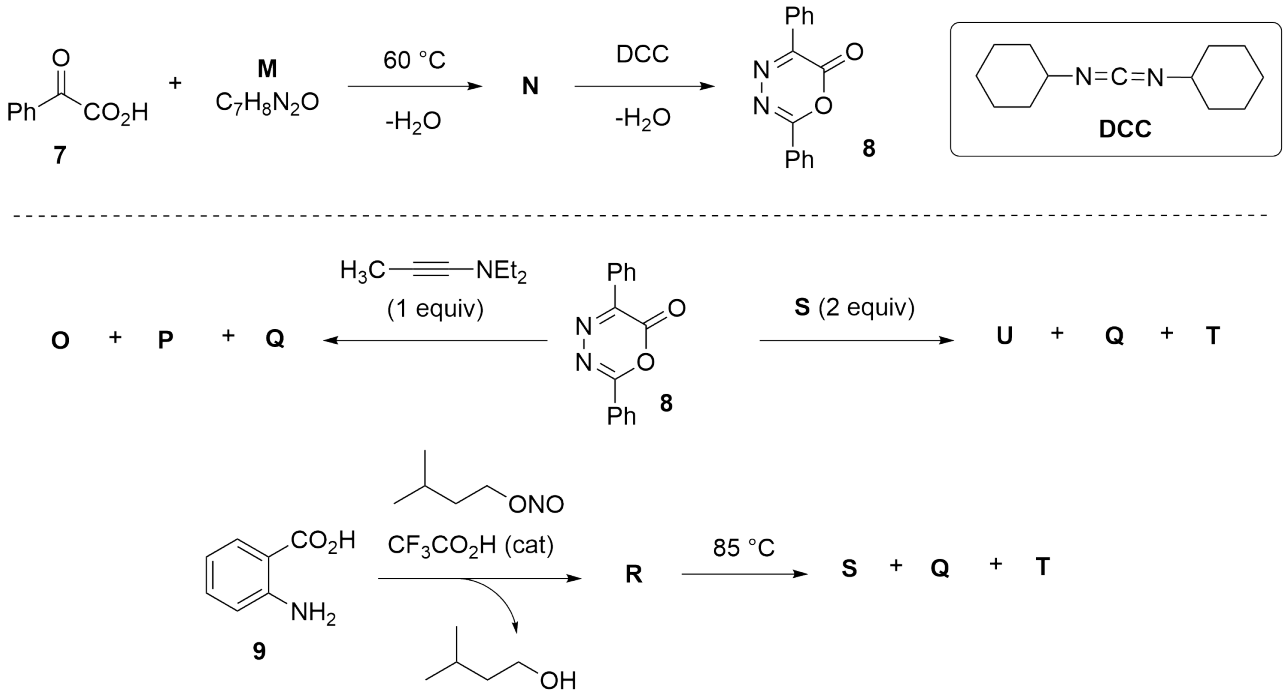


2.5	Zeichnen Sie die Struktur von **L**.	5.0pt

2.6	In der Reaktion aus Aufgabe **2.5** wird CsF zugesetzt. **Kreuzen** Sie auf dem Antwortbogen die korrekten Aussagen zur Funktion des CsF an. • Der pK_S-Wert von HF und β-Ketoester **6** in Dimethylsulfoxid (DMSO) betragen etwa 15 bzw. 14.	4.0pt

Das Diazapyronderivat **8** ist erwiesenermaßen ein sehr hilfreiches Reagenz für den Aufbau vielfältiger cyclischer Strukturen. Im Folgenden ist die Bildung aus Phenylglyoxylsäure (**7**) und die Nutzung in zwei verschiedenen Reaktionen dargestellt.

- **Q** und **T** sind unter Normalbedingungen Gase.
- **O** und **P** sind Konstitutionsisomere.
- **Q** besitzt keine Signale im IR-Spektrum.
- Wird 1 mol **R** auf 85 °C erhitzt, bildet sich 1 mol des reaktiven Intermediats **S**.
- Die Reaktion von **8** mit zwei Äquivalenten **S** führt zu **U**, **Q**, und **T**.



Hinweis:

equiv= Äquivalent

cat= Katalysator

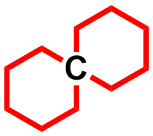
2.7	**Zeichnen** Sie die Strukturen von **M**–**U**.	28.0pt

Q3-1

German (Germany)

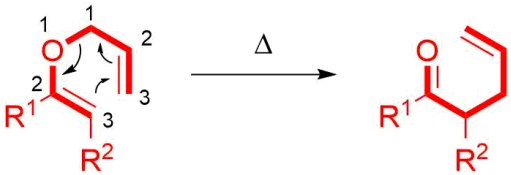
(±)-Coerulescin

Spiro-Verbindungen sind polycyclische organische Verbindungen, deren Ringe durch ein gemeinsames Atom (Spiro-Atom) verbunden sind, siehe Abbildung unten. Das Spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindol]-Ringsystem ist das strukturbildende Gerüst, das in verschiedenen zytostatischen Alkaloiden und synthetischen Stoffen enthalten ist. Coerulescin (**1**) und Horsfilin sind die einfachsten Vertreter dieser Gruppe. Sie weisen umfangreiche biologische Aktivitäten auf und können auf unten gezeigtem Weg synthetisiert werden.



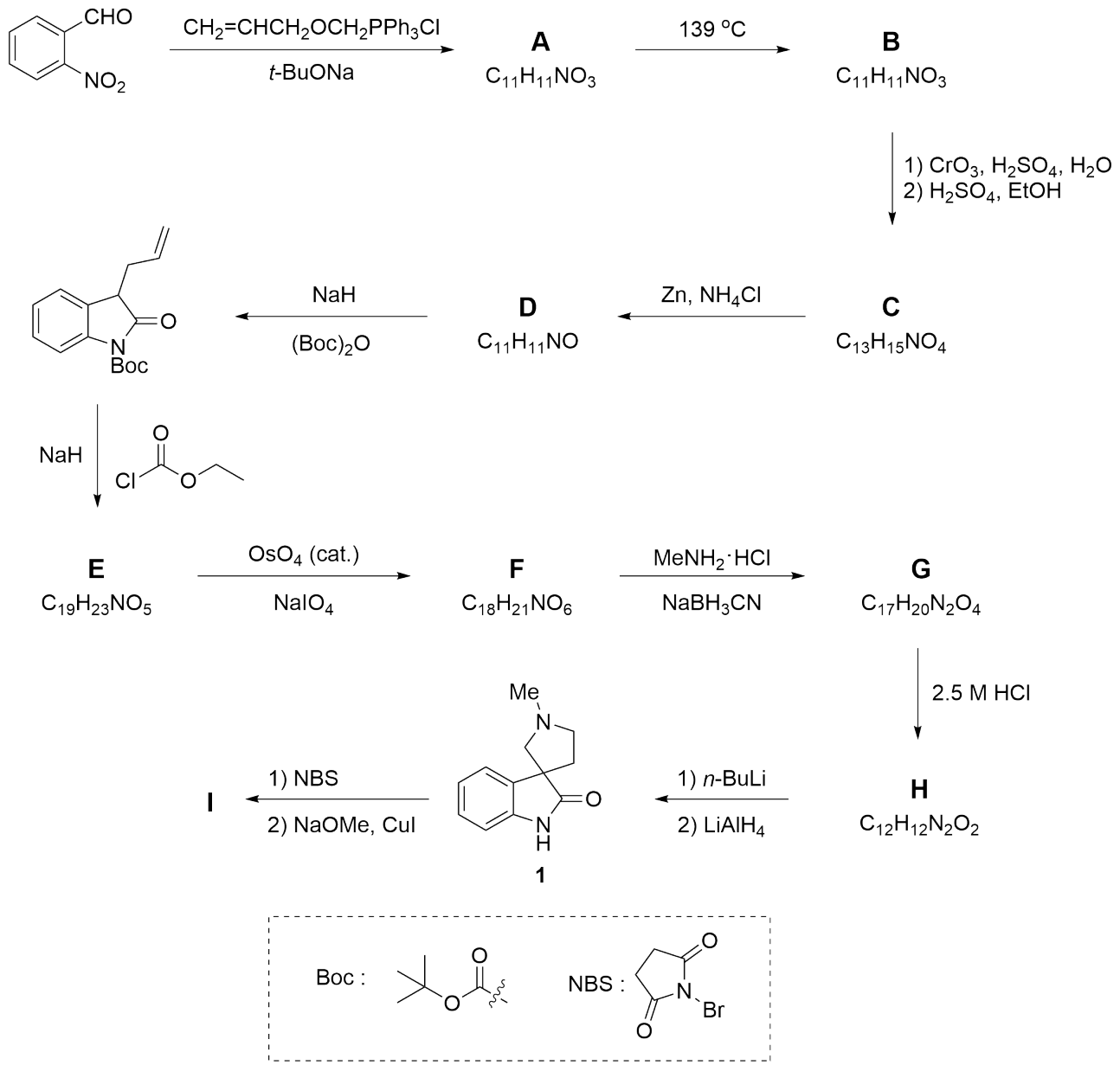
Die Claisen-Umlagerung ist eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung. Sie ist eine wirkungsvolle Reaktion, um Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zu knüpfen. Bei der Reaktion lagert sich der Allyl-Vinylether nach folgender Abbildung thermisch zur ungesättigten Carbonylverbindungen um. Beim Erhitzen von Verbindung **A** erfolgt eine solche Claisen-Umlagerung zur Carbonylverbindung **B**.

In dieser gesamten Aufgabe dürfen die Antworten ohne Berücksichtigung der Stereochemie angegeben werden.



Q3-2

German (Germany)



Q3-3

German (Germany)

3.1	**Zeichnen** Sie die Strukturformeln von **A** und **B**. • **A** ist eine nicht trennbare Mischung aus *cis/trans*-Isomeren. • **B** hat eine IR-Absorption bei 1726 cm^{-1}.	8.0pt

3.2	**Zeichnen** Sie die Strukturen von **C**, **D**, **E** und **F**. • **D** – **F** haben eine bizyklische Struktur.	16.0pt

3.3	**Kreuzen** Sie die korrekte Reaktionsabfolge für die Umwandlung von **F** in **G** an.	4.0pt

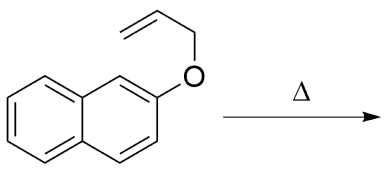
3.4	**Zeichnen** Sie die Strukturen von **G** und **H**. Beide haben eine Spirostruktur.	8.0pt

3.5	**Zeichnen** Sie die Struktur des Zwischenprodukts, das im Schritt von **H** zu **Coerulescin** (**1**) bei der Behandlung mit *n*-BuLi auftritt.	5.0pt

Die Behandlung von **Coerulescin** mit N-Bromsuccinimid führt zu einem Bromderivat, das beim Erhitzen mit Natriummethoxid in Gegewart von Kupfer(I)iodid mit 60% Ausbeute **Horsfilin** (**I**) ergibt

3.6	**Zeichnen** Sie die korrekte Strukturformel für Verbindung **I**, welche mit den folgenden ausgewählten NMR-Signalen konsistent ist: ^{1}H-NMR: δ: 7,05 (d, *J* = 1,4 Hz, 1H), 6,78 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H), 6,72 (dd, *J* = 8,0, 1,4 Hz, 1H) ppm.	5.0pt

3.7	Erhitzen des Allyl-Ethers von 2-Naphthol löst eine sigmatrope Umlagerung aus. **Zeichnen** Sie die Struktur des Hauptprodukts, das sich aus dieser Reaktion isolieren lässt.	5.0pt

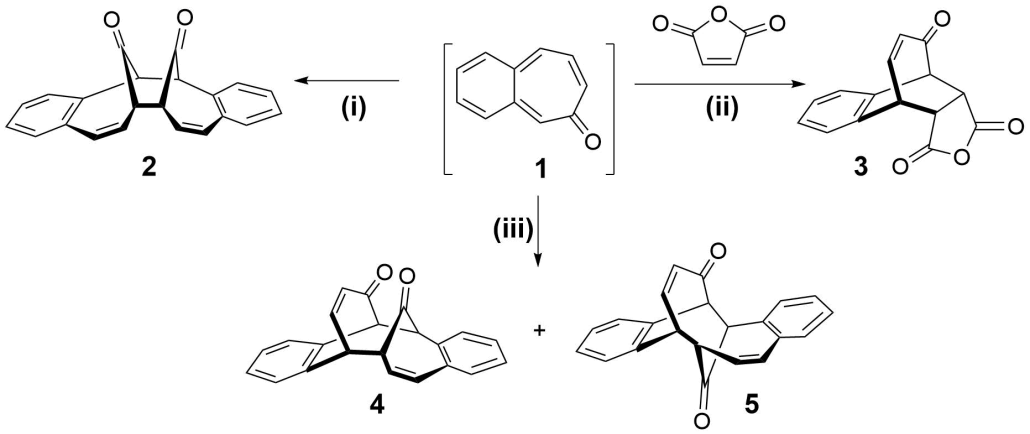


Q4-1

German (Germany)

Symmetrie zählt!

Zahlreiche Reaktionen in der organischen Chemie verlaufen über cyclische Übergangzustände und werden als pericyclische Reaktionen klassifiziert. Die Woodward-Hoffmann-Regeln wurden von Robert B. Woodward und Roald Hoffmann entwickelt. Sie werden zur Erklärung stereochemischer Aspekte und der Aktivierungsenergie pericyclischer Reaktionen verwendet.



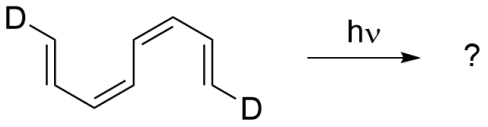
Woodward-Hoffmann-Regeln				
	Elektrocyclische Reaktionen		Cycloadditionen	
Anzahl der Elektronen	thermisch (Δ)	photochemisch ($h\nu$)	thermisch (Δ)	photochemisch ($h\nu$)
4*n* (n = 1, 2, ..)	konrotatorisch (kon)	disrotatorisch	ungünstig	günstig
4*n*+2 (n = 1, 2, ..)	disrotatorisch (dis)	konrotatorisch	günstig	ungünstig

4.1 Füllen Sie die Tabelle für die Reaktionen (**i**)–(**iii**) bzw. die Produkte **2** – **5** aus. 12.0pt

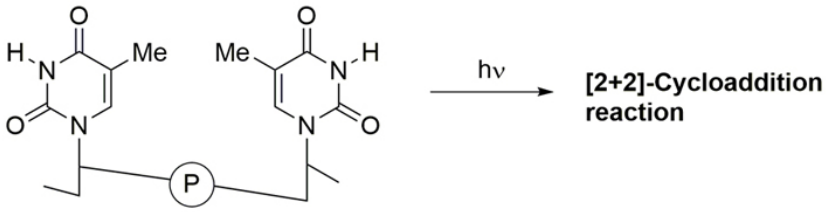
Es gibt drei mögliche Benzotropon-Isomere. Obwohl zwei davon isoliert wurden, ist das 3,4-Benzotropon (**1**) nicht isoliert worden. Seine Instabilität wird der o-chinoiden Struktur von **1** zugeschrieben, da diese kein Sextett-Elektronensystem im Benzolring besitzt.

4.2 **Zeichnen** Sie die Strukturen der stabilen Benzotropon-Isomere **A** (mit 6 Signalen im ^{13}C-NMR-Spektrum) und **B** (mit 11 Signalen im ^{13}C-NMR-Spektrum). 6.0pt

4.3 Wird das folgende Tetraen unter photochemischen Bedingungen umgesetzt, können sich nach den Woodward-Hoffmann-Regeln Symmetrie-erlaubte Produkte mit drei verschiedenen Ringgrößen bilden. **Kreuzen** Sie in jeder Zeile die richtige Struktur an. 6.0pt



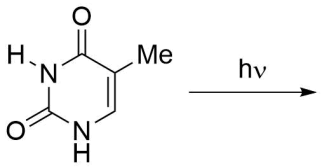
Prof. Dr. Aziz Sancar



Der Nobelpreis für Chemie 2015 wurde gemeinsam an den türkischen Wissenschaftler Aziz Sancar, den schwedischen Wissenschaftler Tomas Lindahl und den amerikanischen Wissenschaftler Paul Modrich für ihre ”mechanistischen Studien zur DNA-Reparatur” verliehen.

UV-Licht, das auf die Haut eines Menschen fällt, kann bei Pyrimidinbasen in der DNA eine photochemische **[2+2]-Cycloaddition** (siehe Abbildung oben) auslösen. Diese schädigt die DNA, was letztlich zu Hautkrebs führen kann. Die Forschung von Professor Aziz Sancar konzentrierte sich auf den DNA-Reparaturmechanismus für so entstandene Schäden.

Thymin ist eine der Nukleobasen, die eine solche photochemische Reaktion durch UV-Licht eingehen kann. Nehmen wir an, wir hätten eine Lösung von freiem Thymin, die einer UV-Bestrahlung ausgesetzt wurde.



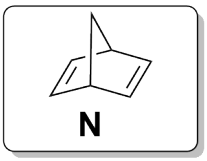
T

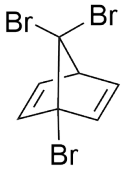
4.4 **Zeichnen** Sie unter Berücksichtigung der korrekten Stereochemie die Strukturen **aller möglichen Produkte** dieser Reaktion zwischen zwei freien Thyminmolekülen. **Kreisen** Sie die chirale/n Verbindung/en ein. Beachten Sie, dass nur C=C-Bindungen an der Reaktion beteiligt sind. 16.0pt

Q4-3

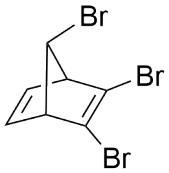
German (Germany)

Eine Reihe halogenierter Derivate von Norbornadien (**N**) sind in der Literatur bekannt. Tribromnorbornadien ($C_7H_5Br_3$) besitzt sechs achirale (meso) Isomere. Drei dieser Isomere sind hier als **6**, **7** und **8** gezeigt.

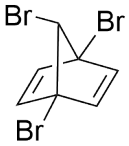




6



7

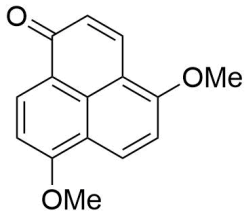


8

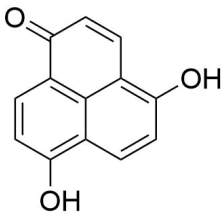
4.5	Wie viele Signale erwarten Sie in den ^{13}C-NMR Spektren der Isomere **6**, **7** und **8**? **Füllen** Sie die Kästchen auf dem Antwortbogen aus.	9.0pt

4.6	**Vervollständigen** Sie die Strukturen der neben **6** – **8** verbleibenden anderen achiralen (meso) Tribromnorbornadienisomere ($C_7H_5Br_3$) (**C**, **D** und **E**).	9.0pt

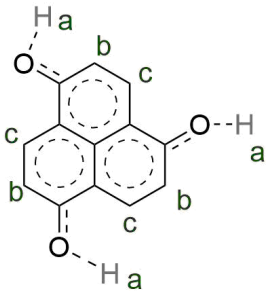
Das NMR-Spektrum des Ethers **9** ist komplex. Die zwei MeO-Gruppen sind verschieden, ebenso wie alle Wasserstoffatome an den Ringen. Das Diphenol **10** hingegen hat ein sehr einfaches NMR-Spektrum mit nur drei Arten von Protonen (als a, b und c bezeichnet). Die Struktur **11** begründet dies über eine sinnvoll "gemittelte" Resonanz und Symmetrie.



9

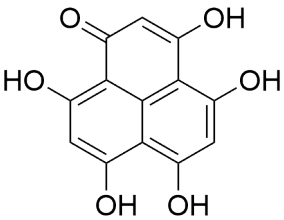


10

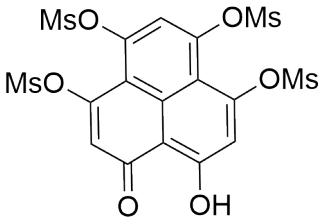


11

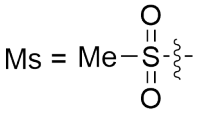
4.7	**Geben Sie an**, wie viele Signale Sie in den ^{13}C- und ^{1}H-NMR Spektren von **12** und **13** erwarten.	8.0pt



12



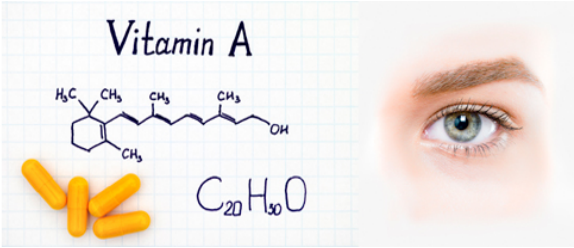
13



Q5-1

German (Germany)

Konya, Karotten und β-Carotin



Mevlana (Rumi) war ein bedeutender Mystiker, Gelehrter und Sufi-Dichter, der im 13. Jahrhundert in Konya lebte. Für die Chemie ist Konya insofern von Bedeutung, als dass die Stadt und das Umland 65% der Karottenproduktion des Landes liefern, aus denen wichtige Vitamine (wie das Vitamin A) gewonnen werden können.

Karotten sind eine wichtige Quelle von β-Carotin, welches dem Gemüse seine orange Farbe verleiht. β-Carotin ist ein in Pflanzen natürlich vorkommendes rot-orangenes Pigment, und spielt im Stoffwechsel als Provitamin-A-Carotinoid eine wichtige Rolle. Im Körper wird es zu Vitamin A umgesetzt, welches für Wachstum und Entwicklung, das Immunsystem sowie den Sehsinn eine essentielle Rolle spielt.

β-Carotin besitzt ein Polyen-Grundgerüst mit einer Kette aus 22 Kohlenstoffatomen. Diese Kette kann als konjugiertes π-System mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen betrachtet werden. Das experimentell bestimmte Absorptionsmaximum (λ_{max}) liegt bei 455 nm. Wir wollen zunächst annehmen, dass alle Bindungen zwischen C_1 und C_{22} ein konjugiertes π-System bilden. Dieses System besitzt 22 π-Elektronen (Abbildung 1).

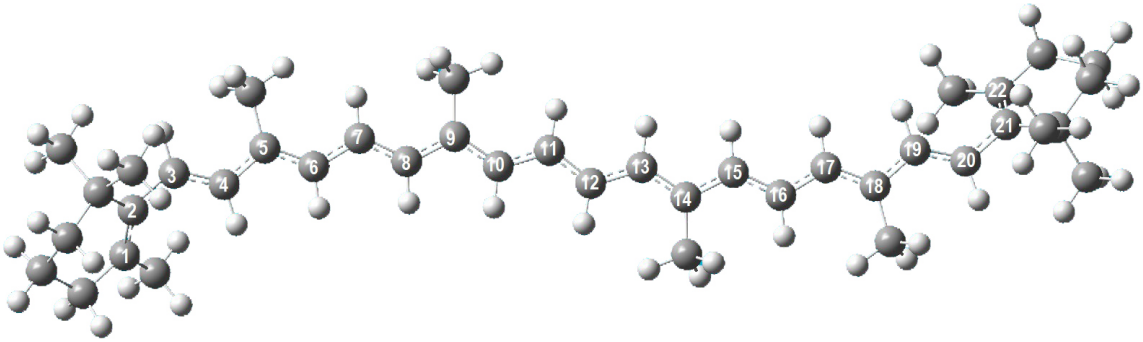


Abbildung 1. Darstellung der Struktur von β-Carotin im Kugel-Stab-Modell. Graue und weiße Kugeln stellen Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffatome dar. Die nummerierten Kohlenstoffatome bezeichnen das lineare, konjugierte π-System des Moleküls.

In erster Näherung bewegen sich die Elektronen in den C-2p_z-Orbitalen, die senkrecht auf der Molekülebene stehen, delokalisiert über das gesamte π-System, ohne dabei miteinander zu interagieren. Sie können somit als unabhängige Teilchen beschrieben werden, die in einem eindimensionalen Kasten (dem Molekül) eingeschlossen sind. Somit lassen sich die π-Elektronen hier mit dem einfachen Modell des **Teilchens in einem eindimensionalen Kasten** beschreiben.

Q5-2

German (Germany)

Die Wellenfunktionen sowie die quantisierten Energieniveaus für ein Elektron, das sich in einem eindimensionalen Kasten bewegt, sind durch Gleichungen 1 und 2 gegeben:

$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin(\frac{n\pi x}{L})$ (Gl.1)

wobei *n* die Quantenzahl (*n* = 1,2,3,4,...,∞) und *L* die Länge des Kastens bezeichnen.

$E_n = \frac{n^2 h^2}{8 m_e L^2}$ (Gl.2)

Für ein Teilchen in einem zweidimensionalen Kasten kann die Wellenfunktion – im Rahmen der Näherung unabhängiger Teilchen – als Produkt der eindimensionalen Wellenfunktionen ausgedrückt werden. Die Energien ergeben sich dann als Summe der 1D-Energien. Für ein Teilchen in einem rechteckigen zweidimensionalen Kasten werden die Energieniveaus beschrieben durch:

$E_{n_x,n_y} = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2}\right) \cdot \frac{h^2}{8m_e}$ (Gl.3)

wobei n_x und n_y die Quantenzahlen des Systems (ganze, positive Zahlen) beschreiben. L_x und L_y sind die Längen des Kastens in x- bzw. y-Richtung.

5.1	Welche beiden der folgenden Aussagen sind korrekt? **Kreuze** genau eine Antwort auf dem Antwortbogen **an**.	13.0pt

Das β-Carotin-Molekül weist eine orangene Farbe auf, da...:

i) ...es Licht im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbiert.

ii) ...der HOMO→LUMO-Übergang durch Absorption eines IR-Photons induziert wird.

iii) ...die Energiedifferenz zwischen dem 22. und dem 23. Energieniveau der Energie eines IR-Photons orangener Wellenlänge entspricht.

iv) ...es grün-blaues Licht absorbiert und rot-gelbes Licht durchlässt.

v) ...es im UV-Vis-Bereich absorbiert, weil das Molekül kein Gesamt-Dipolmoment aufweist.

Auch wenn dies die Realität nicht vollständig beschreibt, wollen wir im Folgenden annehmen, dass das konjugierte π-System im β-Carotin linear ist, und mit dem Modell eines Teilchens im eindimensionalen Kasten beschrieben werden kann (vgl. Abbildung 2). In diesem Fall kann die Länge des Kastens abgeschätzt werden als $L = 1,40 \cdot n_C$ (in Å), wobei n_C die Zahl der Kohlenstoffatome in konjugierten π-System beschreibt.

Nutzen Sie diese Annahmen zum Bearbeiten der Aufgabenteile 5.2–5.6.

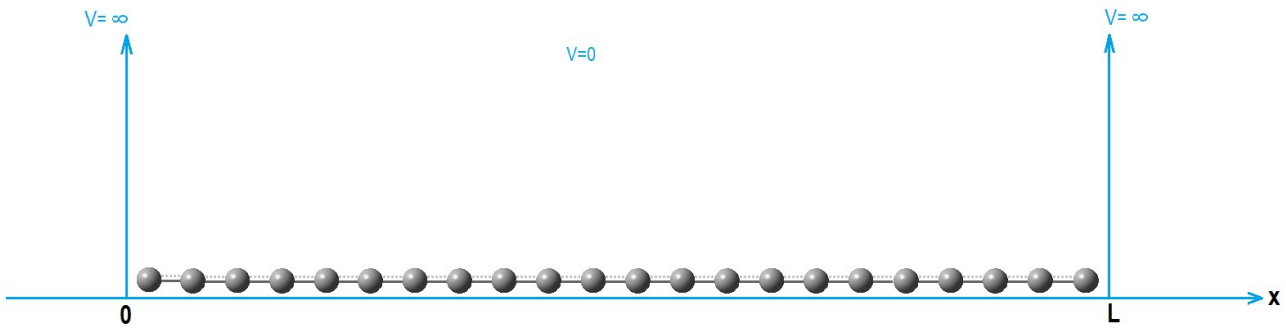


Abbildung 2. Schematische Darstellung des konjugierten π-Systems im β-Carotin als Teilchen in einem eindimensionalen Kasten der Länge L.

5.2	**Berechnen** Sie die Energien (in J) der niedrigsten beiden Energieniveaus.	13.0pt

5.3	**Zeichnen** Sie die Wellenfunktionen der niedrigsten beiden Energieniveaus. Achten Sie auf eine vollständige Beschriftung der x-Achse.	15.0pt

5.4	**Skizzieren** Sie das Energieniveau-Diagramm für alle Zustände bis $n = 4$. Achten Sie dabei auf die korrekten relativen Abstände.	8.0pt

5.5	**Berechnen** Sie die gesamte π-Energie (in J) des Moleküls.	12.0pt

5.6	**Berechnen** Sie die Wellenlänge (in nm), bei der der Übergang zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Energieniveau stattfindet.	10.0pt

Nutzen Sie das Modell eines Teilchens im zweidimensionalen Kasten zur Lösung der Aufgabenteile 5.7–5.8.

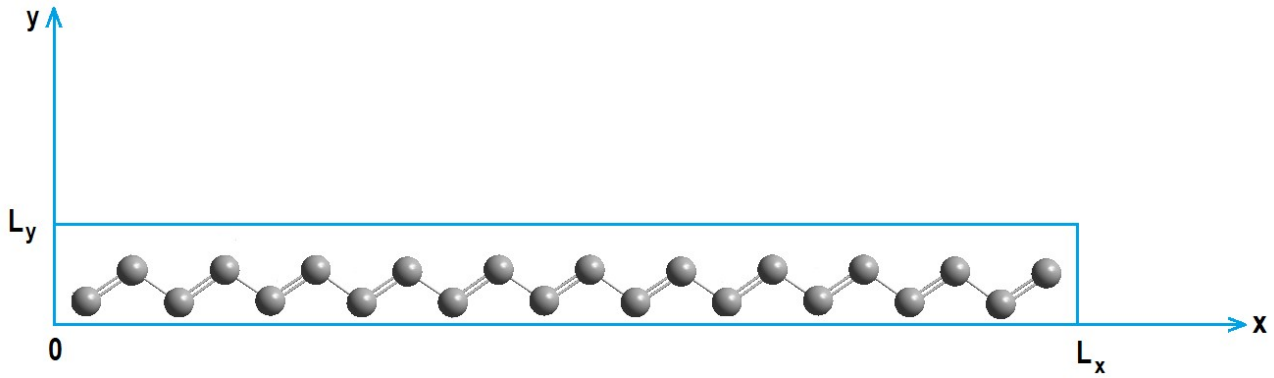


Abbildung 3. Schematische Darstellung der Kohlenstoffatome konjugierten π-Systems im β-Carotin in einem zweidimensionalen Kasten.

Wir nehmen nun an, dass das gesamte π-System aus Doppelbindungen besteht, die alle in *trans*-Geometrie angeordnet sind (Abbildung 3). Die Bewegung der π-Elektronen kann nun mit dem Modell eines Teilchens in einem zweidimensionalen Kasten der Dimension L_x = 26.0 Å und L_y = 3.0 Å beschrieben werden.

5.7	**Berechnen** Sie die Energien (in J) des höchsten besetzten sowie des niedrigsten unbesetzten Energieniveaus. **Berechnen** Sie zudem die Wellenlänge (in nm), bei der der Übergang zwischen diesen beiden Energieniveaus stattfindet.	17.0pt

5.8	**Berechnen** Sie die den Wert für L_x (in Å), der erforderlich wäre, um das experimentell beobachtete Absorptionsmaximum λ_{max}= 455 nm zu erhalten, wenn L_y auf 3.0 Å fixiert wird. (Nehmen Sie hierfür an, dass die Quantenzahlen von HOMO und LUMO identisch zu Aufgabenteil 5.7 sind.)	12.0pt

Thermodynamik auf einer interstellaren Reise

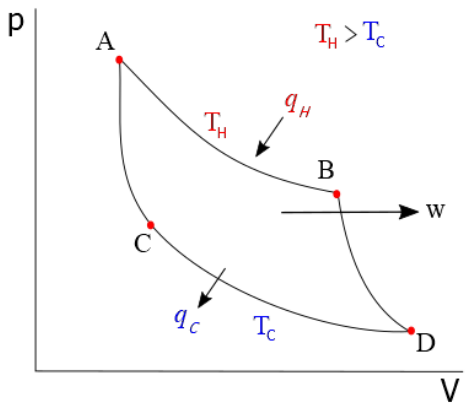
Teil 1

In einem hypothetischen Universum zeigt eine unbekannte Menge von Diboran folgende Reaktion:

$$B_2H_6(g) + 6\ H_2O(l) \rightarrow 2\ H_3BO_3(s) + 6\ H_2(g)$$

Nehmen Sie an, dass in diesem hypothetischen Universum das in dieser Reaktion erhaltene H_3BO_3 bei 300 K vollständig sublimiert vorliegt. Die für die Sublimation nötige Energie wurde durch die Arbeit gewonnen, die **ein Zyklus** einer idealen Wärmekraftmaschine freigesetzt hat. Dabei durchläuft ein Mol eines monoatomaren idealen Gases den Zyklus, der im folgenden Druck-Volumen-Diagramm (p-V-Diagramm) beschrieben wird:

- A → B: isotherme, reversible Ausdehnung, in welcher 250 J durch Wärmeübertragung (q_H) von einer Wärmequelle bei 1000 K (T_H) aufgenommen werden.
- B → D: adiabatische Ausdehnung.
- D → C: isotherme, reversible Kompression bei einer Temperatur von 300 K (T_C), bei der eine Wärmemenge (q_C) in ein kaltes Reservoir abgeführt wird.
- C → A: reversible adiabatische Kompression.



Nach der Wärmeübertragung wird die überschüssige Energie in Form von Arbeit (w) freigesetzt. Weiterhin hängen q_H und q_C folgendermaßen von T_C und T_H ab:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

Der Wirkungsgrad eines solchen Zyklus wird berechnet, indem die freigesetzte Energie des Zyklus (w) durch die aufgenommene Wärmemenge (q_H) dividiert wird.

Gegeben sind die Reaktionsenthalpien der folgenden Reaktionen bei 300 K.

(1) $B_2H_6(g) + 6\ Cl_2(g) \rightarrow 2\ BCl_3(g) + 6\ HCl(g)$	$\Delta_R H(1)$= –1326 kJ kJ mol^{-1}
(2) $BCl_3(g) + 3\ H_2O(l) \rightarrow H_3BO_3(g) + 3\ HCl(g)$	$\Delta_R H(2)$= –112,5 kJ mol^{-1}
(3) $B_2H_6(g) + 6\ H_2O(l) \rightarrow 2\ H_3BO_3(s) + 6\ H_2(g)$	$\Delta_R H(3)$= –493,4 kJ mol^{-1}
(4) $\frac{1}{2}\ H_2(g) + \frac{1}{2}\ Cl_2(g) \rightarrow HCl(g)$	$\Delta_R H(4)$= –92,3 kJ mol^{-1}

6.1	**Berechnen** Sie die molare Sublimationsenthalpie (in kJ mol^{-1}) von H_3BO_3 bei 300 K.	5.0pt
6.2	**Berechnen** Sie $\Delta_R U$ (Innere Energie) in kJ mol^{-1} bei 300 K für die oben angegebenen Reaktionen (1), (2), (3) und (4). Betrachten Sie alle gasförmigen Spezies in allen Reaktionen als ideale Gase.	12.0pt
6.3	**Berechnen** Sie die Arbeit ($\|w\|$) in J, die durch die Wärmekraftmaschine freigesetzt wird und die Wärmemenge ($\|q_C\|$) in J, die in das kalte Reservoir abgegeben wird.	6.0pt
6.4	**Berechnen** Sie den Wirkungsgrad der oben beschriebenen Wärmekraftmaschine.	3.0pt
6.5	**Berechnen** Sie die Entropieänderung (ΔS) in J K^{-1} für die Prozesse A$\rightarrow$B und D$\rightarrow$C der Wärmekraftmaschine.	6.0pt
6.6	**Berechnen** Sie die Änderung der Freien Enthalpie/Gibbs-Energie (ΔG) in J für die Prozesse A$\rightarrow$B und D$\rightarrow$C der Wärmekraftmaschine.	6.0pt
6.7	**Berechnen** Sie das Verhältnis der Drücke zwischen dem Zustand A und dem Zustand B im Zyklus (Standarddruck: 1 bar).	5.0pt
6.8	**Berechnen** Sie die Stoffmenge an $H_2(g)$ (in mol), die während der Herstellung von Borsäure pro Zyklus freigesetzt wird.	3.0pt

Teil 2

Interstellare Reisen können durchgeführt werden, indem Diboran als Raketentreibstoff verwendet wird. Die Reaktionsgleichung der Verbrennung von Diboran ist unten angegeben:

$$B_2H_6\ (g) + 3O_2\ (g) \rightarrow B_2O_3\ (s) + 3H_2O\ (g)$$

Die Verbrennung von Diboran wird versuchsweise in einem geschlossenen Gefäß von 100 L durchgeführt. Die Gleichgewichtsbedingungen wurden bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

	8930 K	9005 K
B_2H_6 (g)	0,38 mol	0,49 mol
H_2O (g)	0,20 mol	0,20 mol

Der Partialdruck von O_2 (g) wird auf 1 bar eingestellt und bei allen Bedingungen konstant gehalten. Nehmen Sie an, dass in diesem hypothetischen Universum...

- ...$\Delta_R S°$ und $\Delta_R H°$ temperaturunabhängig sind.
- ...die molare Standardentropie ($S°$) von B_2O_3(s) druckunabhängig ist.
- ...alle gasförmigen Stoffe sich wie ideale Gase verhalten.
- ...alle Stoffe im gleichen Zustand bleiben, d.h. bei allen Temperaturen ohne weitere Zersetzung vor oder nach der Reaktion unverändert vorliegen.

6.9 **Berechnen** Sie K_p (Gleichgewichtskonstante basierend auf Drücken) bei 8930 K und 9005 K. 8.0pt

6.10 **Berechnen** Sie $\Delta_R G°$ der Reaktion in kJ mol^{-1} bei 8930 K und 9005 K. 6.0pt
(Falls Sie K_p nicht bestimmt haben, verwenden Sie K_p(8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0,5.)

6.11 **Berechnen** Sie $\Delta_R G°$ (in kJ mol^{-1}), $\Delta_R H°$ (in kJ mol^{-1}) und $\Delta_R S°$ (in J mol^{-1}K^{-1}) der Verbrennungsreaktion bei 298 K . 6.0pt
(Falls Sie K_p nicht berechnet haben, gehen Sie von K_p(8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0,5 aus.)

6.12 **Kreuzen** Sie die korrekte Antwort an, indem Sie angeben, ob die Verbrennungsreaktion bei den gegebenen Temperaturen T unter Standarddruck (1 bar) spontan ist. 8.0pt

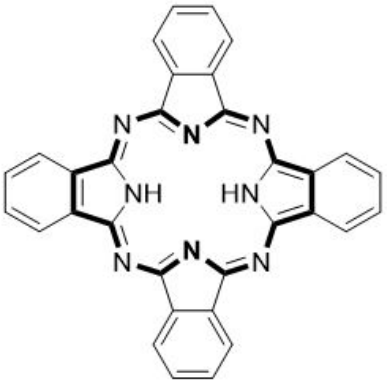
6.13 **Berechnen** Sie $\Delta_f H$ (in kJ mol^{-1}) und $S°$ (in kJ mol^{-1} K^{-1}) von H_2O(g), indem Sie die Werte der untenstehenden Tabelle verwenden. ($\Delta_f H$ = Bildungsenthalpie, $S°$ = Standardentropie) 6.0pt
(Falls Sie $\Delta_R H°$ und $\Delta_R S°$ der Verbrennungsreaktion nicht bestimmt haben, verwenden Sie $\Delta H°$ = 1000 kJ mol^{-1}, $\Delta S°$= 150 J K^{-1} mol^{-1}.)

	$\Delta_f H$ (298 K)	$S°$ (298 K)
B_2H_6 (g)	36,40 kJ mol^{-1}	0,23 kJ mol^{-1} K^{-1}
O_2 (g)	0,00 kJ mol^{-1}	0,16 kJ mol^{-1} K^{-1}
B_2O_3 (s)	–1273 kJ mol^{-1}	0,05 kJ mol^{-1} K^{-1}

Q7-1

German (Germany)

Phthalocyanine



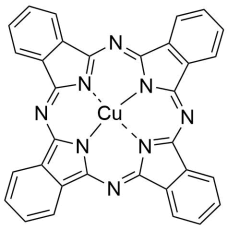
1

Emeritus Professor Özer Bekaroğlu

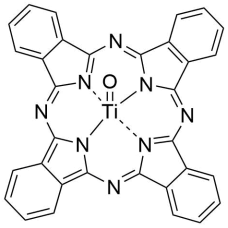
Die Bezeichnung Phthalocyanine (Pc) stammt von den griechischen Begriffen *naphthas* (Bergöl, Erdöl) und *cyaneos* (schwarzblau). Der türkische Wissenschaftler Özer Bekaroğlu gilt als Pionier der Phthalocynaninchemie in der Türkei.

Metallfreies Phthalocyanin (**1**, H_2Pc) ist eine große makrocyclische Verbindung mit der Formel $(C_8H_4N_2)_4H_2$.

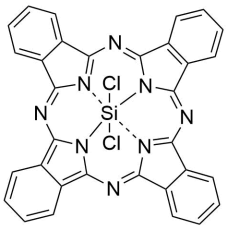
7.1	Wie viele π-Elektronen befinden sich in der fett gezeichneten Region des H_2Pc Moleküls **1** (oben gezeigt)?	4.0pt



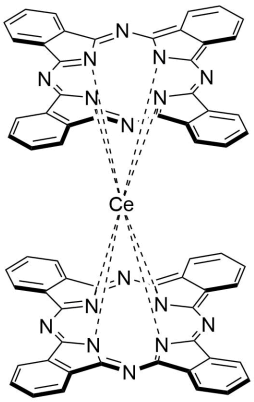
CuPc
2



TiOPc
3



$SiCl_2Pc$
4



$Ce(Pc)_2$
5

Pcs mit einem oder mehreren Metallionen werden Metallo-Phthalocyanine (MPc) genannt. Wie oben gezeigt werden verschiedene Geometrien beobachtet.

7.2	**Vervollständigen** Sie die Tabelle auf dem Antwortbogen mit den Koordinationszahlen der Zentralionen in Verbindungen **2** - **5**.	8.0pt

7.3	**Vervollständigen** Sie die Tabelle auf dem Antwortbogen mit den Oxidationszahlen der Metallatome (Cu, Ti und Ce) in Verbindungen **2**, **3** und **5**.	6.0pt

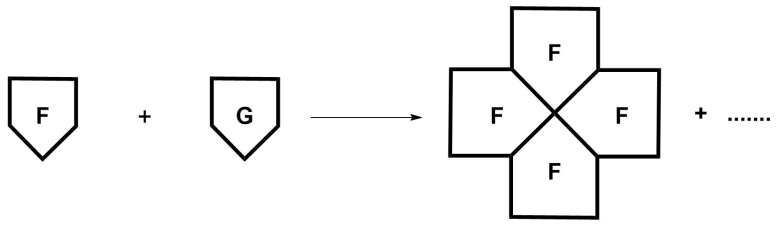
7.4	**Vervollständigen** Sie die Tabelle auf dem Antwortbogen mit den Geometrien der Verbindungen **2** - **5**.	8.0pt

7.5	**Vervollständigen** Sie die Tabelle auf dem Antwortbogen mit den magnetischen Eigenschaften der Verbindungen **2** - **5.** • Schreiben Sie "**p**" für paramagnetisch und "**d**" für diamagnetisch.	8.0pt

7.6	**Geben** Sie die Elektronenkonfiguration des Si-Ions in Verbindung **4** an. **Geben** sie weiterhin alle möglichen Quantenzahlen für 2p-Elektronen in seinem Grundzustand an.	14.0pt

Metallfreies Phthalocyanin (**1**, H_2Pc) wird im Allgemeinen durch Cyclotetramerisierung von Phthalonitrilen gebildet. Pcs mit unterschiedlichen Substituenten werden asymmetrisch genannt. Sie können durch statistische Cyclisierung zweier verschiedener Phthalonitrile gebildet werden. Diese Methode ist nicht selektiv. Das Produkt ist daher eine Mischung aller möglichen Isomere.

7.7	**Zeichnen** Sie die möglichen Produkte einer solchen statistischen Cyclisierung von **F** und **G**. Bezeichnen Sie allfällige Stereoisomere mit *cis*- oder *trans*-. • **F** und **G** stellen zwei verschiedene symmetrische Phthalonitrile dar. • Eines der Produkte ist das unten gezeigte $\mathbf{F}_4$. • Zeichnen Sie die anderen Produkte in ähnlicher Weise wie $\mathbf{F}_4$.	19.0pt



F_4

Aufgrund ihrer starken Absorption im sichtbaren Bereich mit hohen molaren Absorptionskoeffizienten werden Pcs als Photosensibilisatoren in der photodynamischen Therapie (PDT) zur Krebsbekämpfung eingesetzt. PDT hat drei essentielle Komponenten: **Photosensibilisator**, Licht und Sauerstoff. Keine da-

von ist für sich genommen schädlich, gemeinsam initiieren sie jedoch eine photochemische Reaktion. Diese führt zur Bildung von zelltoxischem Singulett-Sauerstoff ($^1O_2$), der Krebszellen zerstören kann.

$\text{Multiplizität} \rightarrow {}^1O_2$

- Die Multiplizität eines Zustandes ist definiert als $2S+1$
- Sind zwei Spins parallel (↑↑), ist $S=1$. Sind sie antiparallel (↑↓), ist $S=0$

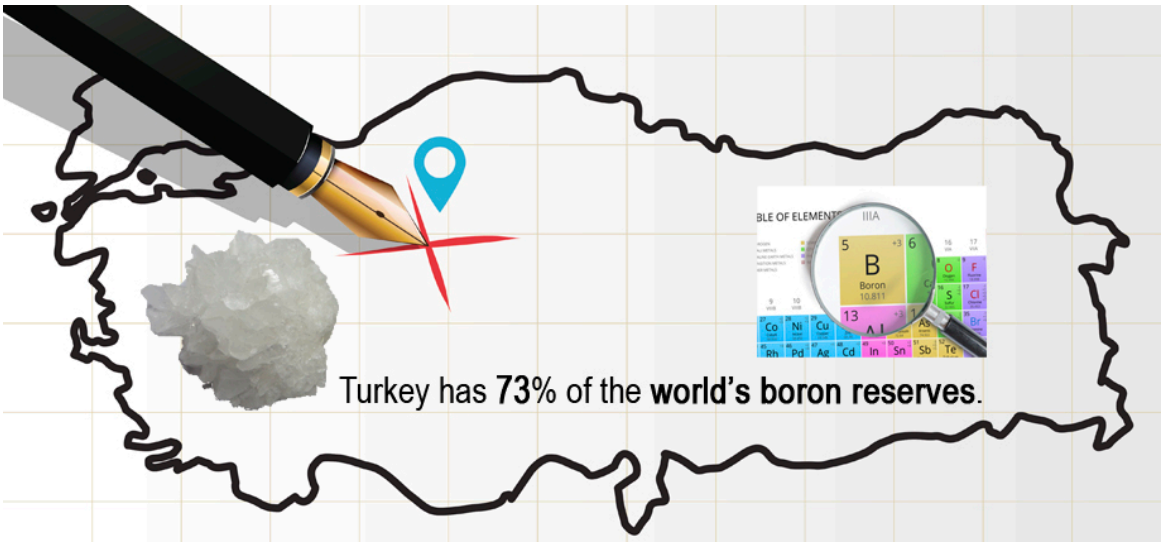
7.8	**Zeichnen** Sie das MO-Diagramm des energieärmsten Singulett-Zustandes von Disauerstoff ($^1O_2$) und bestimmen Sie die Bindungsordnung. • Es gibt keine ungepaarten Elektronen in diesem Zustand!	12.0pt

7.9	Mit Licht der Wellenlänge 1270 nm kann Triplett-Sauerstoff zu Singulett-Sauerstoff angeregt werden. **Berechnen** Sie die für diesen Vorgang erforderliche Energie in kJ/mol.	6.0pt

Q8-1

German (Germany)

Borverbindungen und Wasserstoffspeicherung



Natriumborhydrid ($NaBH_4$) und Amminboran (BNH_6) sind die am besten erforschten Materialien zur Wasserstoffspeicherung.

Borax ($Na_2B_4O_7 \cdot nH_2O$) ist ein borhaltiges Mineral, dass in der Türkei durch die ETI Mining Company abgebaut wird. $NaBH_4$ kann durch die Reduktion von wasserfreiem Borax mit elementarem Natrium unter hohen Wasserstoffdrücken in der Gegenwart von Siliziumdioxid (Silica) bei 700°C hergestellt werden. Dies ist als Bayer-Prozess bekannt. In diesem Prozess wird der gesamte Wasserstoff in Form von $NaBH_4$ gespeichert.

Amminboran (BNH_6) kann durch die Reaktion von $NaBH_4$ mit Ammoniumsulfat in trockenem Tetrahydrofuran (THF) bei 40°C synthetisiert werden (**Hinweis**: Die Synthese von BNH_6 muss im Abzug durchgeführt werden, da unter Anderem ein leicht entzündliches Gas als Nebenprodukte entsteht).

Während $NaBH_4$ eine ionische Verbindung ist, handelt es sich bei Amminboran um ein Lewis-Säure-Base-Addukts.

8.1	**Formulieren** Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Synthese von $NaBH_4$ aus wasserfreiem Borax.	3.0pt
8.2	**Formulieren** Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Synthese von Amminboran aus $NaBH_4$.	3.0pt
8.3	**Zeichnen** Sie die räumliche Struktur des BH_4^--Ions und des BNH_6-Moleküls.	4.0pt
8.4	**Berechnen** Sie den Wasserstoffgehalt von $NaBH_4$ und BNH_6 in Massenprozent (%wt).	4.0pt

Der in beiden Verbindungen gespeicherte Wasserstoff kann durch Hydrolyse bei Raumtemperatur in Gegenwart eines geeigneten Katalysators freigesetzt werden. Bei der Hydrolyse von 1 Mol $NaBH_4$ bzw. BNH_6 werden 4 bzw. 3 Mol H_2-Gas freigesetzt. Außerdem entsteht das Metaborat-Anion, welches B-O-Bindungen enthält.

8.5	**Formulieren** Sie die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen für die Hydrolyse von $NaBH_4$ und BNH_6.	4.0pt

Eine der einfachsten, stabilen Borate ist Bortrioxid (B_2O_3). Außerdem können Borate höherer Ordnung, wie z.B. $B_3O_6^{3-}$, mit cyclischer Struktur und B-O-Bindungen gebildet werden.

Da B_2O_3 sauer reagiert, bildet sich bei Kontakt mit Wasser leicht Borsäure (H_3BO_3). Die Reaktion von B_2O_3 mit Ammoniak bei hohen Drücken und hoher Temperatur hingegen führt zum zweidimensionalen Bornitrid, welches aus planaren graphit-artigen Schichten besteht. In diesen Schichten sind B- und N-Atom abwechselnd angeordnet.

8.6	**Formulieren** Sie die ausgeglichenen Reaktionsgleichungen für die Synthese von Borsäure und Bornitrid.	4.0pt

8.7	**Zeichnen** Sie die räumliche Strukturen des $B_3O_6^{3-}$-Ions, von Borsäure sowie einer einzelnen, zweidimensionalen Bornitrid-Schicht. **Hinweis:** Ihre Darstellung der Bornitrid-Schicht muss mindestens 10 Bor-Atome enthalten.	6.0pt

Eine weitere wichtige Klasse der Bor-Verbindungen sind B-H-Verbindungen, die sog. Borane. Das einfachste, stabile Boran ist Diboran (B_2H_6). Viele Borane höherer Ordnung können durch Pyrolyse von Diboran dargestellt werden. Diboran selbst kann durch Metathese eines Bor-Halogenids und einer Hydrid-Quelle hergestellt werden.

8.8	**Formulieren** Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Synthese von Diboran aus BF_3 und $LiBH_4$. **Hinweis:** Bei beiden Produkten handelt es sich um Bor-Verbindungen.	3.0pt

8.9	**Zeichnen** Sie die räumliche Struktur des Diboran-Moleküls. **Hinweis:** Im Diboran-Molekül gibt es keine B-B-Bindung.	2.0pt

BH_3 (Boran) ist ein instabiles und daher sehr reaktives Molekül. Daher ist es nicht möglich, es als BH_3 unter Standardbedingungen zu isolieren. Durch Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid kann es jedoch durch Bildung von Boran-Carbonyl (BH_3CO) stabilisiert werden. Bei BH_3CO handelt es sich um ein Addukt von Boran. Die Darstellung von BH_3CO spielt bei der Erforschung der Borchemie eine entscheidende Rolle, da so die Existenz des Boran-Moleküls nachgewiesen werden kann.

8.10	**Zeichnen** Sie die Lewis-Formel von BH_3CO unter Berücksichtigung von Formalladungen.	3.0pt

8.11	Welche der Aussagen im Antwortbogen über die C-O-Bindung eines CO-Moleküls bei der Bindungsknüpfung zwischen BH_3 und CO ist korrekt? **Kreuzen** Sie die korrekte Aussage auf Ihrem Antwortbogen **an**.	2.0pt

Q8-3

German (Germany)

In Borazin bilden durch Einfach- und Doppelbindungen verbundene B-N-Einheiten eine cyclische Struktur. Samt der daran gebundenen H-Atome ergibt sich die Summenformel $B_3N_3H_6$. Borazin ist isostrukturell zu Benzol. Borazin kann in einer zweistufigen Synthese dargestellt werden. Zuerst werden symmetrisch trisubstituierte Chlor-Derivate von Borazin ($B_3N_3H_3Cl_3$) durch Reaktion von Ammoniumchlorid mit Bortrichlorid hergestellt. Dann wird $B_3N_3H_3Cl_3$ mit $LiBH_4$ in THF reduziert.

8.12	**Formulieren** Sie die Reaktionsgleichungen für die zweistufige Synthese von Borazin ausgehend von Ammoniumchlorid in THF (Tetrahydrofuran). **Hinweis:** THF stabilisiert eines der Produkte durch Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukt.	4.0pt

8.13	**Zeichnen** Sie die räumliche Struktur von Borazin und dessen symmetrisch trisubstituierten Chlor-Derivats.	4.0pt

Katalysatoren sind Substanzen, die eine Reaktion beschleunigen, indem sie der Reaktion ermöglichen, einen energetisch günstigeren Pfad zu durchlaufen. Die Aktivität eines Katalysators wird durch die Wechselzahl (engl. *turnover frequency*, *TOF*) bestimmt. Diese ist als Quotient aus der Stoffmenge des Reaktionsprodukts sowie dem Produkt der Stoffmenge des Katalysators und der Reaktionszeit definiert (TOF = n(Produkt)/(n(Katalysator)*t)).

100,0 mM BNH_6 wurden in 10,0 mL Wasser unter Zugabe von 5,0 mg CuPt/C (Nanopartikel einer CuPt-Legierung auf Kohle mit 8,2 wt% Pt) als Katalysator hydrolysiert. Dabei bildeten sich innerhalb von 5 Minuten 67,25 mL Wasserstoffgas.

8.14	Nehmen Sie an, dass die katalytische Reaktion unter Standardbedingungen (1 atm und 273.15 K) durchgeführt wurde und **berechnen** Sie die TOF (in min^{-1}) des CuPt/C-Katalysators **nur in Bezug auf Pt-Atome** bei der Hydrolyse von BNH_6 unter Berücksichtigung des dabei gebildeten Volumens an Wasserstoff-Gas.	4.0pt

Nanopartikel einer Cu_xPt_y-Legierung (die Indizes geben die Stoffmengenanteile der Atome in der Legierung an) wurden mit einer Kristallstrukturanalyse untersucht. Dabei wurde bestimmt, dass die kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle (fcc) aus Pt-Atomen besteht und die Pt-Atome auf den Flächen durch Cu-Atome ersetzt werden müssen, um die gewünschten Nanopartikel einer Cu_xPt_y-Legierung zu erhalten. Beantworten Sie die folgenden Fragen auf der Basis dieser Informationen.

8.15	**Bestimmen** Sie die Indizes x und y in Cu_xPt_y.	2.0pt

8.16	**Skizzieren** Sie die Struktur der Elementarzelle der Cu_xPt_y-Nanopartikel, in dem Sie die Position der Atome in der Elementarzelle angeben.	2.0pt

8.17	Eine andere Legierung hat die Zusammensetzung Cu_2Pt_1. Nehmen Sie an, dass diese Legierung auch eine kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle mit einer Kantenlänge von 380 pm aufweist, die Position der Cu- und Pt-Atome jedoch zufällig verteilt ist. **Berechnen** Sie die Dichte der Legierung in g/cm^3.	4.0pt

Q9-1

German (Germany)

Gehaltsbestimmung von Schwermetallionen

Für die quantitative Bestimmung von Schwermetallionen im Abwasserbecken einer Fabrik wurden die folgenden Arbeitsschritte bei 298 K durchgeführt:

Schritt 1) An fünf verschiedenen Stellen im Abwasserbecken wurden jeweils 10-mL-Proben genommen. Diese wurden miteinander in einem 100-mL-Becherglas gemischt und daraufhin mit einem Magnetrührer 5 Minuten gerührt.

Schritt 2) Aus dem 100-mL-Becherglas wurde eine Probe von 10 mL entnommen und unter Rühren mit 142 mg Na_2SO_4 versetzt. Diese Lösung wurde in eine 3-Elektroden-Zelle, wie in Abbildung 1a gezeigt, überführt. In dieser elektrochemischen Zelle dienen ein Pt-Draht als Arbeitselektrode, Ag/AgCl (3 M KCl) als Referenzelektrode und eine Pt-Folie als Gegenelektrode.

Schritt 3) Diese Elektroden wurden mit einem Potentiostaten verbunden. Ein konstantes Potential von –0,50 V gegen Ag/AgCl wurde für 14 Minuten, wie in Abbildung 1b, gezeigt angelegt (horizontale Linie). Es wird angenommen, dass 14 Minuten ausreichen, um die erwarteten elektrochemischen Reaktionen vollständig ablaufen zu lassen.

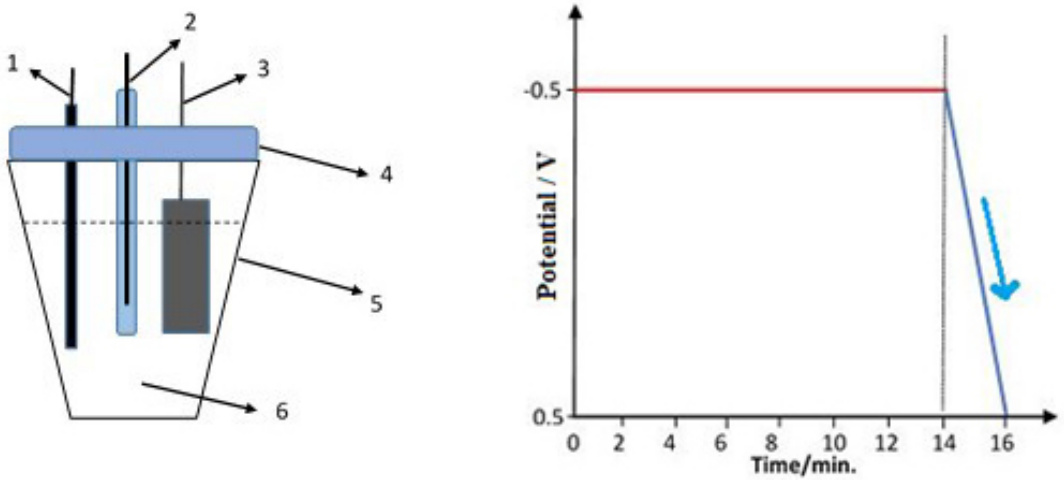
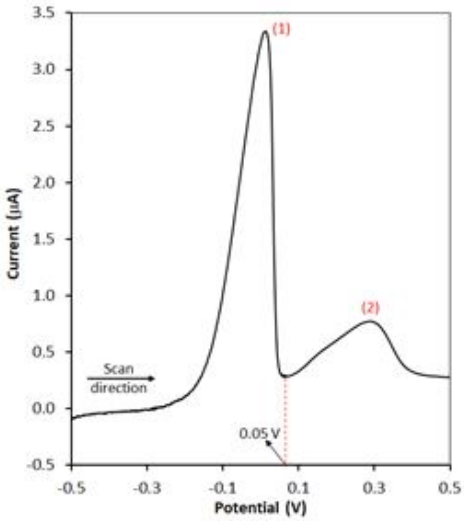


Abbildung 1. a) Anordnung der elektrochemischen Zelle; 1) Arbeitselektrode (Pt-Draht), 2) Referenzelektrode (Ag/AgCl, 3M KCl), 3) Gegenelektrode (Pt-Folie), 4) Deckel der Zelle, 5) elektrochemische Zelle, 6) 10 mL der Probenlösung. **b)** Potentialänderung der Arbeitselektrode als Funktion der Zeit. y-Achse: Potential gegen Ag/AgCl / V, x-Achse: Zeit / min.

Schritt 4) Die Elektroden wurden mit destilliertem Wasser abgespült und in einer anderen elektrochemischen Zelle mit 10 mL einer 0,1 M H_2SO_4-Lösung platziert. Das Potential wurde, wie in Abbildung 1b dargestellt, von –0,50 nach +0,50 V variiert (Line mit negativer Steigung über 2 Minuten). Der gemessene Stromfluss als Funktion der Spannung für diesen Schritt ist in Abbildung 2a gezeigt und erinnert an den *Berg Ararat* (*Ağrı Dağı*), den höchsten Berg der Türkei (Abbildung 2.b).

(a)



(b)

Abbildung 2.a) Stromfluss an der Arbeitselektrode als Funktion eines Potentialscans in 0,1 M H_2SO_4-Lösung nach Konstanthalten bei einem Potential von –0,50 V in 10 mL Abwasserprobe, wie in Abbildung 1b (horizontale Linie) dargestellt. y-Achse: Stromstärke / µA, x-Achse: Potential gegen Ag/AgCl / V. **b)** Ansicht der Gipfel des Großen und Kleinen Ararat.

Schritt 5) Eine weitere 10-mL-Probe der in *Schritt 1* hergestellten Lösung wurde entnommen und wurde, wie in *Schritt 2* und *3* beschrieben, in dieser Reihenfolge behandelt. Die Elektroden wurden mit destilliertem Wasser gespült und in 10 mL einer 0,1 M H_2SO_4-Lösung platziert. Das Potential der Arbeitselektrode wurde dann für 14 Minuten konstant bei +0,05 V gehalten. Es wird angenommen, dass 14 Minuten ausreichen, um die erwarteten elektrochemischen Reaktionen vollständig ablaufen zu lassen.

Schritt 6) Nach Vollendung von *Schritt 5* wurde die Lösung aus der elektrochemischen Zelle in einem geeigneten Ofen bei 150 °C verdampft, bis ein trockener Feststoff erhalten wurde.

Schritt 7) Der Feststoff aus *Schritt 6* wurde in 5 mL einer Ethylendiamintetraessigsäure-Lösung (EDTA, H_4Y, Abbildung 3) unter Schütteln gelöst. 1 mL der genannten ETDA-Lösung entspricht 3,85 mg/mL $BaCO_3$. Die Lösung wurde auf pH = 10.0 eingestellt. Das überschüssige EDTA wurde mit einer 0,0010 M $Ni(NO_3)_2$-Lösung titriert. Der Umschlag wurde nach Zugabe von 95,60 mL der $Ni(NO_3)_2$-Lösung erreicht.

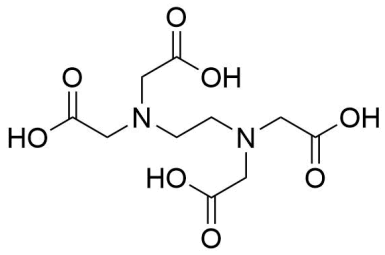


Abbildung 3. Chemische Struktur von EDTA (H_4Y).

- In einer gesättigten wässrigen H_2S-Lösung beträgt die Gleichgewichtskonzentration $[H_2S]$ = 0,1 M.
- K_{sp}(NiS) = $4{,}0\cdot10^{-20}$; K_{sp}(CuS) = $1{,}0\cdot10^{-36}$
- K_{a1}(H_2S) = $9{,}6\cdot10^{-8}$; K_{a2} (H_2S) = $1{,}3\cdot10^{-14}$

Reaktion	E˚ / V (bei 298 K)
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$	–0,83
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	–0,24
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0,00
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0,34
$Ag^+(aq) + 2e^- \rightarrow Ag(s)$	+0,80
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1,23

9.1	Welche der folgenden Antworten beschreibt die Vorgänge bei Peak 1 und 2 in Abbildung 2a? **Kreuzen** Sie das Kästchen mit der korrekten Antwort an.	5.0pt

9.2	Welche der folgenden Aussagen trifft zu, wenn das Potential anfänglich bei –1,2 V anstelle von –0,5 V gehalten wird (horizontale Linie in Abbildung 1b. **Kreuzen** Sie das Kästchen mit der korrekten Antwort an.	5.0pt

9.3	**Berechnen** Sie die Scangeschwindigkeit der Datenpunkte in Abbildung 2b in mV/s bei 298 K.	8.0pt

Das Potential der folgenden Zelle beträgt 0,437 V.

Pt,H_2 (0,2 bar)|HCl($1{,}50\cdot10^{-2}$M), AgCl(sat)|Ag

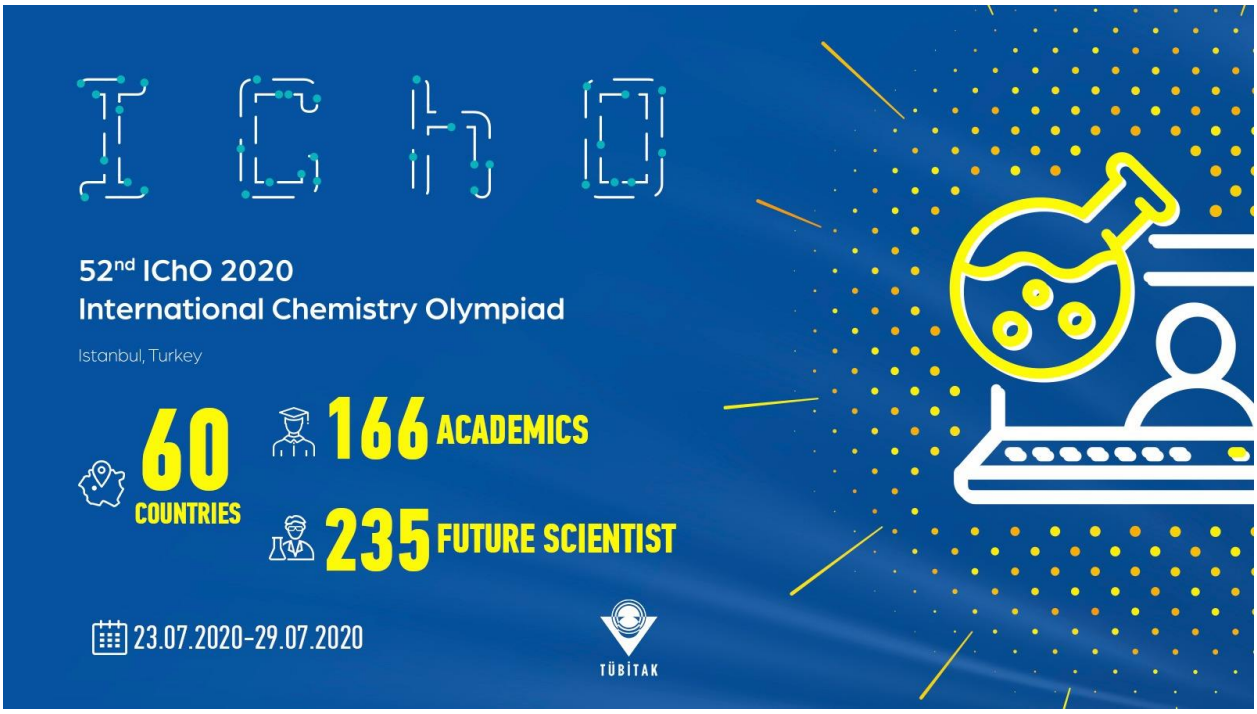
9.4	**Berechnen** Sie das Standardelektrodenpotential der Halbzelle von $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ bei 298 K. *Hinweis*: Alle Arbeitsschritte müssen ausformuliert werden.	16.0pt

9.5	Was ist das Hauptziel von Schritt 5 in dieser Analyse? **Kreuzen** Sie das Kästchen mit der korrekten Antwort auf dem Antwortbogen an.	5.0pt

9.6	**Geben** Sie die ausgeglichene Ionengleichung für die Komplexierung und die Rücktitrationsreaktion in *Schritt 7* an.	6.0pt

9.7	**Berechnen** Sie die Ni^{2+}-Konzentration in mg/L im Abwasser der Fabrik. *Hinweis*: Alle Arbeitsschritte müssen angegeben werden.	25.0pt

9.8	**Berechnen** Sie den niedrigsten pH-Wert, um Ni^{2+}-Ionen in der Lösung aus *Schritt 5* nach Sättigung mit H_2S-Gas zu fällen. Falls Sie Frage **9.7** nicht lösen konnten, verwenden Sie eine Konzentration von 20 mg/L Ni^{2+} für diese Frage. *Hinweis*: Alle Arbeitsschritte müssen angegeben werden.	30.0pt


ICHO
52nd IChO 2020
International Chemistry Olympiad
Istanbul, Turkey
60
COUNTRIES
166 ACADEMICS
235 FUTURE SCIENTIST
23.07.2020-29.07.2020
TÜBİTAK

Problems & Solutions

52nd IChO 2020

International Chemistry Olympiad

Istanbul, Turkey

CHEMISTRY FOR A BETTER TOMORROW

July 25, 2020

TÜBİTAK

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ 1773

Instructions

- Only write with pen. Your calculator should be non-programmable.
- This examination has **9 problems**.
- You will have **5 hours** to solve the exam.
- **Begin** only when the **START** command is given.
- All results must be written in the appropriate boxes in pen in the designated areas on the **answer sheets**. Use the back of the exam sheets if you need scratch paper. Remember that answers written outside the answer boxes will not be graded.
- Write relevant calculations in the appropriate boxes when necessary. Full marks will be given for correct answers only when your work is shown.
- The invigilator will announce a **30-minute** warning before the Stop command.
- You **must stop** working when the **STOP** command is given. Failure to stop writing will lead to the nullification of your exam.
- The official English version of this examination is available on request only for clarification.

- You are not allowed to leave your working place without permission. If you need any assistance (broken calculator, need to visit a restroom, etc), raise hand and wait until an invigilator arrives.

GOOD LUCK!

Problems & Grading Information

Problem	Title	Total Score	% of Total Score
1	Two Beauties of Turkey: the Van Cat and the Ankara Cat	**24**	**8**
2	A Tale of a Reactive Intermediate	**77**	**10**
3	(±)-Coerulescine	**51**	**8**
4	Symmetry Does Matter!	**66**	**10**
5	Konya, Carrot, Beta-Carotene, Vitamin-A, Immune System, Vision	**100**	**14**
6	Thermodynamics through an Interstellar Journey	**80**	**12**
7	Phthalocyanines	**85**	**12**
8	Boron Compounds and Hydrogen Storage	**58**	**14**
9	Quantification of Heavy Metal Ions	**100**	**12**
	TOTAL	**641**	**100**

Table of Contents

Authors 4
Physical Constants and Equations 5
Periodic Table of Elements 6
^{1}H-NMR Chemical Shifts 7
Typical Coupling Constants 7
^{13}C-NMR Chemical Shifts 8
IR Absorption Frequency Table 8
Problem 1. Two Beauties of Turkey: the Van Cat and the Ankara Cat 10
Problem 2. A Tale of a Reactive Intermediate 17
Problem 3. (±)-Coerulescine 27
Problem 4. Symmetry Does Matter! 35
Problem 5. Konya, Carrot, Beta-Carotene, Vitamin-A, Immune System, Vision 43
Problem 6. Thermodynamics through an Interstellar Journey 51
Problem 7. Phthalocyanines 64
Problem 8. Boron Compounds and Hydrogen Storage 73
Problem 9. Quantification of Heavy Metal Ions 83

Authors

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*

DAĞ, Ömer, *Bilkent University*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk University*

KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*

METİN, Önder, *Koç University*

ÖZTÜRK, Turan, *İstanbul Technical University*

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*

ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*

YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

YURTSEVER, Mine, *İstanbul Technical University*

Editor: SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

Physical Constants and Equations

Avogadro's number, $N_A = 6.0221 \times 10^{23} mol^{-1}$
Boltzmann constant, $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} JK^{-1}$
Universal gas constant, $R = 8.3145\ JK^{-1}mol^{-1} = 0.08205\ atm\ L\ K^{-1}mol^{-1}$
Speed of light, $c = 2.9979 \times 10^8 ms^{-1}$
Planck's constant, $h = 6.6261 \times 10^{-34}\ J\ s$
Faraday's constant, $F = 9.6485 \times 10^4\ C\ mol^{-1}$
Mass of electron, $m_e = 9.1093 \times 10^{-31}\ kg$
Standard pressure, $P = 1\ bar = 10^5\ Pa$
Atmospheric pressure, $P_{atm} = 1.01325 \times 10^5\ Pa = 760\ mmHg = 760\ torr$
Zero of the Celsius scale, $273.15\ K$
1 picometer (pm) = $10^{-12}\ m$; 1Å $= 10^{-10}\ m$; 1 nanometer (nm) = $10^{-9}\ m$
$1\ eV = 1.6 \times 10^{-19}\ J$
$1\ cal = 4.184\ J$
$1\ amu = 1.6605 \times 10^{-27}\ kg$
Charge of an electron: $1.6 \times 10^{-19}\ C$
Ideal gas equation: $PV = nRT$
Enthalpy: $H = U + PV$
Gibbs free energy: $G = H - TS$
$\Delta G = \Delta G^0 + RTlnQ$
$\Delta_r \boldsymbol{G^0} = -RTlnK = -nFE^0_{cell}$
Entropy change:
$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, where q_{rev} is heat for the reversible process

$\Delta S = nRln\frac{V_2}{V_1}$ (for isothermal expansion of an ideal gas)
Nernst equation: $E = E^0 + \frac{RT}{nF} ln \frac{C_{oxidation}}{C_{reduction}}$
Energy of a photon: $E = \frac{hc}{\lambda}$
Integrated rate law
Zeroth-order: $[A] = [A]_0 - kt$
First-order: $ln[A] = ln[A]_0 - kt$
Second order: $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Arrhenius equation: $k = Ae^{-E_a/RT}$
Equation of linear calibration curve: $y = mx + n$
Lambert–Beer equation: $A = \varepsilon lc$

Periodic Table of Elements

1																	18
1 H 1.008	2		atomic number Symbol atomic weight									13	14	15	16	17	2 He 4.003
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 24.31	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 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	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 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	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 -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

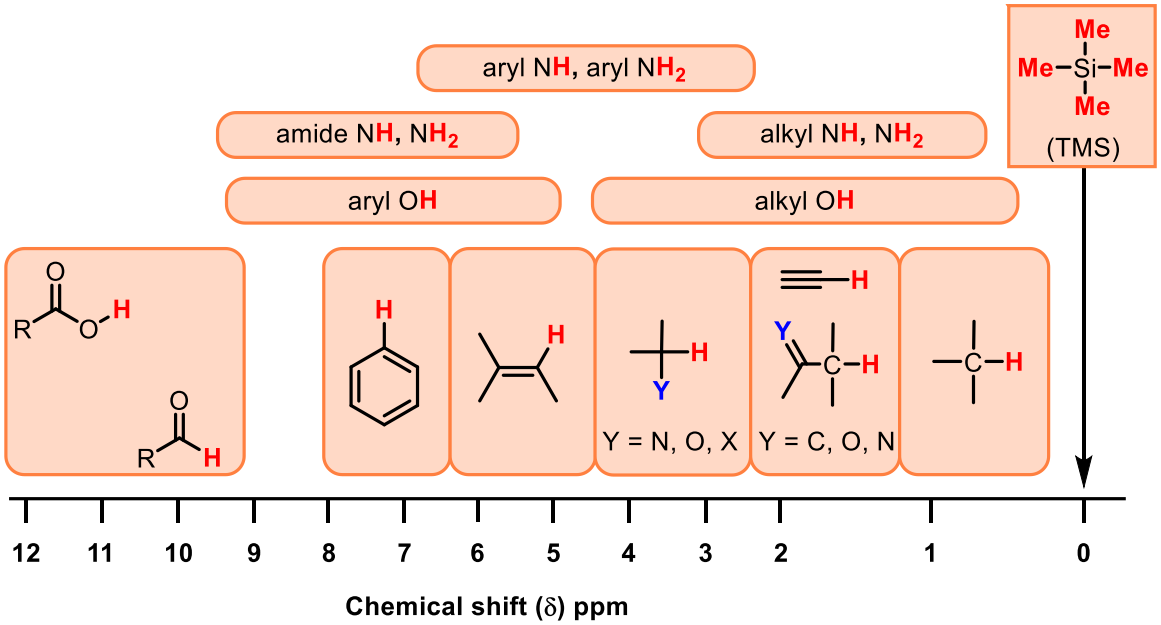
2019 IYPT
International Year of the Periodic Table of Chemical Elements

IUPAC

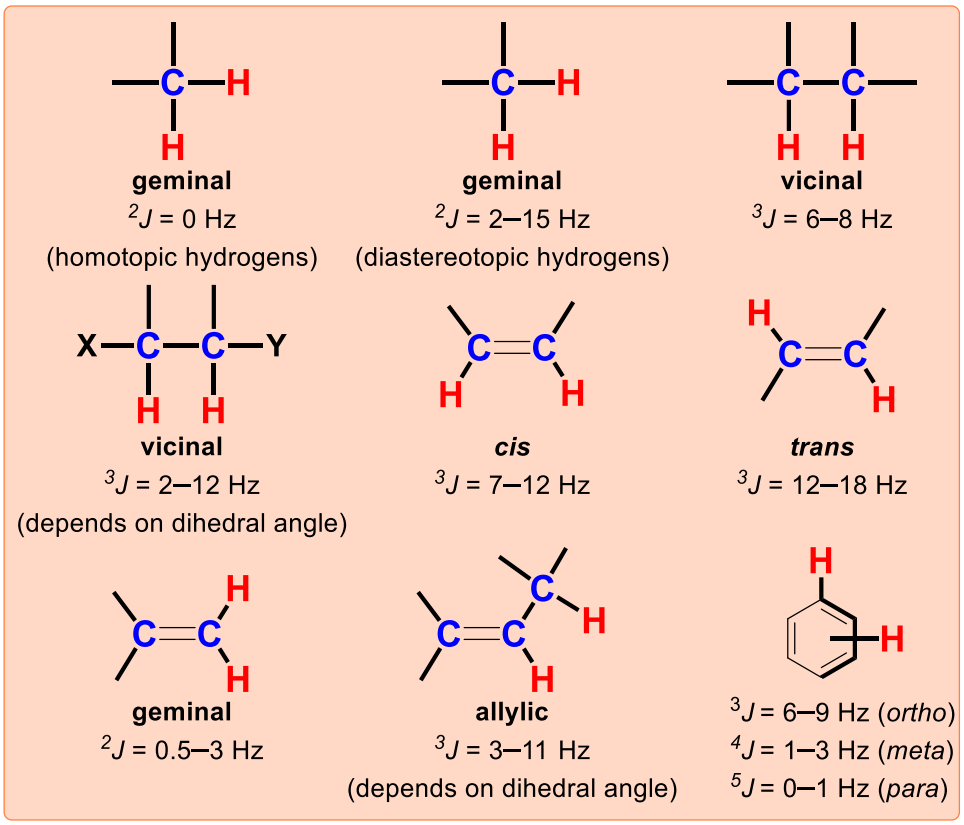
Copyright © 2018 International Union of Pure and Applied Chemistry

Reproduced by permission of the International Union of Pure and Applied Chemistry

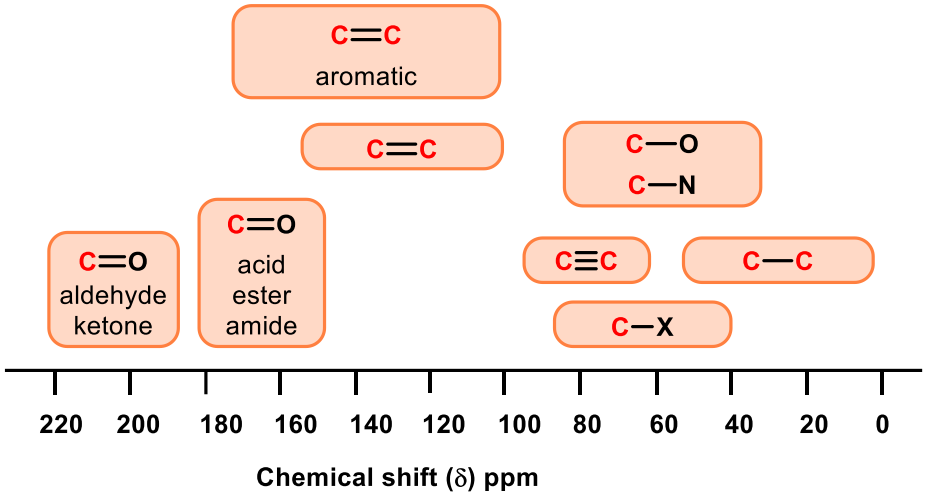
^{1}H-NMR Chemical Shifts



Typical Coupling Constants



^{13}C-NMR Chemical Shifts



IR Absorption Frequency Table

Functional Group	Type of Vibration	Absorption Frequency Region (cm^{-1})	Intensity
Alcohol			
O–H	(stretch, H-bonded)	3600–3200	strong, broad
	(stretch, free)	3700–3500	strong, sharp
C–O	(stretch)	1150–1050	strong
Alkane			
C–H	stretch	3000–2850	strong
	bending	1480–1350	variable
Alkene			
=C–H	stretch	3100–3010	medium
	bending	1000–675	strong
C=C	stretch	1680–1620	variable
Alkyl Halide			
C–F	stretch	1400–1000	strong
C–Cl	stretch	800–600	strong
C–Br	stretch	600–500	strong
C–I	stretch	500	strong
Alkyne			
C–H	stretch	3300	strong, sharp
C≡C	stretch	2260–2100	variable, not present in symmetrical alkynes
Amine			
N–H	stretch	3500–3300	medium (primary amines have two bands; secondary amines have one band, often very weak)

C–N	stretch	1360–1080	medium-weak
N–H	bending	1600	medium
Aromatic			
C–H	stretch	3100–3000	medium
C=C	stretch	1600–1400	medium-weak, multiple bands
Carbonyl			
C=O	stretch	1820–1670	strong
Acid			
C=O	stretch	1725–1700	strong
O–H	stretch	3300–2500	strong, very broad
C–O	stretch	1320–1210	strong
Aldehyde			
C=O	stretch	1740–1720	strong
C–H	stretch	2850–2820 & 2750–2720	medium, two peaks
Amide			
C=O	stretch	1690–1640	strong
N–H	stretch	3500–3100	unsubstituted have two bands
	bending	1640–1550	
Anhydride			
C=O	stretch	1830–1800 &1775–1740	two bands
Ester			
C=O	stretch	1750–1735	strong
C–O	stretch	1300–1000	two bands or more
Ketone			
acyclic	stretch	1725–1705	strong
cyclic	stretch	3-membered - 1850	strong
	stretch	4-membered - 1780	strong
	stretch	5-membered - 1745	strong
	stretch	6-membered - 1715	strong
	stretch	7-membered - 1705	strong
α,β-unsaturated	stretch	1685–1665	strong
conjugation moves absorptions to lower wavenumbers			
aryl ketone	stretch	1700–1680	strong
Ether			
C–O	stretch	1300–1000 (1150–1070)	strong
Nitrile			
C≡N	stretch	2260–2210	medium
Nitro			
N–O	stretch	1560–1515 & 1385–1345	strong, two bands

Problem 1 8% of the total	Question	1.1	1.2	1.3	**Total**
	Points	14	4	6	**24**

Problem 1. Two Beauties of Turkey: the Van Cat and the Ankara Cat

The most beautiful of cats, the Van cat is a pure breed living only in Lake Van basin. Another endemic cat breed is the Ankara cat. They are called Angora cats. Their most important feature is their two different eye colors.

Van cat

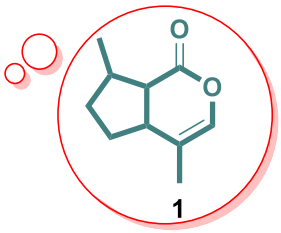
Ankara cat

Nepeta cataria (catnip)

Just like people, cats can sometimes be stressed and angry. Just as people are made happy by melatonin, the stress of cats can be reduced and they can be made happy thanks to a natural product. Nepetalactone is an organic compound isolated from the plant catnip (*Nepeta cataria*), which acts as a cat attractant. Nepetalactone is a ten-carbon bicyclic monoterpenoid compound derived from isoprene with two fused rings: a cyclopentane and a lactone.

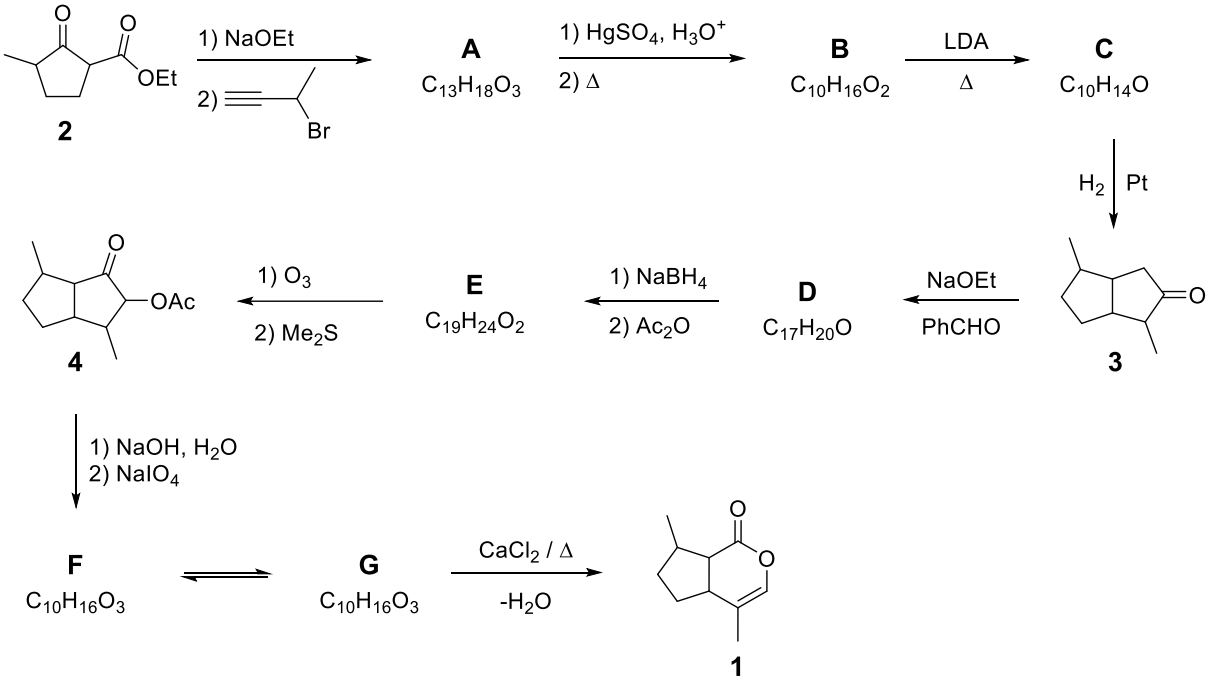
Cat eating catnip in the garden

Cat's dream



Nepetalactone

Total synthesis of nepetalactone:

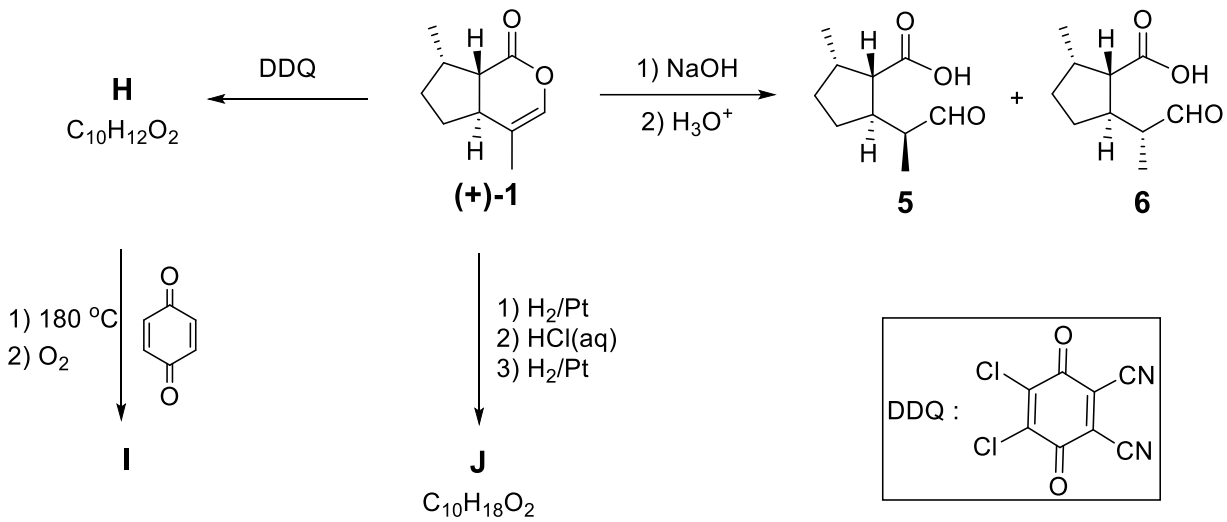


1.1. The above scheme describes the total synthesis of nepetalactone. **Draw** structures of **A**–**G**, without stereochemical details.

Hints:

- Compound **A** has strong and sharp band at 3300 cm^{-1} in the IR spectrum.
- **A**, **B,** and **F** are monocyclic, while **C**, **D**, **E**, and **G** are bicyclic compounds.
- **F** has one doublet at ~ 9.8 ppm in the ^{1}H-NMR spectrum.

Reactions of nepetalactone:



The above scheme includes a few reactions of one of the enantiopure nepetalactone **1** isomers. Three of the reaction products (**5**, **6**, and **J**) are used as insect repellents in industry.

1.2. For the relationship between **5** and **6**, which of the following is/are true? **Tick** the box next to the correct answer(s) on your answer sheets.

☐	Enantiomers
☐	Diastereomers
☐	Identical
☐	Stereoisomers

Reaction of **1** with DDQ gives highly conjugated compound **H**. Also, thermal reaction of compound **H** with *p*-quinone gives **I** with molar mass of 226.28 g/mol.

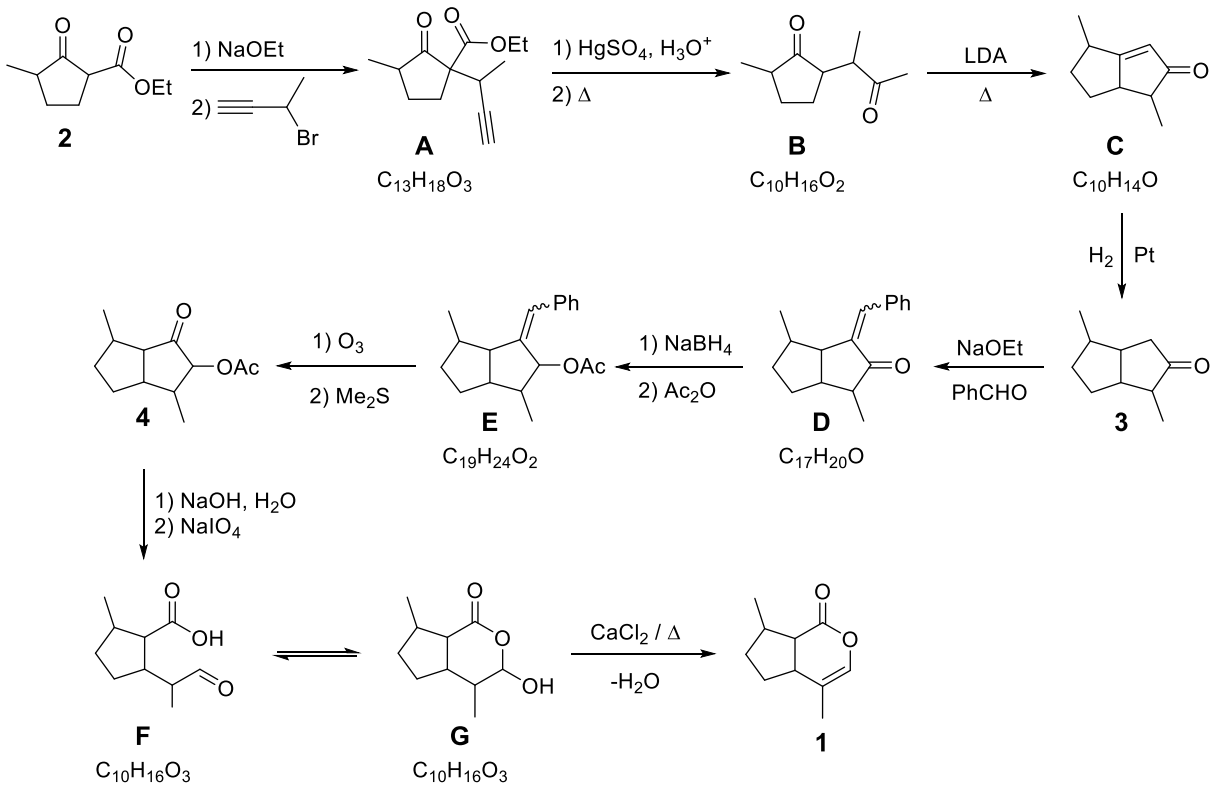
1.3. **Draw** the structures of **H**, **I**, and **J** indicating stereochemistry.

Hints:

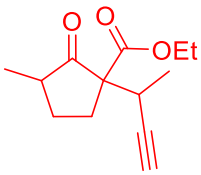
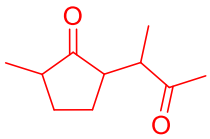
- During the formation of **I**, sequential pericyclic reactions and an oxidation reaction (due to the presence of O_2) take place, and a well-known gas forms during the reaction.
- **J** has a strong and very broad band between 3300 and 2500 cm^{-1} in the IR spectrum.

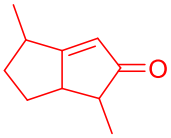
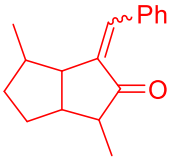
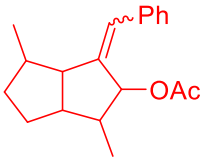
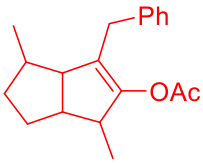
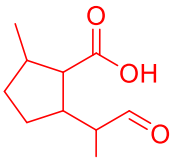
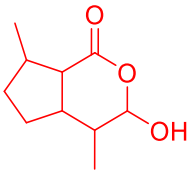
Solution:

Total synthesis of nepetalactone:

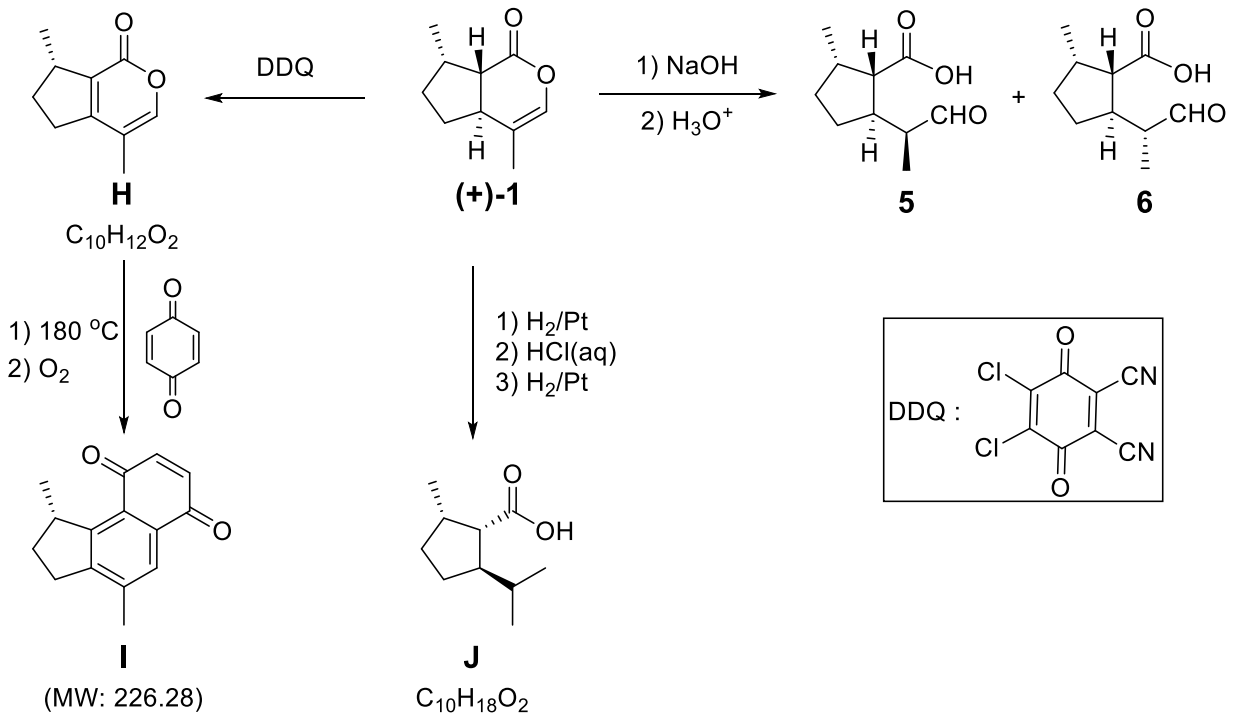


1.1. <u>Draw</u> the structures of **A**–**G** without stereochemical details.

A	**B**
 *2 points for correct answer.* *1 point if propargylation position is not correct. Zero points for allene structure as it is not consistent with hints given.*	 *2 points for correct answer.*

C  *2 points for correct answer.* *1 point for unconjugated enone.*	**D**  *2 points for correct answer.* *Both E and Z isomers will receive full points* *1 point if condensation position is not correct.*
E  *2 points for correct answer.*  *1 point for a product via 1,4-reduction.*	**F**  *2 points for correct answer.*
G  *2 points for correct answer.* *1 point for enol form of F.*	

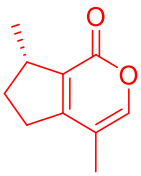
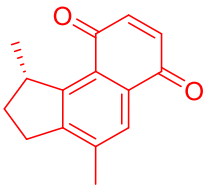
Reactions of nepetalactone:

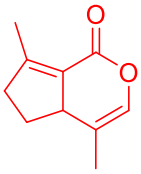
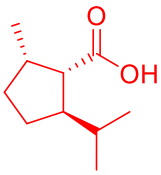


1.2. For the relationship between **5** and **6**, which of the following is/are true? **Tick** the box next to the correct answer(s).

☐ Enantiomers ☒ Diastereomers ☐ Same compounds ☒ Stereoisomers	*4 points (total) for the two correct answers (2 points for each correct answer).* *2 points (total) if there is one mistake.* *0 points if there are more than one mistakes.*

1.3. **Draw** the structures of **H**, **I**, and **J** indicating stereochemistry.

H	**I**
 *2 points for correct answer.*	 *2 points for correct answer.*

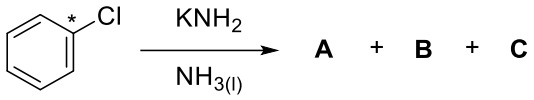
 *1 point for a conjugated oxidation product via a five-membered ring.*	
J  *2 points for correct answer.* *1 point without stereochemical detail.*	

Problem 2 10% of the total	Question	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	**Total**
	Points	7	9	8	16	5	4	28	**77**

Problem 2. A Tale of a Reactive Intermediate

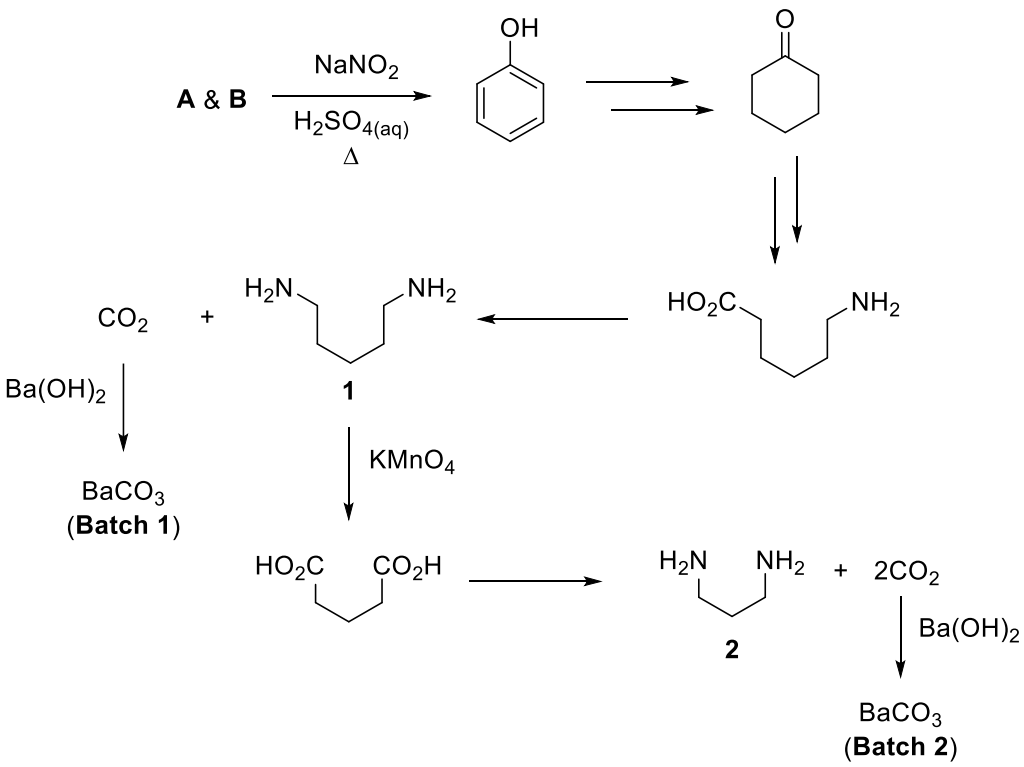
Arynes constitute a special class of reactive intermediates. The first experimental evidence for the structure of an aryne (benzyne) was demonstrated in 1953 via the elegant labeling experiments by John D. Roberts and coworkers.

In one such experiment, chlorobenzene, whose carbon at position 1 was labeled with radioactive ^{14}C, was reacted with KNH_2 in liquid NH_3 to give nearly equal amounts of isotopic isomers **A** and **B** along with the inorganic salt **C**. This reaction proceeds via the formation of aryne intermediate **D**.



2.1. **<u>Draw</u>** the structure of **A**, **B** and **D**, and provide the formula of **C**. Indicate the position(s) of ^{14}C-labeled carbon(s) with an asterisk (*) whenever applicable."

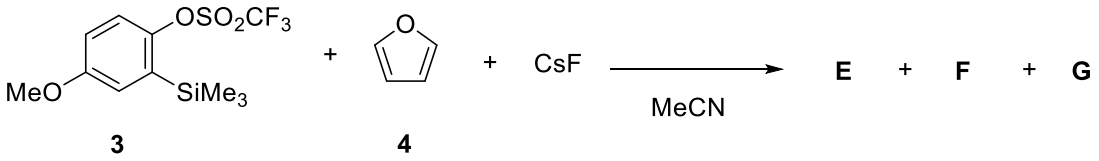
Analysis of the ^{14}C-labeled product(s) was achieved via degradation experiments (the ^{14}C-labeled carbons are not shown on the structures). Radioactivities of the intermediates and final products were examined.



2.2. **<u>Tick</u>** the appropriate boxes on the answer sheet for the intermediates and products that you expect to exhibit radioactivity.

Considering only **A**:	Considering only **B**:
☐ Compound **1**	☐ Compound **1**
☐ $BaCO_3$ (Batch **1**)	☐ $BaCO_3$ (Batch **1**)
☐ Compound **2**	☐ Compound **2**
☐ $BaCO_3$ (Batch **2**)	☐ $BaCO_3$ (Batch **2**)

With the aim of facilitating aryne formation, Kobayashi and co-workers developed a fluoride-induced aryne generation protocol. Using this method, benzene derivative **3** is reacted with furan (**4**) in the presence of CsF, resulting in the formation of **E**, **F**, and **G**.



- Combustion analysis of **E** revealed the following atom content: 75.8% carbon, 5.8% hydrogen, and 18.4% oxygen.
- **E** does not have a proton that is exchangeable with D_2O in ^{1}H-NMR spectroscopy.
- **F** is an ionic compound.

2.3. **Determine** the structures of **E**, **F**, and **G** (without stereochemical details).

In the absence of a nucleophile or a trapping agent, arynes can undergo [2+2]-type cyclodimerization or [2+2+2]-type cyclotrimerization reactions under suitable conditions. The aryne derivative that is obtained when **3** is treated with one equivalent of CsF in MeCN can give, in principle, four different dimerization and trimerization products (**H**–**K**).

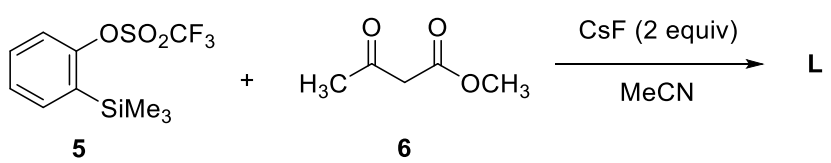
- **H** has two planes of symmetry.
- **I** is expected to exhibit 21 signals in its ^{13}C-NMR spectrum.
- **I** and **J** both exhibit an *m/z* value of 318.1 in their mass spectra.

2.4. **Determine** the structures of **H**–**K**.

When **5** is reacted with *β*-ketoester **6** in the presence of 2 equivalents of CsF at 80 °C, **L** is obtained as the major product. The ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR data for **L**, in $CDCl_3$, are as follows:

- ^{1}H-NMR: δ 7.79 (dd, *J* = 7.6, 1.5 Hz, 1H), 7.47–7.33 (m, 2H), 7.25–7.20 (m, 1H), 3.91 (s, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) ppm.

- ^{13}C-NMR: δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm.



2.5. **Determine** the structure of **L**.

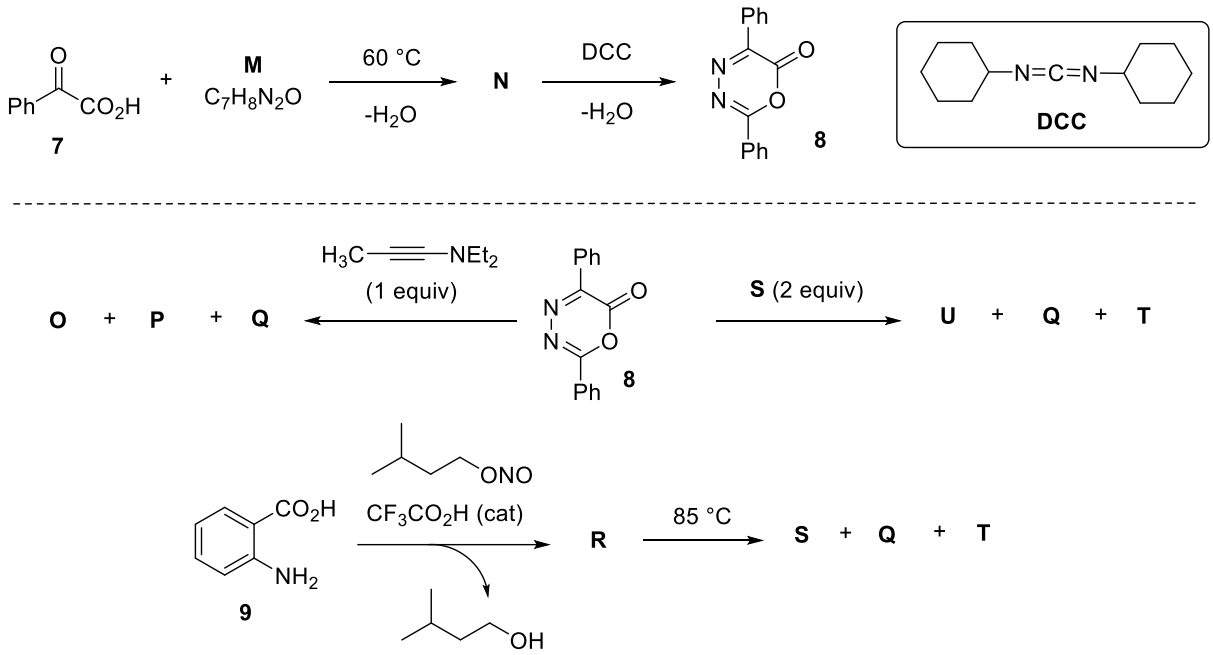
2.6. In the reaction shown in task **2.5**, which of the statement(s) in the answer sheet describe(s) the function of CsF?

- The pK_a values of HF and *β*-ketoester **6** in dimethyl sulfoxide (DMSO) are about 15 and 14, respectively.

☐ F^- hydrolyzes the trifluoromethanesulfonate (O_3SCF_3) group of **5**.
☐ F^- attacks the $-SiMe_3$ group of **5**.
☐ F^- acts as a base to deprotonate **6**.
☐ F^- acts as a nucleophile and attacks the ester group of **6**.

Diazapyrone derivative **8** was shown to be a useful reactant for the construction of a variety of cyclic frameworks. Its preparation from phenylglyoxylic acid (**7**) and its use in two different reactions are described below.

- **Q** and **T** are gases under ambient conditions.
- **O** and **P** are constitutional isomers.
- **Q** does not have any signals in its IR spectrum.
- Heating 1 mol of **R** at 85 °C generates 1 mol of reactive intermediate **S**.
- Reaction of **8** with two equivalents of **S** gives **U**, **Q**, and **T**.



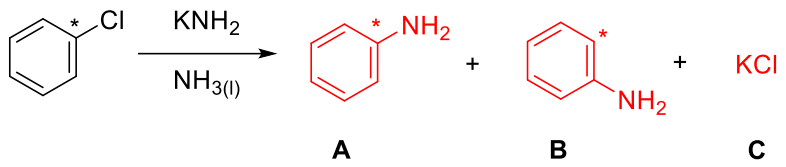
Note:

equiv= equivalent

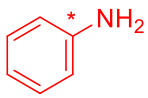
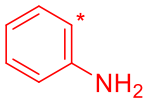
cat= catalyst

2.7. <u>Determine</u> the structures of **M**–**U**.

Solution:



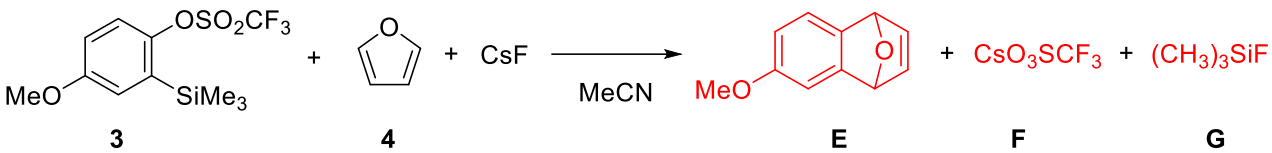
2.1. **Draw** the structures of **A**–**D**. Indicate the position(s) of ^{14}C-labeled carbon(s) with an asterisk (*) whenever applicable.

A  *2 points.* *1 point if labeled carbon is not shown or if its position is incorrect.*	**B**  B *2 points.* *1 point if labeled carbon is not shown or if its position is incorrect.* *If unlabeled aniline is given as an answer for both **A** and **B**, then only 1 point will be given in total for **A** and **B**.*
C KCl or *1 point.* *0 points if only cation or anion is written.*	**D** *2 points.* *2 points for different resonance forms of **A** including the circle representation for aromaticity.* *1 point if labeled carbon is not shown or if its position is incorrect.*

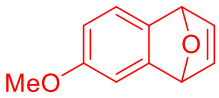
2.2. **Tick** the appropriate boxes on the answer sheet for the intermediates and products that you expect to exhibit radioactivity.

Considering only **A**: ☐ Compound **1** ☒ $BaCO_3$ (Batch **1**) ☐ Compound **2**	Considering only **B**: ☒ Compound **1** ☐ $BaCO_3$ (Batch **1**) ☐ Compound **2**

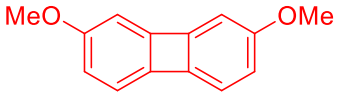
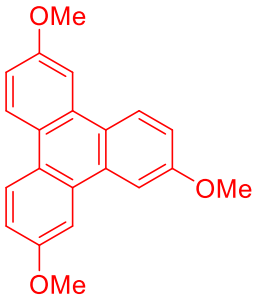
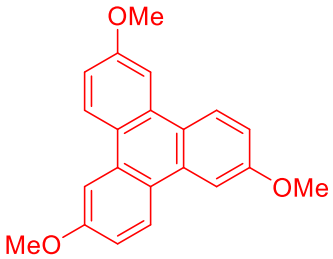
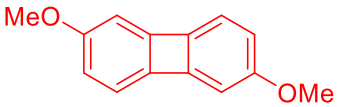
☐ $BaCO_3$ (Batch **2**) *Solution: only $BaCO_3$ (Batch **1**)* *3 points for the correct answer.* *0 points for one or more mistakes.*	☒ $BaCO_3$ (Batch **2**) *Solution: Compound **1** and $BaCO_3$ (Batch **2**)* *6 points (total) for the two correct answers (3 points for each correct answer).* *3 points (total) if there is one mistake.* *0 points if there are more than one mistakes.*
Note:** The answer to this task will depend on the student's structural assignment of compounds **A** and **B** in task **2.1	



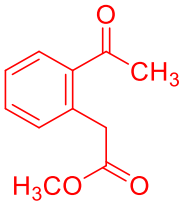
2.3. **<u>Determine</u>** the structures of **E**, **F**, and **G** (without stereochemical details).

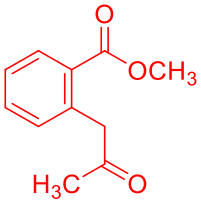
E  *4 points.* *2 points if the product of [2+2] reaction between aryne and furan is written.* *0 points if ring-opened naphthol product is written.*	**F** CsO_3SCF_3 or $Cs^+ CF_3SO_3^-$ or CsOTf *2 points.*
G $(CH_3)_3SiF$ or Me_3SiF *2 points.*	

2.4. <u>Determine</u> the structures of **H**–**K**.

H  *4 points.*	**I**  *4 points.*
J  *4 points.*	**K**  *4 points.*

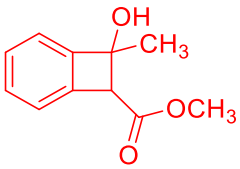
2.5. <u>Determine</u> the structure of **L**.

L    *5 points* *The following isomer will also receive full points:*



2 points for the following structures:

or



2.6. In the reaction shown in task **2.5**, which of the statement(s) in the answer sheet describe(s) the function of CsF?

☐ F^- hydrolyzes the trifluoromethanesulfonate (O_3SCF_3) group of **5**.

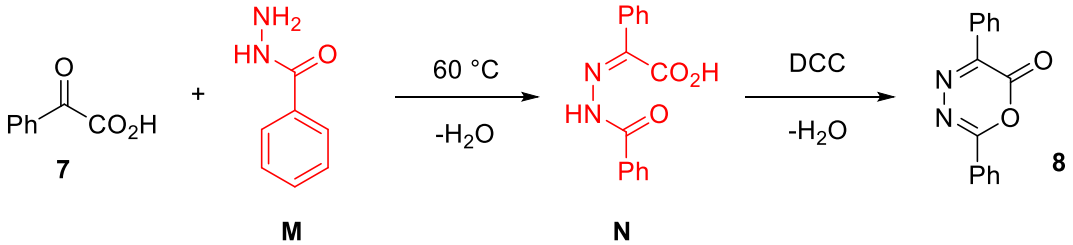
☒ F^- attacks the $-SiMe_3$ group of **5**.

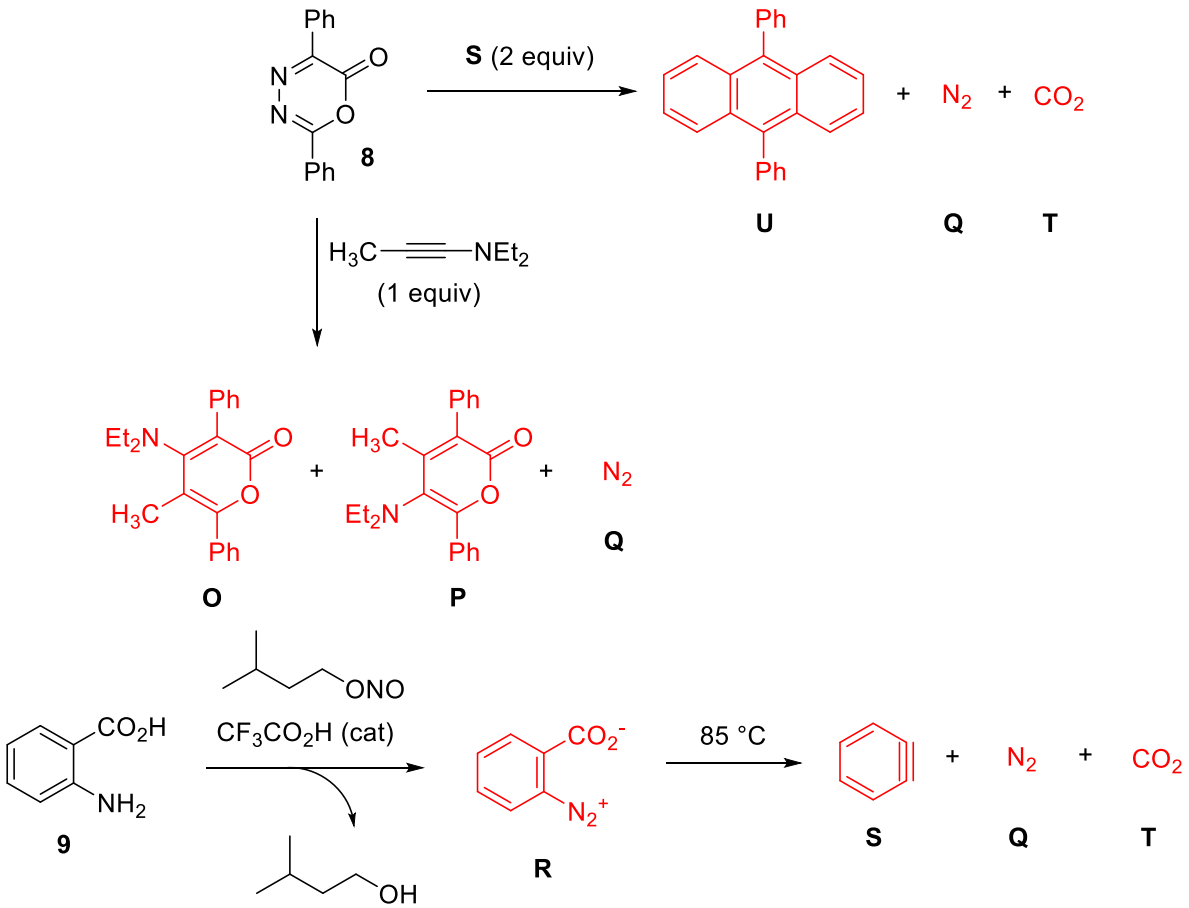
☒ F^- acts as a base to deprotonate **6**.

☐ F^- acts as a nucleophile and attacks the ester group of **6**.

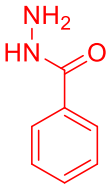
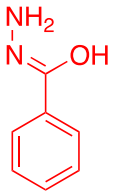
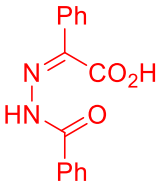
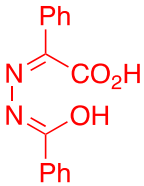
The correct statements are the 2nd and 3rd statements.

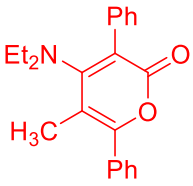
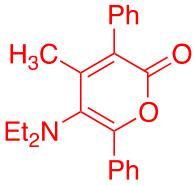
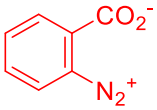
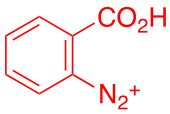
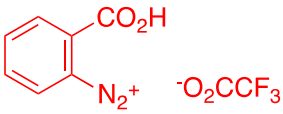
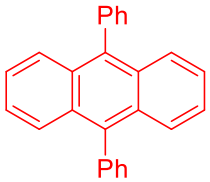
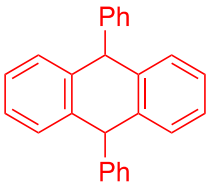
4 points (total) for the two correct answers (2 points for each correct answer).
2 points (total) if there is one mistake.
0 points if there are more than one mistakes.





2.7. **<u>Determine</u>** the structures of **M**–**U**.

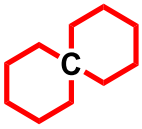
M	**N**
 *4 points.* *The following tautomer will receive full points:* 	 *4 points.* *The following tautomer will receive full points:* 

O and **P**  and  *6 points (3 points for each isomer)*	**Q** N_2 *2 points.*
R  *3 points.* *3 points will be given for the following answers:*  *or* 	**S** *3 points.*
T CO_2 *2 points.*	**U**  *4 points.* *2 points for the following answer:* 

Problem 3 8% of the total	Question	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	**Total**
	Points	8	16	4	8	5	5	5	**51**

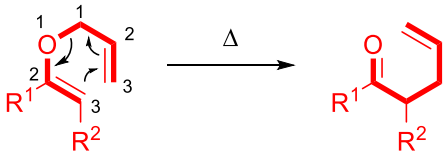
Problem 3. (±)-Coerulescine

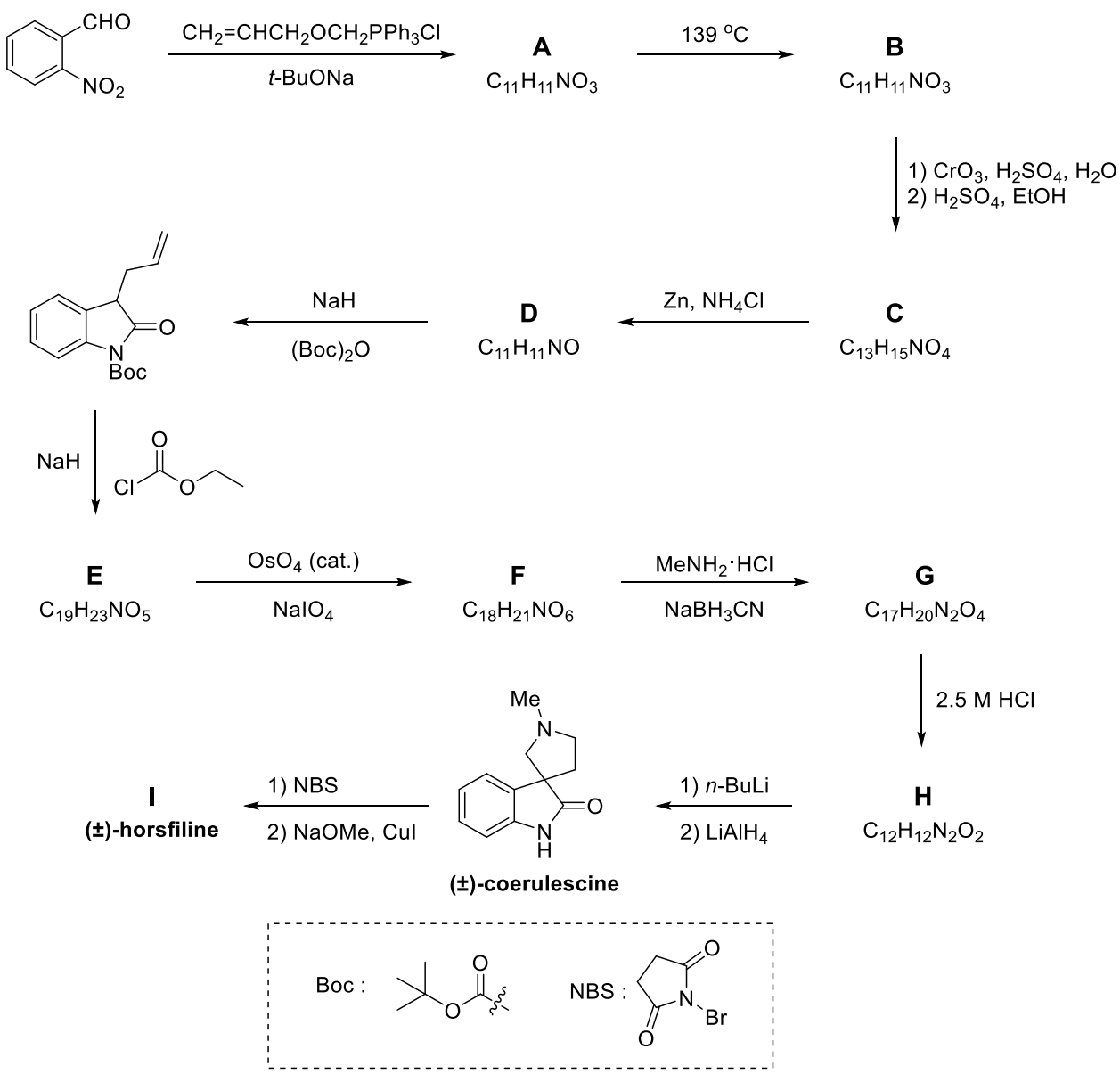
A spiro compound is typically an organic compound containing rings linked together by one common atom (spiroatom) as carbon atom with bold in figure below. The spiro[pyrrolidin-3,3′-oxindole] ring system is a structural framework incorporated in several cytostatic alkaloids and unnatural compounds. Coerulescine (**1**) and horsfiline are the simplest prototype members of this subfamily that can be synthesized by the route shown below.



Claisen rearrangement, which is a [3,3]-sigmatropic rearrangement, is a powerful carbon–carbon bond-forming reaction in which an allyl vinyl ether is converted thermally to an unsaturated carbonyl compound as shown in the Scheme below. When compound **A** is heated, it undergoes Claisen rearrangement to give carbonyl compound **B**.

For this entire task, your answers can be given without any stereochemical details.





3.1. **<u>Draw</u>** the structures of **A** and **B**.

- **A** is an inseparable mixture of *cis/trans* isomers.
- **B** has IR absorption at 1726 cm^{-1}.

3.2. **<u>Draw</u>** structures for **C**, **D**, **E**, and **F**.

- **D**–**F** have a bicyclic structure.

3.3. **Choose** the correct order of steps for the transformation of **F** to **G**.

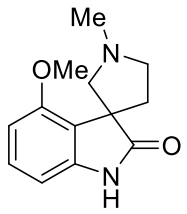
☐ Imine formation, then reduction, then amidation
☐ Amidation, then imine formation, then reduction
☐ Reduction, then amidation, then imine formation

3.4. **Draw** structures for **G** and **H** (both spiro compounds).

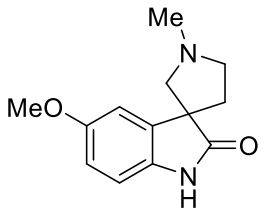
3.5. **Draw** the structure of the intermediate produced by treatment with *n*-BuLi in the step **H → coerulescine (1)**.

Coerulescine (1), on treatment with *N*-bromosuccinimide (NBS), gives the bromo derivative, which upon heating with sodium methoxide in the presence of cuprous iodide gives **horsfiline** (**I**) in 60% yield.

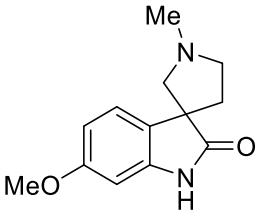
3.6. **Choose** the correct structure for compound **I** consistent with the following selected ^{1}H-NMR data: δ 7.05 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 6.78 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.72 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1H) ppm.



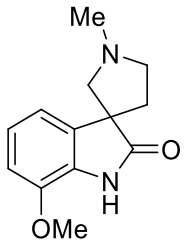
☐



☐

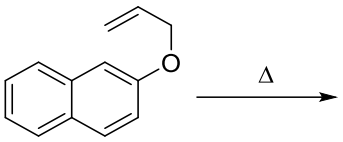


☐

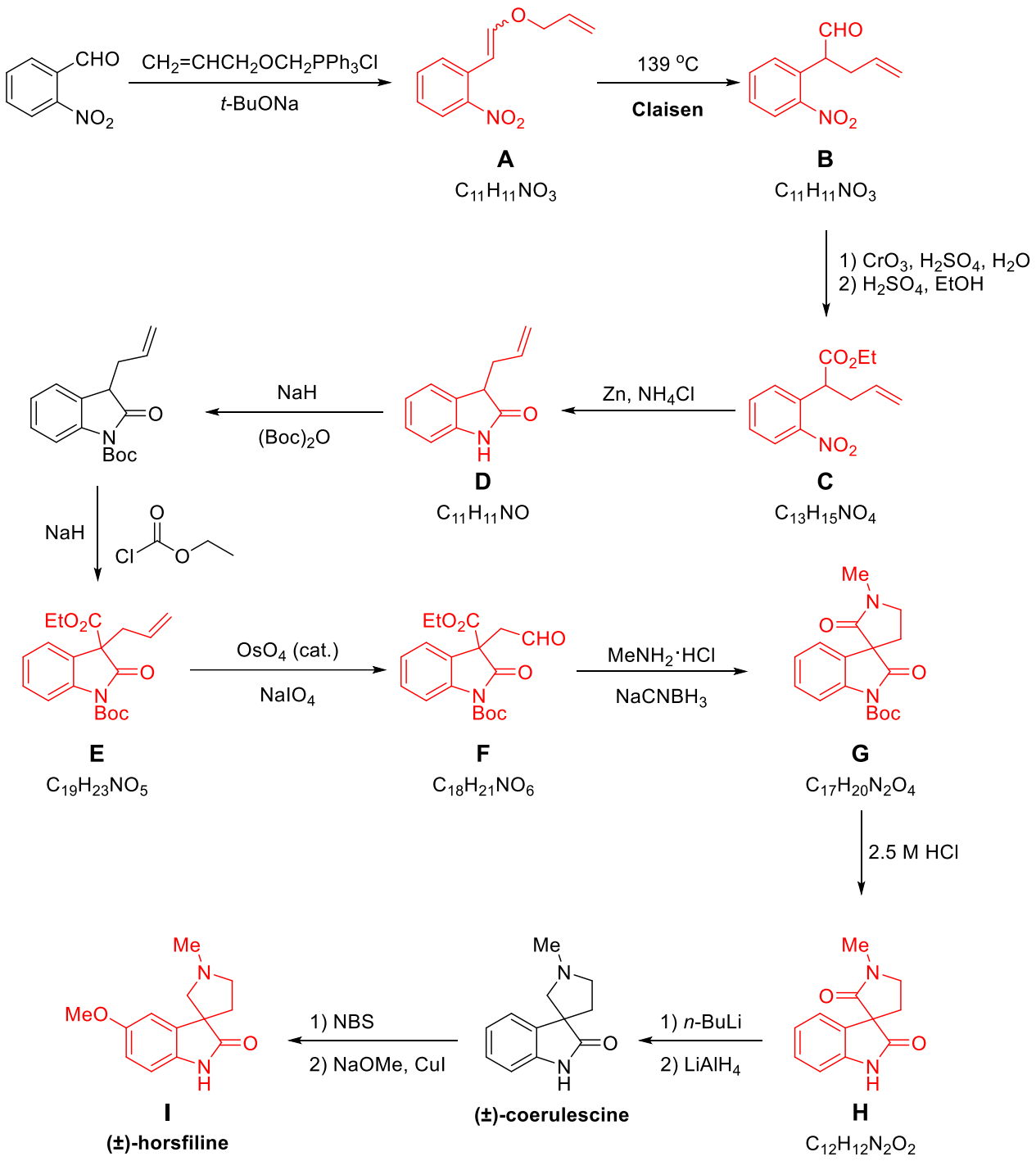


☐

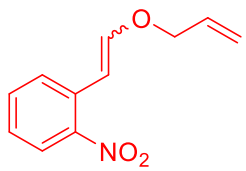
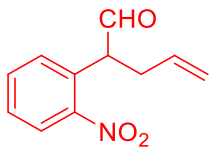
3.7. When the allyl ether of 2 naphthol is heated a sigmatropic rearrangement is initiated. **Write** the structure of major product isolated from this reaction.



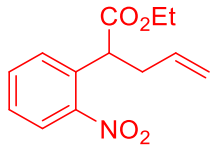
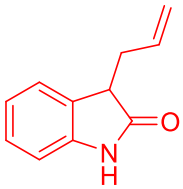
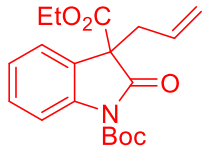
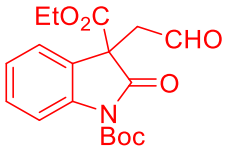
Solution:


CHO
NO2
CH2=CHCH2OCH2PPh3Cl
t-BuONa
A
C11H11NO3
139 °C
Claisen
CHO
NO2
B
C11H11NO3
1) CrO3, H2SO4, H2O
2) H2SO4, EtOH
CO2Et
NO2
C
C13H15NO4
Zn, NH4Cl
D
C11H11NO
NaH
(Boc)2O
Boc
NaH
Cl
O
EtO2C
Boc
E
C19H23NO5
OsO4 (cat.)
NaIO4
EtO2C
CHO
Boc
F
C18H21NO6
MeNH2·HCl
NaCNBH3
Me
Boc
G
C17H20N2O4
2.5 M HCl
Me
H
C12H12N2O2
1) n-BuLi
2) LiAlH4
(±)-coerulescine
1) NBS
2) NaOMe, CuI
MeO
I
(±)-horsfiline

3.1. <u>Draw</u> the structures of **A** and **B**.

A  *4 points.*	**B**  *4 points.*

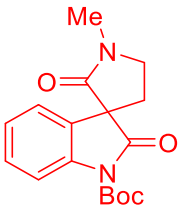
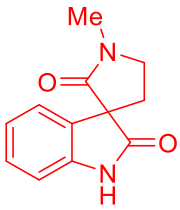
3.2. <u>Draw</u> structures for **C**, **D**, **E**, and **F**.

C  *4 points.*	**D**  *4 points.*
E  *4 points.*	**F**  *4 points.*

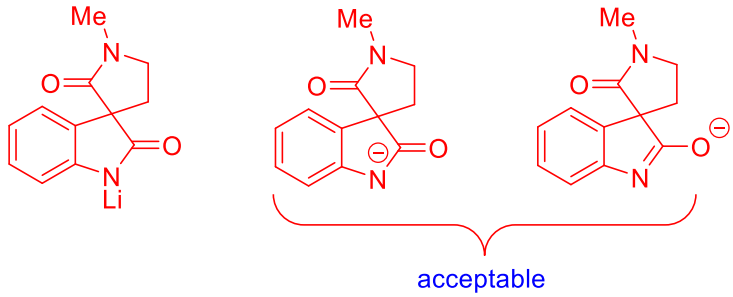
3.3. **Choose** the correct reaction order for the transformation of **F** to **G**.

☒ Imine formation, then reduction, then amidation ☐ Amidation, then imine formation, then reduction ☐ Reduction, then amidation, then imine formation	*4 points for correct answer.* *0 points for incorrect answer.*

3.4. **Draw** structures for **G** and **H**.

G	**H**
 *4 points.*	 *4 points.*

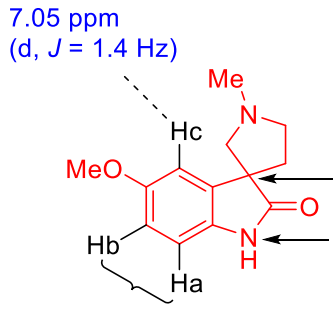
3.5. **Draw** the structure of the intermediate for the reaction with *n*-BuLi in the step **H** → **coerulescine**.



Regioselective reduction of carbonyl group can be achieved via lithiation of free NH.

5 points for the correct structure.

3.6. **<u>Choose</u>** the correct structure for compound **I** consistent with the following selected ^{1}H-NMR data: δ 7.05 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 6.78 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.72 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1H) ppm.



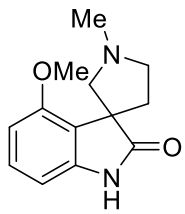
Weaker *ortho, para* director.

Stronger *ortho, para* director.
Since the nitrogen of amide is attached to the ring, it is *ortho*- and *para*-director. The unshared pair of electrons on the nitrogen activates the ring through resonance effects. Thus, bromination followed by methoxylation occurs in the *para*-position.

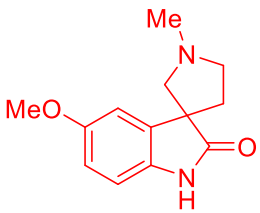
Ha and Hb protons show AB system
at 6.78 ppm (d, *J* = 8.0 Hz)
and 6.72 ppm (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz).

NMR data are compatible with this structure,
but not compatible with the possible *ortho*-substitute product.

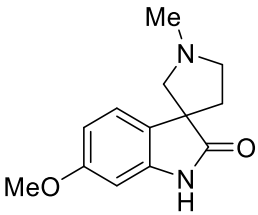
5 points.



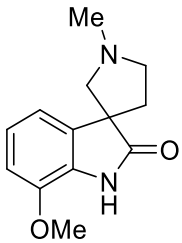
☐



☒



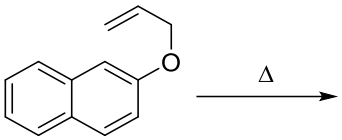
☐

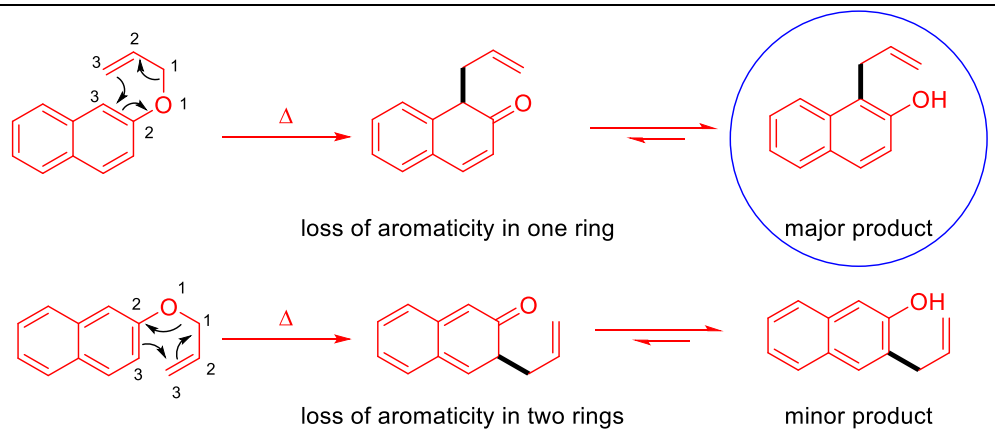


☐

5 points for correct (second structure) answer.
2 points for third structure.
0 points for incorrect answer.

3.7. When the allyl ether of 2 naphthol is heated a sigmatropic rearrangement is initiated. **<u>Write</u>** the structure of major product isolated from this reaction.





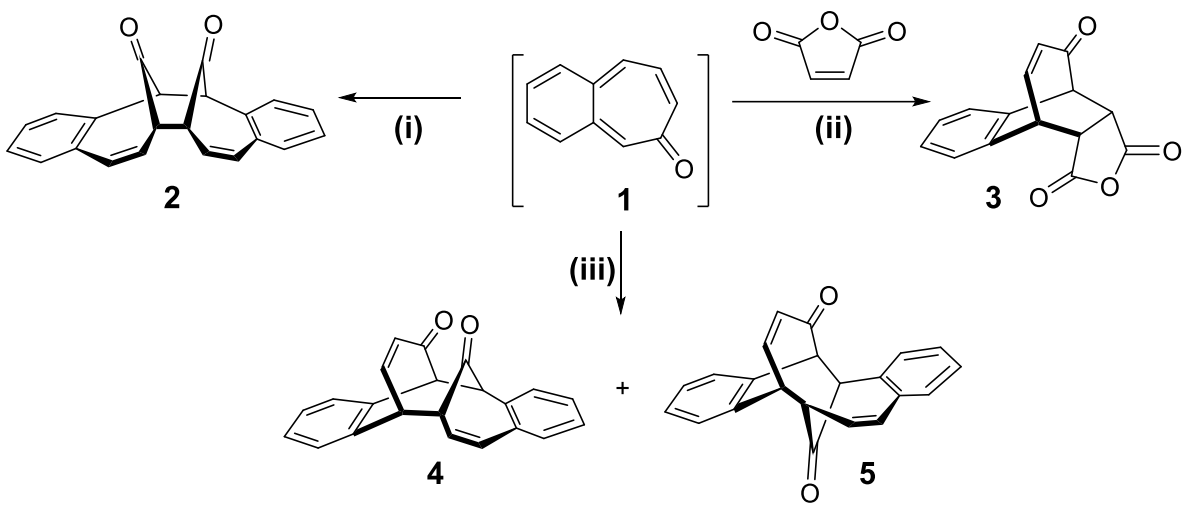
The enone tautomer in which aromaticity lost in one ring for major product is less favored than the enol tautomer.

5 points for the correct identification of major product.
3 points for keto-form (enone) of major product structure.
2 points for minor product structure.
1 points for keto-form (enone) of minor product structure.

Problem 4 10% of the total	Question	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	**Total**
	Points	12	6	6	16	9	9	8	**64**

Problem 4. Symmetry Does Matter!

There are numerous reactions in organic chemistry that proceed through cyclic transition states and these are classified as pericyclic reactions. Woodward–Hoffmann rules, developed by Robert B. Woodward and Roald Hoffmann, are used to rationalize stereochemical aspects and the activation energy of pericyclic reactions.



Woodward–Hoffmann rules				
	Electrocyclic reactions		**Cycloadditions**	
Number of electrons	Thermal (Δ)	Photochemical (hν)	Thermal (Δ)	Photochemical (hν)
4*n* (n = 1, 2, ..)	Conrotatory (con)	Disrotatory	Disfavored	Favored
4*n*+2 (n = 1, 2, ..)	Disrotatory (dis)	Conrotatory	Favored	Disfavored

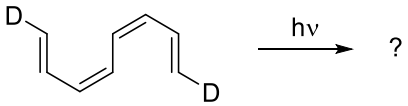
4.1. **Fill** in the table for reactions (**i**)–(**iii**) or products **2**–**5**:

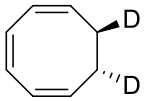
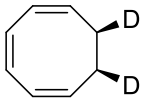
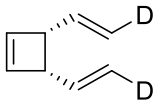
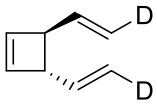
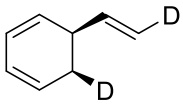
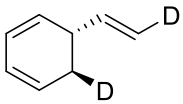
Reaction	Product	[? + ?] cycloaddition	Δ or hν
i	**2**		
ii	**3**		
iii	**4**		
	5		

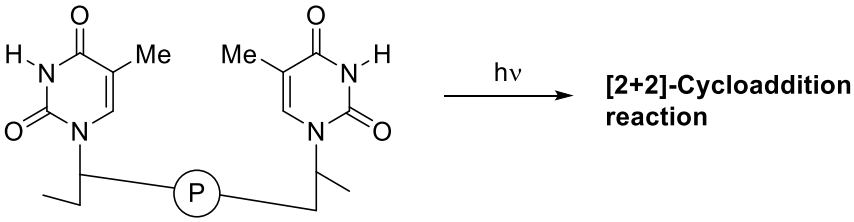
There are three possible benzotropone isomers. Although two of the benzotropone isomers were isolated, 3,4-benzotropone (**1**) has not been isolated. Its instability is attributed to the *o*-quinoidal structure of **1** because it has no sextet electron system in the benzene ring.

4.2. **Draw** the structures of stable benzotropone isomers **A** (with 6 signals in its ^{13}C-NMR) and **B** (with 11 signals in its ^{13}C-NMR).

4.3. When the following tetraene is reacted under photochemical conditions, symmetry-allowed product(s) of three different ring sizes can form according to the Woodward–Hoffmann rules. **Tick** the correct answer in each row.



☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	

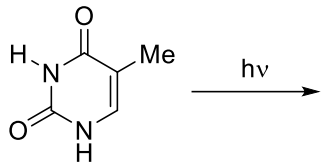


Prof. Dr. Aziz Sancar

The Nobel Prize in Chemistry 2015 was awarded jointly to the Turkish scientist Aziz Sancar, Swedish scientist Tomas Lindahl, and American scientist Paul Modrich for their "mechanistic studies of DNA repair". Pyrimidine bases found in DNA may undergo a photochemical **[2+2]-cycloaddition reaction** (see above figure) with UV light that reaches a person's skin, causing

damage to DNA, which may ultimately lead to skin cancer. The research by Professor Aziz Sancar focused on the DNA repair mechanism for this type of damage.

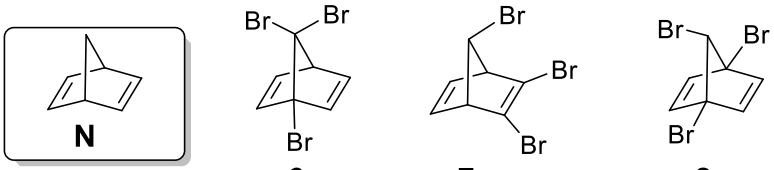
Thymine (**T**) is one of the nucleobases that can undergo such a photochemical reaction with UV light. Let us assume that we have a solution of free thymine that was subjected to UV irradiation.



T

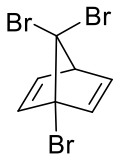
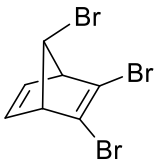
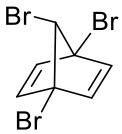
4.4. Considering stereochemistry, **draw** the structures of **all possible products** of this reaction between two free thymine (**T**) molecules. **Circle** the compound(s) which is/are chiral. Drawing only one enantiomer of an enantiomeric pair is sufficient. Please note that only C=C bonds participate in this reaction.

A broad range of halogenated derivatives of norbornadiene (**N**) are known in the literature. Tribromo-norbornadiene ($C_7H_5Br_3$) has six achiral (meso) isomers. Three of these isomers (**6**, **7**, and **8**) are given below.

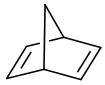
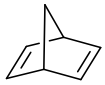
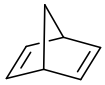


N **6** **7** **8**

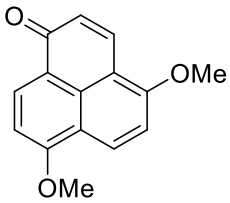
4.5. How many signals do you expect from the ^{13}C-NMR spectra of **6**, **7**, and **8**? **Fill in** the following boxes.

6	**7**	**8**
		

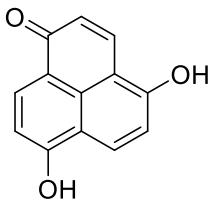
4.6. **<u>Draw</u>** structures of the remaining achiral (meso) tribromo-norbornadiene ($C_7H_5Br_3$) isomers (**C**, **D**, and **E**) in addition to **6**–**8** over the given figures in the boxes.

C	**D**	**E**
		

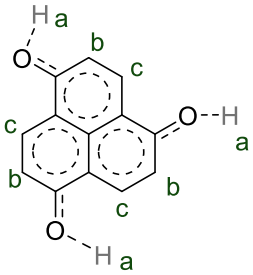
The NMR spectrum of ether **9** is complex. Two MeO– groups are different as are all the hydrogen atoms on the rings. However, diphenol **10** has a very simple NMR spectrum and there are only three types of protons (marked as a, b, and c). A reasonable average structure responsible for all resonance structures and its symmetry is shown as **11**.



9

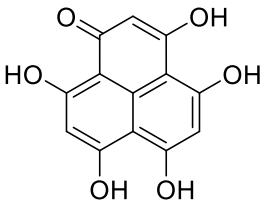


10

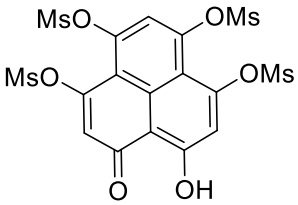


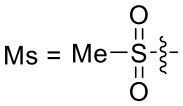
11

4.7. How many signals do you expect from the ^{13}C- and ^{1}H-NMR spectra of **12** and **13**?



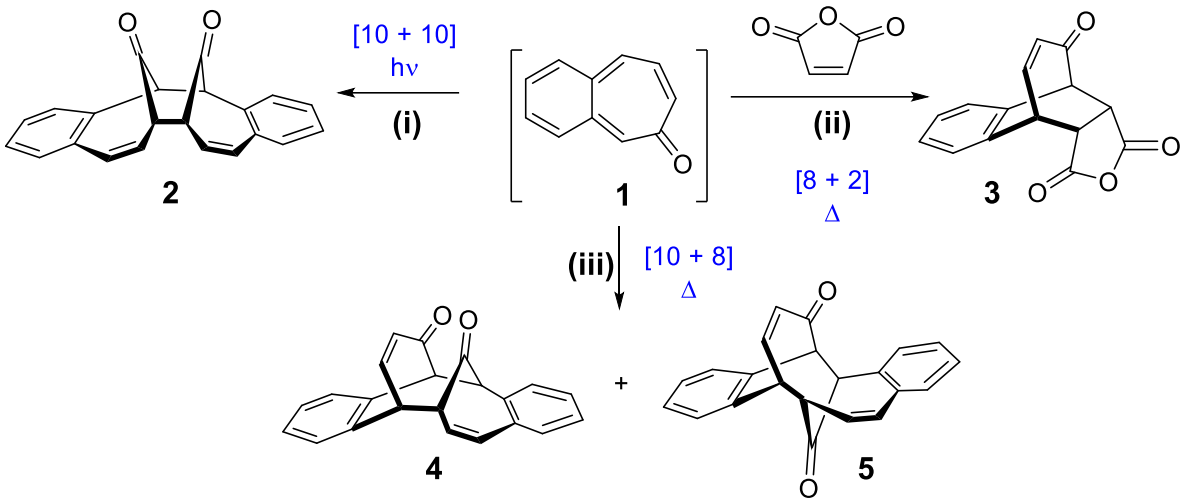
12





13

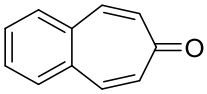
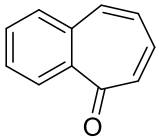
Solution:



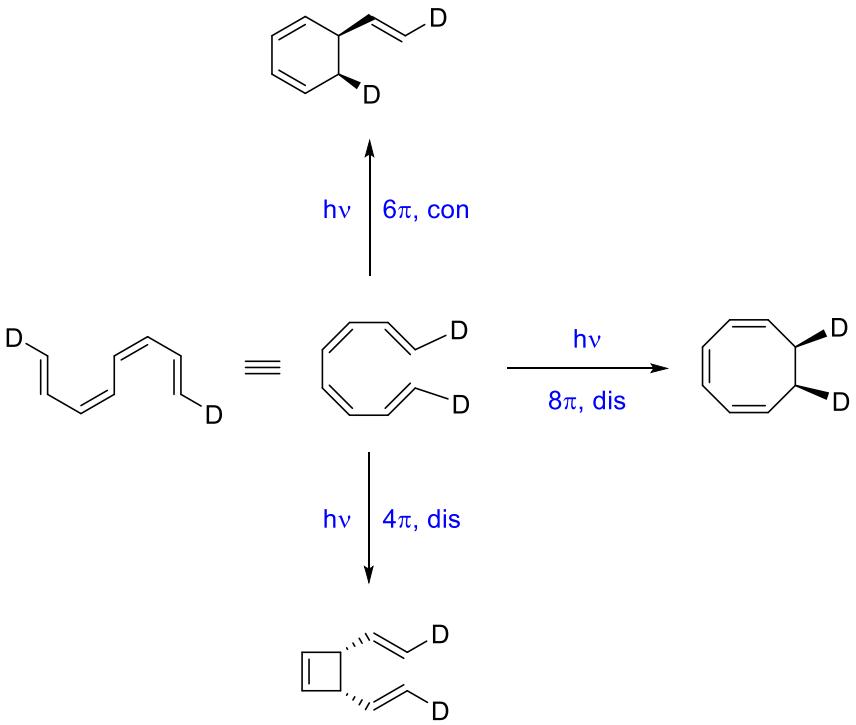
4.1. **<u>Fill</u>** in the table for reactions (**i**)–(**iii**) or products **2**–**5**:

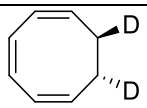
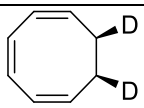
Reaction	Product	[? + ?] cycloaddition	Δ or hν
i	**2**	[10 + 10] ([6 + 6] is also acceptable). *2 points.*	hν *1 point.*
ii	**3**	[8 + 2] ([4 + 2] is also acceptable). *2 points.*	Δ *1 point.*
iii	**4**	[10 + 8] ([6 + 4] is also acceptable). *2 points.*	Δ *1 point.*
	5	[10 + 8] ([6 + 4] is also acceptable). *2 points.*	Δ *1 point.*

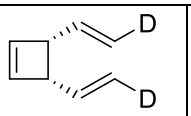
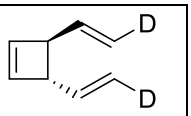
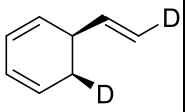
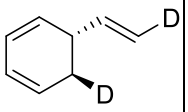
4.2. **Draw** the structures of stable benzotropone isomers **A** (with 6 signals in its ^{13}C-NMR) and **B** (with 11 signals in its ^{13}C-NMR).

A	**B**
 *3 points.*	 *3 points.*

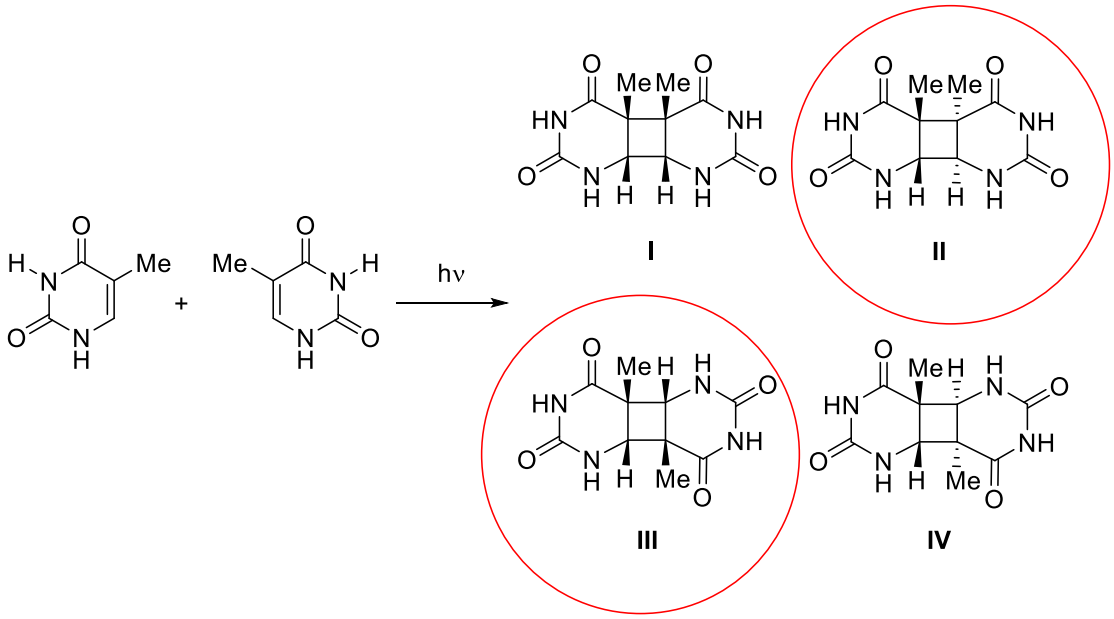
4.3. When the following tetraene is reacted under photochemical conditions, symmetry-allowed product(s) can form according to the Woodward–Hoffmann rules. **Tick** the correct answer(s).



☐		☒	

☒		☐	
☒		☐	
6 points if all the answers are correct. *2 points if there is one mistake.* *0 points if there is more than one mistake.*			

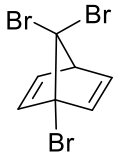
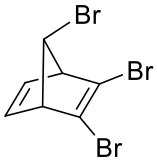
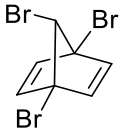
4.4. Considering stereochemistry, **draw** the structures of **all possible products** of this reaction. **Circle** the compound(s) which is/are chiral. Drawing only one enantiomer of an enantiomeric pair is sufficient. Please note that only C=C bonds participate in this reaction.



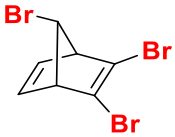
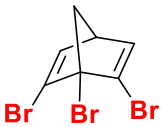
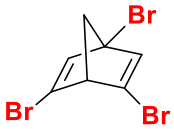
3 points for each correct structure (12 points in total).
0 points for each structure when there is missing stereochemical information.

4 points (in total) for the correct determination of chirality for the two chiral compounds (2 points each).
2 points if there is one mistake in the determination of chirality.
0 points if there is more than one mistake in the determination of chirality.

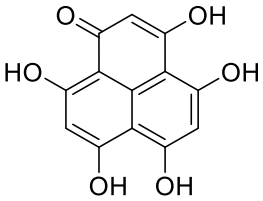
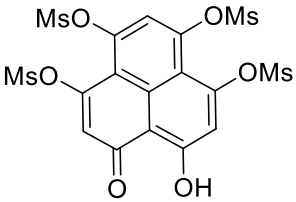
4.5. How many signals do you expect from the ^{13}C-NMR spectra of **6**, **7**, and **8**? **Fill in** the following boxes.

6	**7**	**8**
		
5 signals in ^{13}C-NMR *3 points.*	4 signals in ^{13}C-NMR *3 points.*	4 signals in ^{13}C-NMR *3 points.*

4.6. **Draw** open structures of the remaining achiral (meso) tribromo-norbornadiene ($C_7H_5Br_3$) isomers (**C**, **D**, and **E**) in addition to **6**–**8** over the given figures in the boxes.

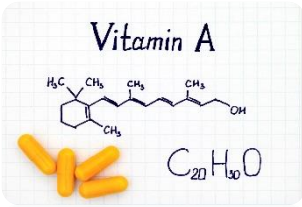
C	**D**	**E**
		
3 points.	*3 points.*	*3 points.*

4.7. How many signals do you expect from the ^{13}C- and ^{1}H-NMR spectra of **12** and **13**?

12	**13**
	 Ms = $MeSO_2$
4 signals in ^{13}C-NMR *(2 points).* *2* signals in ^{1}H-NMR *(2 points).*	*10* signals in ^{13}C-NMR *(2 points).* *5* signals in ^{1}H-NMR *(2 points).*

Problem 5 14% of the total	Question	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	**Total**
	Points	13	13	15	8	12	10	17	12	**100**

Problem 5. Konya, Carrot, Beta-Carotene, Vitamin-A, Immune System, Vision



Mevlana (Rumi) was a great mystic and Sufi poet who lived out his days in Konya in the 13th century. The indirect relevance of Konya to chemistry is that the city provides 65% of the country's carrot production, from which one of the essential vitamins (vitamin A) is obtained.

Carrot is an important source of β-carotene, which gives the vegetable its orange color. This molecule is a red-orange pigment naturally found in plants and fruits and is a provitamin A carotenoid. It is converted to vitamin A, which is essential for normal growth and development, the immune system, and vision function.

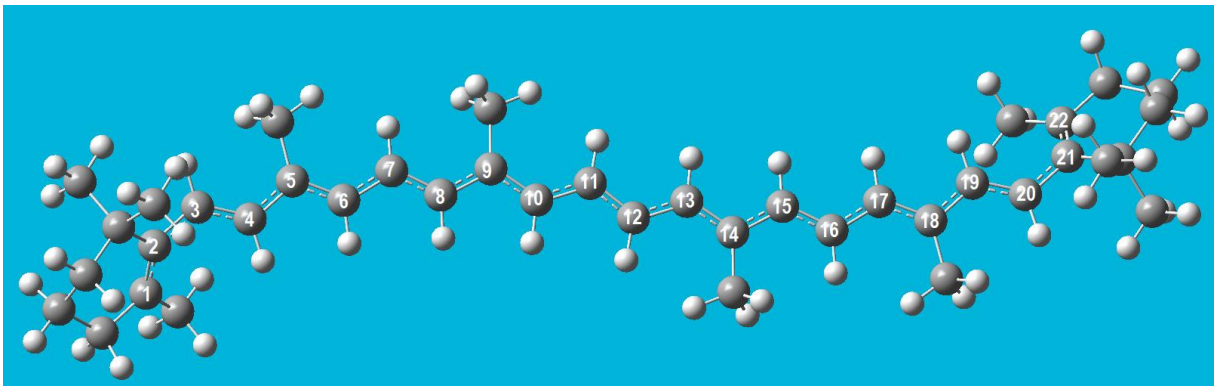


Figure 1. Ball and stick representation of the structure of β-carotene. The gray and white spheres represent the carbon and hydrogen atoms, respectively. The numbered carbon atoms belong to the linear conjugated π-segment of the molecule.

β-Carotene has an extended polyene chain of 22 carbon atoms. It is a conjugated π-system, having alternating single and double bonds. Its experimental maximum absorption wavelength (λ_{max}) is 455 nm. We assume that all the bonds between C_1 and C_{22} are conjugated bonds. There are 22 π-electrons in the molecule (Figure 1).

To a crude approximation, the electrons in the C-$2p_z$ orbitals, which are perpendicular to the molecular plane, are assumed to move along the entire molecule, without interacting with each other. They are like independent particles confined in a molecule moving along the x-axis in one dimension. These characteristics of π-electrons make them eligible for being treated by the simplest model called the **particle in one-dimensional box** model.

The wave function and the energies of the quantized levels for an electron moving in a one-dimensional box with infinite potential walls are given as follows:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \qquad \text{Eq.1}$$

where n is the quantum number, n=1,2,3,4,…. ∞, and L is the box length.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8 m_e L^2} \qquad \text{Eq.2}$$

In two dimension, within the framework of independent particle approximation, the wavefunction is expressed as a product of one-dimensional wavefunctions, and the energy is expressed as a sum of one-dimensional energies. The energy levels of the two dimensional rectangular box is given as follows:

$$E_{n_x,n_y} = \left[\frac{{n_x}^2}{{L_x}^2} + \frac{{n_y}^2}{{L_y}^2}\right]\left\{\frac{h^2}{8m_e}\right\} \qquad \text{Eq. 3}$$

where n_x, n_y are the quantum numbers and they are positive integers. L_x, L_y are the dimensions of the box in the 2D model. They are positive numbers.

5.1. Which two of the sentences given below are correct? **Tick** only one answer which includes correct sentences in your answer sheet.

The β-carotene molecule is orange in color because

i) it absorbs in the visible region of the electromagnetic spectrum.

ii) HOMO →LUMO transition occurs by absorption of IR photon.

iii) the spacing between the 22nd and the 23rd energy levels is equal to the energy of the IR photon at the orange wavelength.

iv) it absorbs green/blue light and it transmits red/yellow color.

v) it absorbs in the UV-Vis region since the molecule has no net dipole moment.

Although it is highly unrealistic, let us assume that the conjugated segment of the molecule is linear and treated with the particle in a one-dimensional box model as shown in figure 2. In

this case, the length of the box can be approximated as $L=1.40\times n_C$ (in Å), where n_C is the number of carbon atoms in the conjugated segment.

Use this information to answer the questions 5.2–5.6.

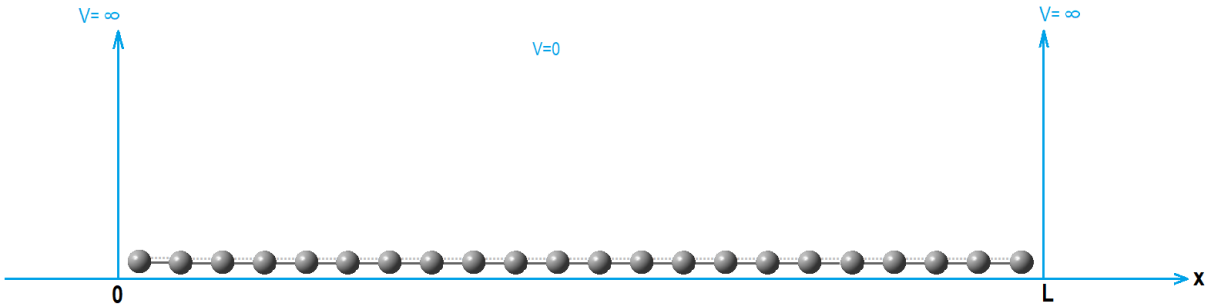


Figure 2. Schematic representation of the conjugated line segment made up carbon atoms of β-carotene in a one-dimensional box of length L.

5.2. **Calculate** the energies (in J) of the lowest two energy levels

5.3. **Draw** the wavefunctions of the lowest two energy levels with proper labelling the x-axis.

5.4. **Sketch** the energy level diagram up to n = 4 showing the relative spacing.

5.5. What is the total π-energy (in J) of the molecule?

5.6. **Calculate** the wavelength (in nm) at which the transition between the highest occupied and lowest unoccupied energy levels occurs.

Use the particle in a two-dimensional box model to answer questions 5.7–5.8.

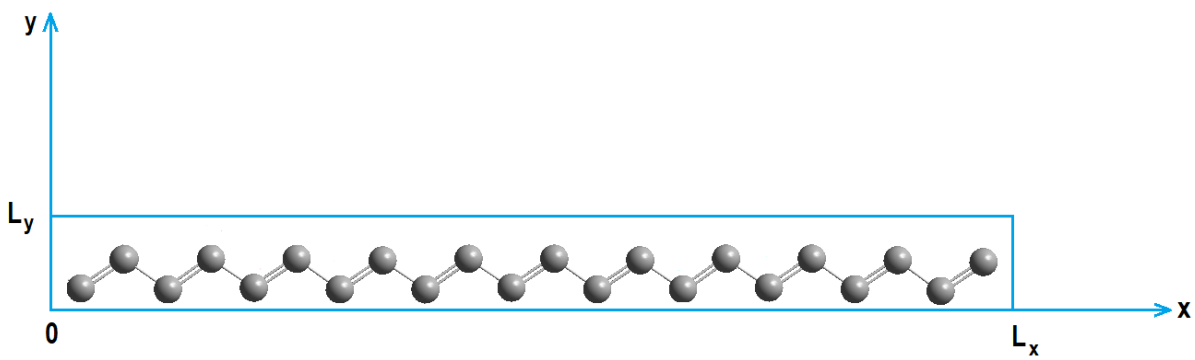


Figure 3. Schematic representation of the conjugated carbon atoms of β-carotene in a two-dimensional box.

Assume that the conjugated segment is made up of conjugated bonds that are all-*trans* to each other. The motion of the π-electrons is studied in the two-dimensional rectangular box with the dimensions L_x = 26.0 Å, L_y = 3.0 Å (Figure 3).

5.7. **Calculate** the energies (in J) of the highest occupied and the lowest unoccupied energy levels and the wavelength (in nm) at which the transition between these energy levels occurs.

5.8. What should be the L_x value (in Å) in order for the molecule to absorb light at the experimental λ_{max}=455 nm if L_y is kept constant at 3.0 Å. (Assume that the quantum numbers for homo and lumo are the same as in the question 5.7.)

Solution:

5.1. Which two of the sentences given below are correct? **Tick** only one answer which includes correct sentences in your answer sheet.

☐ **a)** i and ii	☐ **b)** i and iii	☒ **c)** i and iv	☐ **d)** i and v
☐ **e)** ii and iii	☐ **f)** ii and iv	☐ **g)** ii and v	☐ **h)** iii and iv
☐ **j)** iii and v	☐ **k)** iv and v		

13 points for the correct answer.

5.2. **Calculate** the energies (in J) of the lowest two levels.

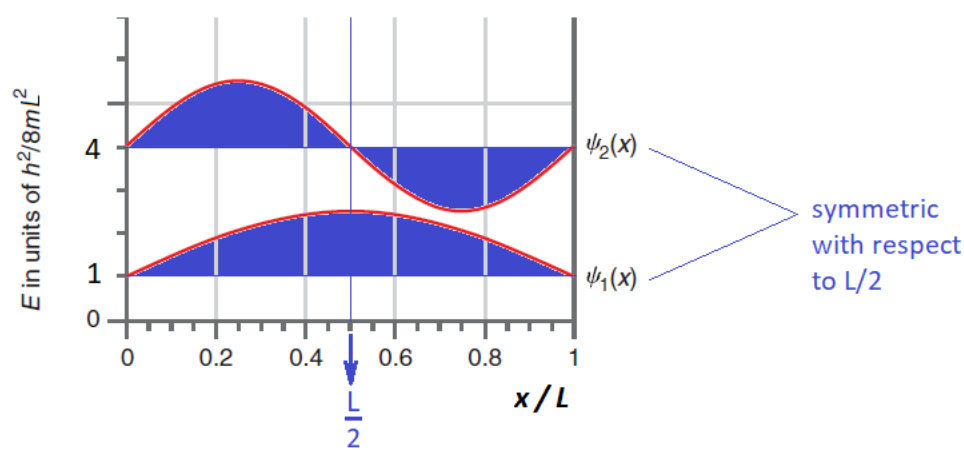
Calculation:

$L = 1.40 \times 22 = 30.8$ Å

$E_n = \frac{n^2h^2}{8m_eL^2} = n^2\ (6.351 \times 10^{-21})$ J $E_1 = 6.351 \times 10^{-21}$ J $E_2 = 2.540 \times 10^{-20}$ J

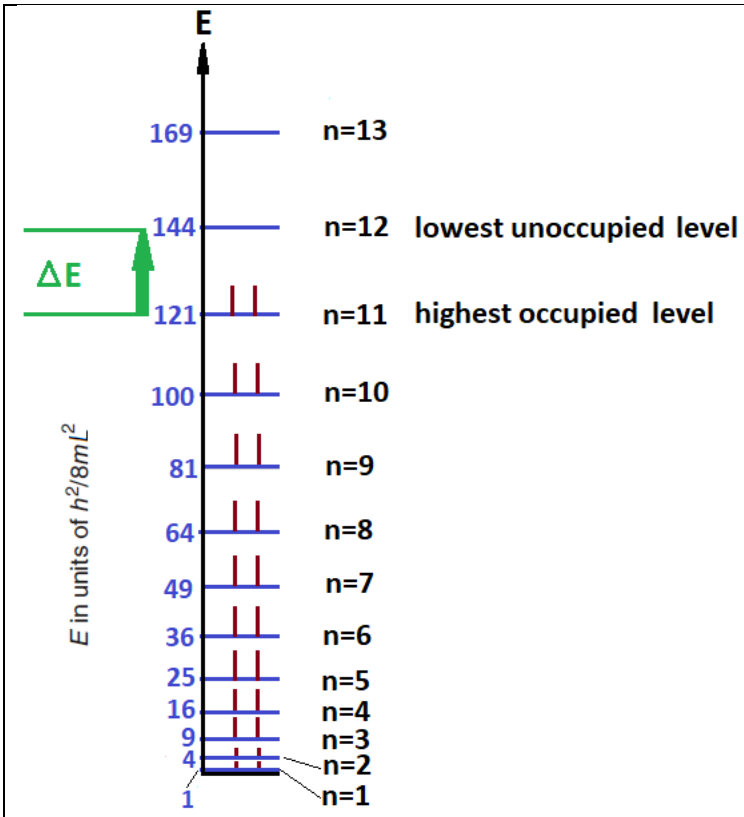
13 points. 3 points for correct box length, 5 points for each correct energy value.
No partial credit will be given.

5.3. **Draw** the wavefunctions of the lowest two energy levels with proper labelling the x-axis.



15 points. 3 points for labelling the x-axis and 6 points for the correct drawing of the wavefunctions.
No partial credit will be given.

5.4. **Sketch** the energy level diagram up to n = 4 showing the relative spacing.



8 points. The lowest 4 energy levels, the energy scale and the relative spacing between the energy levels must be shown.

5.5. Calculate the total π-energy (in J) of the molecule?

Calculation:

$$E_{\pi(total)} = 2 \sum_{i=1}^{occupied\ levels} E_i$$

$$E_\pi \text{ (total)} = 2 \times (E_1+E_2+E_3+E_4+E_5+E_6+E_7+E_8+E_9+E_{10}+E_{11}) = 6.427 \times 10^{-18} \text{ J}$$

12 points for the correct answer. 4 points if the multiplication by 2 is forgotten.
No partial credit will be given.

5.6. <u>Calculate</u> the wavelength (in nm) at which the transition between the highest occupied and lowest unoccupied energy levels occurs.

Calculation:
The quantum numbers for the highest occupied and lowest unoccupied energy levels are 11 and 12, respectively.

$$\Delta E = E_{12} - E_{11} = E_n = \frac{12^2h^2}{8m_eL^2} - \frac{11^2h^2}{8m_eL^2} = \frac{23h^2}{8m_eL^2} = \frac{hc}{\lambda} \quad \textbf{then,}$$

$$\lambda = \frac{8m_ecL^2}{23h} = \textbf{1360 nm}$$

10 points for the correct answer.
If wavelength expression is written correctly but the result is calculated wrongly then 3 points will be deducted.
1 point will be deducted for incorrect unit.

5.7. <u>Calculate</u> the energies (in J) of the highest occupied and the lowest unoccupied energy levels and the wavelength (in nm) at which the transition between these energy levels occurs.

Calculation:

$$E_{n_x,n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2}\right]\left\{\frac{h^2}{8m_e}\right\} = \left[\frac{n_x^2}{26^2} + \frac{n_y^2}{3^2}\right] \mathbf{6.025 \times 10^{-18}\ J,}$$ where L_x and L_y should be in Å.

The quantum numbers and the energies of the highest occupied and the lowest unoccupied energy levels are:

$\mathbf{n_x = 11, n_y = 1}$ and $\mathbf{n_x = 12, n_y = 1}$

$$E_{11,1} = \left[\frac{11^2}{26^2} + \frac{1^2}{3^2}\right] \mathbf{6.025 \times 10^{-18}\ J = 17.48 \times 10^{-19}\ J}$$

$$E_{12,1} = \left[\frac{12^2}{26^2} + \frac{1^2}{3^2}\right] \mathbf{6.025 \times 10^{-18}\ J = 19.53 \times 10^{-19}\ J}$$

The transition wavelength is:

$$\Delta E = E_{12,1} - E_{11,1} = (19.53 - 17.48) \times 10^{-19}\ J = 2.050 \times 10^{-19}\ J$$
$$\Delta E = E_{photon} = (hc)/\lambda \quad \text{and} \quad \lambda = (hc)/\Delta E = 9.69 \times 10^{-7}\ m, \qquad \lambda = 969\ nm$$

17 points for the correct answer.
12 points for correct energies
5 points for the correct wavelength
1 point will be deducted for incorrect unit.
No partial credit will be given.

5.8. What should be the L_x value (in Å) in order for the molecule to absorb light at the experimental λ_{max} if L_y is kept constant at 3.0 Å. (Assume that the quantum numbers for homo and lumo are the same as in the question 5.7.)

Calculation:

$$\Delta E = \left[\frac{12^2}{L_x^2} + \frac{1^2}{L_y^2} - \frac{11^2}{L_x^2} - \frac{1^2}{L_y^2}\right]\left\{\frac{h^2}{8m_e}\right\} = \left[\frac{23}{L_x^2}\right] 6.025 \times 10^{-18} = \frac{1.386 \times 10^{-18}}{L_x^2} \quad (L_x \text{ is in Å})$$

$$\Delta E = E_{photon} = (hc)/\lambda \rightarrow \frac{1.386 \times 10^{-18}}{L_x^2} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^{8}}{455 \times 10^{-9}}$$

$$L_x = 1.782 \times 10^{-9}\ \text{m} \quad L_x = 17.82\ \text{Å}$$

12 points for the correct answer.
No partial credit will be given.
1 point will be deducted for incorrect unit.

Problem 6 12% of the total	Question	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	**Total**
	Points	5	12	6	3	6	6	5	3	**80**
	Question	6.9	6.10	6.11	6.12	6.13				
	Points	8	6	6	8	6				

Problem 6. Thermodynamics through an Interstellar Journey

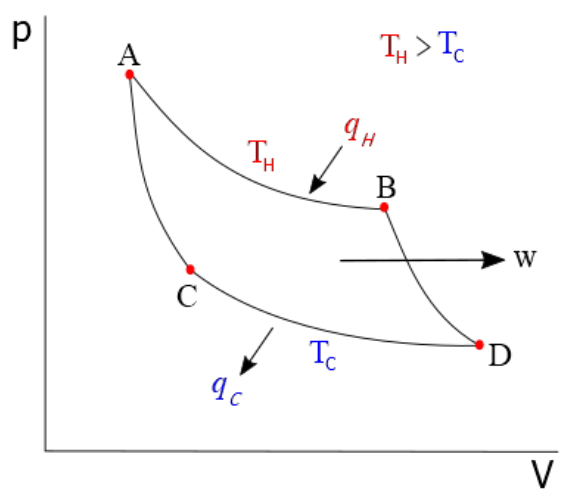
Part 1

In a hypothetical universe, an unknown amount of diborane participates in the following reaction:

$$B_2H_6(g) + 6\ H_2O(l) \rightarrow 2\ H_3BO_3(s) + 6\ H_2(g)$$

Assume that in this hypothetical universe, $H_3BO_3(s)$ obtained from this reaction was completely sublimed at 300 K. The necessary energy for sublimation was obtained through work released by **one cycle** of an ideal heat engine in which one mole of monoatomic perfect gas flows through the cycle described in the pressure (p) – volume (V) diagram below:

- A→B; isothermal reversible expansion receiving 250 J by heat transfer (q_H) at a temperature of 1000 K (T_H) from a hot source.
- B→D; reversible adiabatic expansion.
- D→C; isothermal reversible compression at a temperature of 300 K (T_C) releasing some amount of heat (q_C) to a cold sink.
- C→A; reversible adiabatic compression.



After heat transfers, the remaining energy is released as work (w). Also, q_H and q_C are related to T_C and T_H as follows:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

The efficiency of the cycle can be found by work released by cycle (w) divided by heat absorbed by cycle (q_H).

You are provided with the change in enthalpies of the following reactions at 300 K.

(1) $B_2H_6(g) + 6\ Cl_2(g) \rightarrow 2\ BCl_3(g) + 6\ HCl(g)$ $\quad \mathbf{\Delta_r H(1) = -1326\ kJ\ mol^{-1}}$

(2) $BCl_3(g) + 3\ H_2O(l) \rightarrow H_3BO_3(g) + 3\ HCl(g)$ $\quad \mathbf{\Delta_r H(2) = -112.5\ kJ\ mol^{-1}}$

(3) $B_2H_6(g) + 6\ H_2O(l) \rightarrow 2\ H_3BO_3(s) + 6\ H_2(g)$ $\quad \mathbf{\Delta_r H(3) = -493.4\ kJ\ mol^{-1}}$

(4) $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}\ Cl_2(g) \rightarrow HCl(g)$ $\quad \mathbf{\Delta_r H(4) = -92.3\ kJ\ mol^{-1}}$

6.1. **<u>Calculate</u>** the molar enthalpy of sublimation (in kJ mol^{-1}) for H_3BO_3 at 300 K.

6.2. **<u>Calculate</u>** the $\Delta_r U$ (internal energy) in terms of kJ mol^{-1} at 300 K for the reactions (2) and (4) given above (assume ideal gas behavior for each gaseous species in each reaction).

6.3. **<u>Calculate</u>** the amount of overall work produced by a heat engine (|w|) in terms of J and the amount of overall heat released to the cold sink ($|q_C|$) in terms of J.

6.4. **<u>Calculate</u>** the efficiency of the heat engine described above.

6.5. **<u>Calculate</u>** the entropy change (ΔS) for A→B and D→C processes in the heat engine in terms of J K^{-1}.

6.6. **<u>Calculate</u>** the Gibbs energy change (ΔG) in terms of J for A→B and D→C processes in the heat engine.

6.7. **<u>Calculate</u>** the ratio of pressure at point A to the pressure at point B in the cycle (standard pressure: 1 bar).

6.8. **Calculate** the amount of $H_2(g)$ (in moles) produced according to the reaction given at the beginning of the task for one cycle of the engine.

Part 2

Interstellar journeys can be done by using diborane as rocket fuel. Combustion of diborane is shown below:

$$B_2H_6\ (g) + 3O_2\ (g) \rightarrow B_2O_3\ (s) + 3H_2O\ (g)$$

Combustion of diborane is experimented in a 100 L closed container at different temperatures and the equilibrium amounts were recorded.

	8930 K	**9005 K**
$B_2H_6(g)$	0.38 mol	0.49 mol
$H_2O(g)$	0.20 mol	0.20 mol

Partial pressure of O_2 (g) was stabilized to 1 bar and kept constant at all conditions. Assume that in this hypothetical universe; $\Delta_rS°$ and $\Delta_rH°$ are independent of temperature, the standard molar entropy (S°) of $B_2O_3(s)$ does not change with pressure, all the gas species behave as an ideal gas, and all species remain in the same phase, without any further decomposition before or after reaction, at all temperatures then:

6.9. **Calculate** K_p (pressure based equilibrium constant) at 8930 K and 9005 K.

6.10. **Calculate** $\Delta_rG°$ of the reaction in terms of kJ mol^{-1} at 8930 K and 9005 K. (If you failed to find K_p, please use K_p (8930 K) =2, K_p (9005 K) = 0.5)

6.11. **Calculate** $\Delta_rG°$(in terms of kJ mol^{-1}), $\Delta_rH°$ (in terms of kJ mol^{-1}), and $\Delta_rS°$ (in terms of J $mol^{-1}K^{-1}$)of the combustion reaction at 298 K. (If you failed to find K_p, please use K_p (8930 K) =2, K_p (9005 K) = 0.5)

6.12. **Tick** the correct answer in the table by determining whether combustion reactions are favored or not at given T below under standard pressure (1 bar).

	favored	Unfavored
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

6.13. **Calculate** the $\Delta_f H$ (kJ mol^{-1}) and S°(kJ mol^{-1} K^{-1}) of $H_2O(g)$ using the values given in the table below. ($\Delta_f H$ = enthalpy of formation, S° = standard entropy)

(If you fail to find $\Delta_r H°$ and $\Delta_r S°$ of the combustion, please use $\Delta H°$ = 1000 kJ mol^{-1}, $\Delta S°$= 150 J K^{-1} mol^{-1})

	ΔH_f (298 K)	S° (298 K)
B_2H_6 (g)	36.40 kJ mol^{-1}	0.23 kJ mol^{-1} K^{-1}
O_2 (g)	0.00 kJ mol^{-1}	0.16 kJ mol^{-1} K^{-1}
B_2O_3 (s)	–1273 kJ mol^{-1}	0.05 kJ mol^{-1} K^{-1}

Solution:

6.1. **Calculate** the molar enthalpy of sublimation (in kJ mol^{-1}) for H_3BO_3 at 300 K.

Calculation:

Hess rule:

$$\boldsymbol{\Delta H(3) - 2 \times \Delta H(2) + 12 \times \Delta H(4) - \Delta H(1) = -2 \times \Delta H_{sub}\,(H_3BO_3)}$$

$$\boldsymbol{\Delta H_{sub}\,(H_3BO_3) = 25\ kJ\ mol^{-1}}$$

5 points.

2 points will be deducted if student forgets to divide by 2 in last step
3 points will be deducted if Hess rule is applied correctly, but the answer is incorrect due to miscalculation.
If the answer is incorrect due to any other reason, Zero point will be given
If any other unit than asked unit is used in the answer, 0.5 points will be deducted.

6.2. **Calculate** the $\Delta_r U$ (internal energy) in terms of kJ mol^{-1} at 300 K for the reactions (2) and (4) given above (assume ideal gas behavior for each gaseous species in each reaction).

Calculation:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - (\Delta n_{gas})RT$$
$$RT = 8.3145\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} \times 300\ K = 2.494\ kJ\ mol^{-1}$$
$$\Delta U = \Delta H - (\Delta n_{gas}) \times 2.494\ kJ\ mol^{-1}$$
$$\Delta U(2) = -112.5\ kJ - (3\ mol) \times 2.494\ kJ\ mol^{-1} = -120.0\ kJ$$
$$\Delta U(4) = -92.3\ kJ - (0) \times 2.494\ kJ\ mol^{-1} = -92.3\ kJ$$

6x2=12 points.
For each calculation considering that the logic for solving this question is correctly established;
1 point will be deducted if the answer is not correct in due to miscalculation.
If the logic for solving this question is not established correctly, no points will be given.
If any other unit than asked unit is used in the answer, 0.5 points will be deducted.

6.3. **Calculate** the amount of work produced by a heat engine (w) in terms of J and the amount of heat released to the cold sink (q_C) in terms of J.

Calculation:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C} \rightarrow \frac{250\,J}{q_C} = \frac{1000\,K}{300\,K} \rightarrow |q_C| = 75\,J$$
$$|w| = q_H - |q_C| = 250\,J - 75\,J = 175\,J$$

*For w= 3 points, for 3 q_c=3 points, in total **6 points**.*
If q_c is incorrect due to miscalculation, 1 point will be deducted.
If w is incorrect due to miscalculation, 1 point will be deducted.
If w is incorrect due to incorrect q_c calculated in this section, zero point will be deducted.
If w is incorrect due to incorrect q_c calculated in this section and there are miscalculations, 1 point will be deducted.
If any other unit than asked unit is used in the answer, 0.5 points will be deducted.

6.4. **Calculate** the efficiency of the heat engine described above.

Calculation:

$$\boldsymbol{efficiency} = \frac{|w|}{|q_H|} = \frac{175\,J}{250\,J} = \mathbf{0.70}$$

3 points.
If efficiency is in correct due to miscalculation, 1 point will be deducted.
If efficiency is incorrect due to incorrect w obtained in 6.3, zero point will be deducted.
If efficiency is incorrect due to incorrect w obtained in 6.3 and there are miscalculations, 1 point will be deducted.
If any unit is used in the answer, 0.5 points will be deducted.

6.5. **Calculate** the entropy change (ΔS) for A→B and D→C processes in the heat engine in terms of J K^{-1}.

Calculation:

$$\Delta S = \frac{dq_{reversible}}{T}$$

For A→B

$$\boldsymbol{\Delta S_{A\to B}} = \frac{250\ J}{1000\ K} = \mathbf{0.25\ J\ K^{-1}}$$

For D→C

$$\boldsymbol{\Delta S_{D\to C}} = \frac{-75\ J}{300\ K} = -\mathbf{0.25\ J\ K^{-1}}$$

3 points for A→B, 3 points for D→C, in total ***6 points****.*
If $\boldsymbol{\Delta S_{A\to B}}$ is incorrect due to miscalculation, 1 points will be deducted.
Since q_H is provided in the question, If $\boldsymbol{\Delta S_{A\to B}}$ is incorrect due to any other reason, no points will be given
If $\boldsymbol{\Delta S_{D\to C}}$ is incorrect due to miscalculation, 1 points will be deducted.
If $\boldsymbol{\Delta S_{D\to C}}$ is incorrect due to incorrect q_c obtained in 6.3, Zero point will be deducted. However, if there are miscalculations, 1 points will be deducted.
If any other unit than asked unit is used in the answer, 0.5 points will be deducted.

6.6. **Calculate** the Gibbs energy change (ΔG) in terms of J for A→B and D→C processes in the heat engine.

Calculation:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, for\ isothermal\ processes\ \Delta H = 0, then\ \Delta G = -T\Delta S$$

$$\Delta \boldsymbol{G_{A\to B}} = -0.25\ J\ K^{-1} \times 1000\ K = -\mathbf{250\ J}$$

$$\Delta \boldsymbol{G_{D\to C}} = -(-0.25\ J\ K^{-1}) \times 300\ K = \mathbf{75\ J}$$

3 points for A→B, 3 points for D→C, in total ***6 points****.*
If $\Delta \boldsymbol{G_{A\to B}}$ is incorrect due to miscalculation, 1 points will be deducted.
If $\Delta \boldsymbol{G_{D\to C}}$ is incorrect due to miscalculation, 1 points will be deducted.
If $\Delta \boldsymbol{G_{A\to B}}$ is incorrect due to incorrect $\Delta \boldsymbol{S_{A\to B}}$ obtained in 6.5, zero point will be deducted. But if there are miscalculations, 1 points will be deducted.
If $\Delta \boldsymbol{G_{D\to C}}$ is incorrect due to incorrect $\Delta \boldsymbol{S_{D\to C}}$ obtained in 6.5, zero point will be deducted. But if there are miscalculations, 1 points will be deducted.
If ΔH is not considered to be zero, no points will be given.

If any other unit than asked unit is used in the answer, 0.5 points will be deducted.

6.7. **Calculate** the ratio of pressure at point A to the pressure at point B in the cycle.

Calculation:

$$\Delta S = \frac{dq_{reversible}}{T} = nRln\frac{V_B}{V_A}$$

$$0.25\,J\,K^{-1} = 1\,mol \times 8.314\,J\,mol^{-1}K^{-1}ln\frac{V_B}{V_A}$$

$$ln\frac{V_B}{V_A} = 0.03007 \rightarrow \frac{V_B}{V_A} = 1.03$$

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{P_A}{P_B} \rightarrow \boldsymbol{\frac{P_A}{P_B} = 1.03}$$

5 points.

If student can find up to $ln\frac{V_B}{V_A}$ with correct value and calculate no further, 3 points will be deducted

If student can find up to $ln\frac{V_B}{V_A}$ with incorrect value and calculate no further, 3.5 points will be deducted

If student can find up to $\frac{V_B}{V_A}$ with correct value and calculate no further, 2 points will be deducted

If student can find up to $\frac{V_B}{V_A}$ with incorrect value and calculate no further, 2.5 points will be deducted

If student gets incorrect $\frac{P_A}{P_B}$ due to miscalculation, 1.5 points will be deducted.

If student uses incorrect ΔS obtained from 6.5 or given in the question, no points will be deducted.

If any unit is used in the answer, 0.5 points will be deducted.

6.8. <u>Calculate</u> the amount of $H_2(g)$ (in moles) produced during the formation of boric acid.

Calculation:

$$\frac{\mathbf{0.175\ kJ}}{\mathbf{25\ kJ\ mol^{-1}}} = \mathbf{7\ \times 10^{-3} moles\ of\ H_3BO_3\ is\ sublimated}$$

$$(\mathbf{7 \times 10^{-3}}) \times \mathbf{3} = \mathbf{21 \times 10^{-3}\ moles\ of\ H_2\ is\ generated}$$

3 points.
If student gives incorrect answer due to miscalculation in any step, no points will be given.
If student gives incorrect answer due to incorrect w obtained in 6.3, no points will be deducted. If there are miscalculations, the grading scheme given above will be applied.
If student gives incorrect answer due to incorrect sublimation enthalpy obtained in 6.1, no points will be deducted. If there are miscalculations, the grading scheme given above will be applied.
If any other unit than asked unit is used in the answer, 0.5 points will be deducted.

6.9. <u>Calculate</u> K_p (pressure based equilibrium constant) at 8930 K and 9005.

Calculation:

$$PV = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V} \rightarrow P = \frac{n \times 0.08205\ L\ atm\ mol^{-1}K^{-1} \times T}{100\ L}$$

At 8930 K,

$$For\ B_2H_6(g) \rightarrow P_{B_2H_6(g)} = \frac{0.38\ mol \times 0.08205\ L\ atm\ mol^{-1}K^{-1} \times 8930\ K}{100\ L}$$
$$= 2.784\ atm = 2.821\ bar$$

$$For\ H_2O(g) \rightarrow P_{H_2O(g)} = \frac{0.20\ mol \times 0.08205\ L\ atm\ mol^{-1}K^{-1} \times 8930\ K}{100\ L} = 1.465\ atm$$
$$= 1.484\ bar$$

At 9005 K,

$$For\ B_2H_6(g) \rightarrow P_{B_2H_6(g)} = \frac{0.49\ mol \times 0.08205\ L\ atm\ mol^{-1}K^{-1} \times 9005\ K}{100\ L}$$
$$= 3.618\ atm = 3.666\ bar$$

$$For\ H_2O(g) \rightarrow P_{H_2O(g)} = \frac{0.20\ mol \times 0.08205\ L\ atm\ mol^{-1}K^{-1} \times 9005\ K}{100\ L} = 1.478\ atm$$
$$= 1.498\ bar$$

$$\boldsymbol{K_p\ at\ 8930\ K} = \frac{(P_{H_2O(g)})^3}{(P_{O_2(g)})^3 \times P_{B_2H_6(g)}} = \frac{(1.484)^3}{(1)^3 \times 2.821} = \mathbf{1.159}$$

$$\boldsymbol{K_p\ at\ 9005\ K} = \frac{(P_{H_2O(g)})^3}{(P_{O_2(g)})^3 \times P_{B_2H_6(g)}} = \frac{(1.498)^3}{(1)^3 \times 3.666} = \mathbf{0.917}$$

2x4 points for K_p.
For each calculation of K_p,
If answer is incorrect due to miscalculation, 1 point will be deducted.
If answer is incorrect due to incorrect $P_{B_2H_6(g)}$ calculated in this part, no points will be deducted. However, if there are miscalculation, 1 point will be deducted.
If answer is incorrect due to incorrect K_p calculated in this part, no points will be deducted.
If answer is incorrect due to miscalculation and incorrect K_p, 1 point will be deducted.

6.10. **Calculate** $\Delta_r G°$ of the reaction in terms of kJ mol^{-1} at 8930 K and 9005 K (use three decimal places for your result).
(If you failed to find K_p, please use K_p (8930 K) =2, K_p (9005 K) = 0.5)

Calculation:

The equilibrium constant is determined by gaseous species, K_p is going to be used to calculate ΔG°:

$$\Delta G° = -RT\ln K_p$$

$$\mathbf{\Delta G°\ at\ 8930\ K} = -8.3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 8930\ K\ \ln 1.159 = \mathbf{-10.956\ \ kJ\ mol^{-1}}$$

$$\mathbf{\Delta G°\ at\ 9005\ K} = -8.3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 9005\ K\ \ln 0.917 = \mathbf{6.488\ \ kJ\ mol^{-1}}$$

*3 points for each ΔG°, in total **6 points**.*
For each ΔG°;
If ΔG° is incorrect due to miscalculation, 1 points will be deducted.
If student uses incorrect value for K_p obtained from 6.9 or provided in this question, no points will be deducted. If there are miscalculations, if there are miscalculations, 1 point will be deducted.
If any other unit than asked unit is used in the answer, 0.5 points will be deducted.

6.11. **Calculate** $\Delta_r G°$(in terms of kJ mol^{-1}), $\Delta_r H°$ (in terms of kJ mol^{-1}), and $\Delta_r S°$ (in terms of J $mol^{-1}K^{-1}$)of the combustion reaction at 298 K.

(If you failed to find K_p, please use K_p (8930 K) =2, K_p (9005 K) = 0.5)

Calculation:

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

$$\Delta G°(8930\ K) = -10956\ J\ mol^{-1} = \Delta H° - 8930\ K \times \Delta S°$$

$$\Delta G°(9005\ K) = 6488\ J\ mol^{-1} = \Delta H° - 9005\ K \times \Delta S°$$

$$\boldsymbol{\Delta S° = -249.1\ J\ mol^{-1}K^{-1}}$$

$$\boldsymbol{\Delta H° = -2237.1\ kJ\ mol^{-1}}$$

$$\boldsymbol{\Delta G°(298\ K)} = -2237.1\ kJ\ mol^{-1} - 298\ K \times (-0.2491\ kJ\ mol^{-1}K^{-1})$$
$$= \boldsymbol{-2162.9\ kJ\ mol^{-1}}$$

2 points for ° , 2 points for $\boldsymbol{\Delta H°}$*, 2 points for* $\boldsymbol{\Delta G°(298\ K)}$ *, in total* ***6 points.***

For ΔS° and ΔH°, if student gives incorrect answer due to miscalculation, 1 point will be deducted.

****

Students may calculate ΔS° after finding ΔH° by using;

$$lnK = -\frac{\Delta_r H°}{RT} + \frac{\Delta_r S°}{R}$$

If student gives incorrect answer due to miscalculation, 1 point will be deducted.

If student gives incorrect answer due incorrect ΔH° obtained by in this part, zero point will be deducted. If there are miscalculations, 1 point will be deducted.

****

For ΔG°, if student gives incorrect answer due to miscalculation, 1 point will be deducted.

For ΔG°, if student gives incorrect answer due to incorrect ΔS° obtained in this part, zero point will be deducted. If there are miscalculations, 1 point will be deducted.

For ΔG°, if student gives incorrect answer due to incorrect ΔH° obtained in this part, zero point will be deducted. If there are miscalculations, 1 point will be deducted.

For ΔG°, if student gives incorrect answer due to incorrect ΔS° and ΔH° obtained in this part, zero point will be deducted. If there are miscalculations, 1 point will be deducted.

If student uses any incorrect value for $\Delta G°$ and/or K_p obtained from 6.9 and 6.10 or given in this question, no points will be deducted. If there are miscalculations, If there are miscalculations, 1 point will be deducted.

Students who solved this problem by using;

$$ln\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta_r H°}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})$$

Correct answers obtained by using this equation will be graded over 6 points with *2 points for* $\boldsymbol{\Delta S°}$, *2 points for* $\boldsymbol{\Delta H°}$, *2 points for* $\boldsymbol{\Delta G°(298\ K)}$

However;

For ΔH°, if student gives incorrect answer due to miscalculation, 1 point will be deducted.

For ΔS°, if student gives incorrect answer due to miscalculation, 1 point will be deducted.

For ΔS°, if student gives incorrect answer due incorrect ΔH° obtained by using equation above, zero point will be deducted. If there are miscalculations, 1 point will be deducted.

****

Students may calculate ΔS° after finding ΔH° by using;

$$lnK = -\frac{\Delta_r H°}{RT} + \frac{\Delta_r S°}{R}$$

If student gives incorrect answer due to miscalculation, 1 point will be deducted.

If student gives incorrect answer due incorrect ΔH° obtained by in this part, zero point will be deducted. If there are miscalculations, 1 point will be deducted.

****

For ΔG°, if student gives incorrect answer due to miscalculation, 1 point will be deducted.

For ΔG°, if student gives incorrect answer due to incorrect ΔH° obtained in this part, zero point will be deducted. If there are miscalculations, 1 point will be deducted.

For ΔG°, if student gives incorrect answer due to incorrect ΔS° obtained in this part, zero point will be deducted. If there are miscalculations, 1 point will be deducted.

For ΔG°, if student gives incorrect answer due to incorrect ΔS° and ΔH° obtained in this part, zero point will be deducted. If there are miscalculations, 1 point will be deducted.

If student uses any incorrect value for $\Delta G°$ and/or K_p obtained from 6.9 and 6.10 or given in this question, no points will be deducted. If there are miscalculations, the grading scheme above will be applied

If any other unit than asked unit is used in the answer, 0.5 points will be deducted.

6.12. **Tick** the correct answer on the table by determining whether combustion reactions are favored or not at given T below under standard pressure (1 bar).

	Favored	Unfavored
298 K	☒	☐
8930 K	☒	☐
9005 K	☐	☒
9100 K	☐	☒

***8 points**. Each correct answer is 2 points.*

6.13. **Calculate** the $\Delta_f H$ (kJ mol^{-1}) and S°(kJ mol^{-1} K^{-1}) of $H_2O(g)$ using the values given in the table below. ($\Delta_f H$ = enthalpy of formation, S° = standard entropy)

(If you fail to find $\Delta_r H°$ and $\Delta_r S°$ of the combustion, please use $\Delta H°$ = 1000 kJ mol^{-1}, $\Delta S°$= 150 J K^{-1} mol^{-1})

Calculation:

$$B_2H_6\ (g) + 3O_2\ (g) \rightarrow B_2O_3\ (s) + 3H_2O\ (g)$$

$$\Delta H° = \left[\Delta H_f\left(B_2O_3(s)\right) + 3 \times \Delta H_f\left(H_2O(g)\right)\right] - \left[\Delta H_f\left(B_2H_6(g)\right) + 3 \times \Delta H_f\left(O_2(g)\right)\right]$$

$$\Delta S° = \left[S°\left(B_2O_3(s)\right) + 3 \times S°\left(H_2O(g)\right)\right] - \left[S°\left(B_2H_6(g)\right) + 3 \times S°\left(O_2(g)\right)\right]$$

$$\boldsymbol{\Delta H_f\left(H_2O(g)\right) = -309.2\ kJ\ mol^{-1}}$$

$$\boldsymbol{S°\left(H_2O(g)\right) = 0.137\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}}}$$

3 points for $\boldsymbol{\Delta H_f\left(H_2O(g)\right)}$*, 3 points for* $\boldsymbol{S°\left(H_2O(g)\right)}$*, in total* ***6 points***.

If $\boldsymbol{\Delta H_f\left(H_2O(g)\right)}$ is in correct due to miscalculation, 2 points will be deducted.

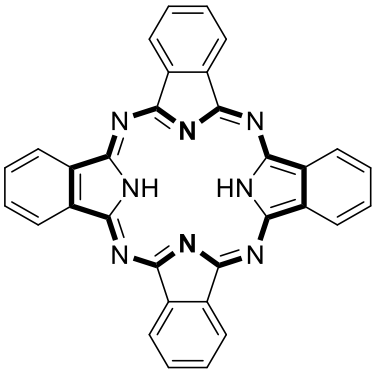
If $\boldsymbol{S°\left(H_2O(g)\right)}$ is in correct due to miscalculation, 2 points will be deducted.

No points will be deducted if wrong values are obtained for $\Delta H°$ and $\Delta S°$ from 6.11 or the values provided here. If there are miscalculations, 2 points will be deducted for each.

If any other unit than asked unit is used in the answer, 0.5 points will be deducted.

Problem 7 12% of the total	Question	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	7.8	7.9	**Total**
	Points	4	8	6	8	8	14	19	12	6	**85**

Problem 7. Phthalocyanines



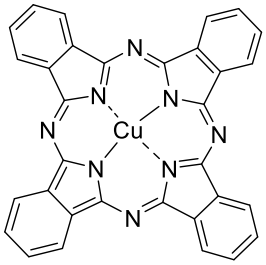
1

Emeritus Professor Özer Bekaroğlu

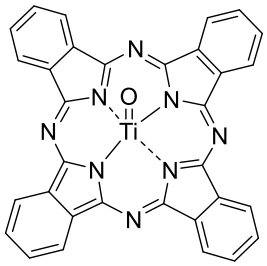
The term phthalocyanine (Pc) takes its origin from the Greek "naphtha", which means rock oil, and "cyanine", which means dark blue. Turkish scientist Özer Bekaroğlu can be regarded as the pioneer of Pc chemistry in Turkey.

Metal-free phthalocyanine (**1**, H_2Pc) is a large planar macrocyclic compound with the formula $(C_8H_4N_2)_4H_2$.

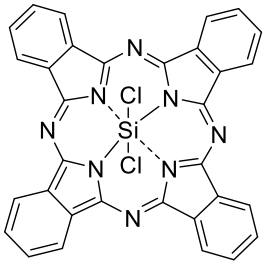
7.1. How many π-electrons are there in the bold region of the H_2Pc molecule in compound **1** shown above?



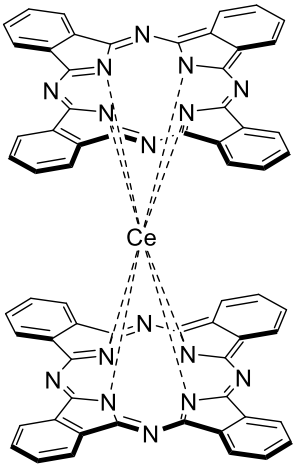
CuPc
2



TiOPc
3



$SiCl_2Pc$
4



$Ce(Pc)_2$
5

Pcs containing one or two metal ions are called metallo-phthalocyanines (MPcs) and they exhibit different geometries as given above.

7.2. **Complete** the table in your answer sheet by determining the coordination number of central ions in **2**–**5**.

Central ion	**Copper ion**	**Titanium ion**	**Silicon ion**	**Cerium ion**
Coordination number				

7.3. **Complete** the table in your answer sheet by determining the oxidation number of each metal (Cu, Ti, and Ce) in **2**, **3**, and **5**.

Metal in compounds	**2**	**3**	**5**
Oxidation number			

7.4. **Complete** the table in your answer sheet by determining the geometry of compounds **2**–**5**.

Geometry	**Compound**
Octahedral	
Square prism	
Square pyramidal	
Square planar	

7.5. **Complete** the table in your answer sheet by determining the magnetic property of compounds **2**–**5**.

- Use the letter "**p**" for paramagnetic property and letter "**d**" for a diamagnetic property.

Compound	**Magnetic property**
2	
3	
4	
5	

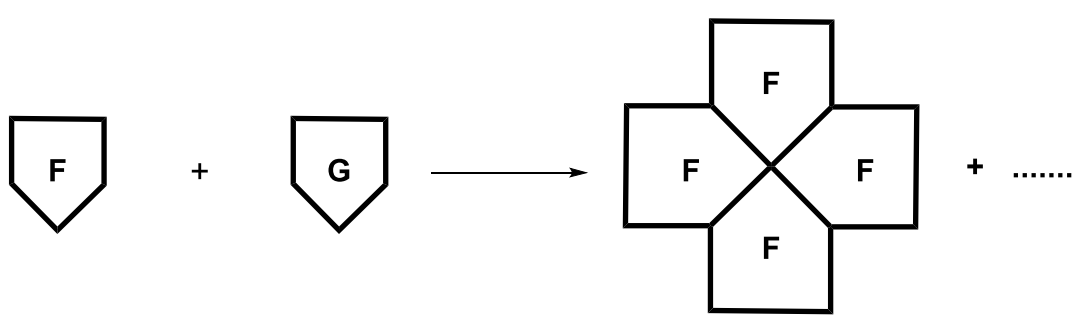
7.6. **Write** the ground-state electron configuration of the silicon (Si) ion in the compound **4** and **find** all the quantum numbers for the 2p electrons in its ground state.

Electron configuration:				
Quantum numbers for 2p electrons:	***n***	***l***	m_l	m_s

Metal-free phthalocyanine (**1**, H_2Pc) is commonly formed through the cyclotetramerization of phthalonitriles. On the other hand, Pcs having different substituents are called asymmetric, which can be prepared by the statistical cyclization of two different phthalonitriles. This method has no selectivity and the product is a mixture of all possible isomers.

7.7. **Draw** the possible products that may occur in the statistical cyclization method by using **F** and **G**. If there are any stereoisomers label as *cis*- or *trans*-.

- **F** and **G** represent two different symmetrical phthalonitriles.
- One of the products is $\mathbf{F_4}$ as given below.
- Draw other products similar to the format of $\mathbf{F_4}$.



$\mathbf{F_4}$

Pcs are used as photosensitizers in the photodynamic therapy (PDT) of cancer due to their strong absorption in the visible spectrum and high molar absorption coefficients. PDT consists of three essential components: **photosensitizer**, light, and oxygen. None of these is individually toxic, but together they initiate a photochemical reaction resulting in the generation of cytotoxic singlet oxygen ($^1O_2$) that can destroy cancer cells.

(multiplicity) $^{1}O_2$

- The multiplicity of an energy level is defined as $2S+1$
- If the two spins are parallel (↑↑), $S = 1$, and if the two spins are antiparallel (↑↓), $S = 0$.

7.8. **Draw** the molecule orbital (MO) diagram of the lowest energy singlet state of dioxygen ($^{1}O_2$) and calculate bond order.

- There are no unpaired electrons in that state!

7.9. If the wavelength of the light needed to excite triplet oxygen into singlet oxygen is 1270 nm, **calculate** the energy (in kJ/mol) needed for this transition process.

Solution:

7.1. How many π-electrons are there in the bold region of the H_2Pc molecule in compound **1** shown above?

The number of π-electrons in an H_2Pc: **18 π-electrons** *4 points for correct answer.* *0 points if the number of electrons is not correct.*

7.2. **Complete** the table in your answer sheet by determining the coordination number of central ions in **2**–**5**.

Central ion	**Copper ion**	**Titanium ion**	**Silicon ion**	**Cerium ion**
Coordination number	**4**	**5**	**6**	**8**
2 points for each correct answer (8 points in total). *0 points if the answer is not correct.*				

7.3. **Complete** the table in your answer sheet by determining the oxidation number of each metal (Cu, Ti, and Ce) in **2**, **3**, and **5**.

Metal in compounds	**2**	**3**	**5**
Oxidation number	**+2**	**+4**	**+4**
2 points for each correct answer (6 points in total). *0 points if the answer is not correct.*			

7.4. **Complete** the table in your answer sheet by determining the geometry of compounds **2**–**5**.

Geometry	**Compound**
Octahedral	**4**
Square prism	**5**
Square pyramidal	**3**
Square planar	**2**
2 points for each correct answer (8 points in total). *0 points if the answer is not correct.*	

7.5. **Complete** the table in your answer sheet by determining the magnetic property of compounds **2**–**5**.

Compound	Magnetic property
2	**p**
3	**d**
4	**d**
5	**d**
2 points for each correct answer (8 points in total). *0 points if the answer is not correct.*	

7.6. **Write** the ground-state electron configuration of the silicon (Si) ion in the compound **4** and **find** all the quantum numbers for the 3p electrons in its ground state.

Electron configuration: Si^{4+}: [He] $2s^2 2p^6$

2 points for writing electron configuration. (0 points if the electron configuration is not correct.)

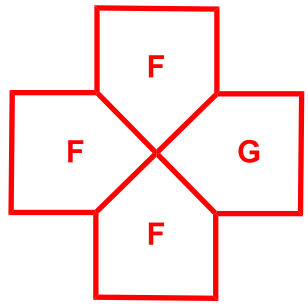
Quantum numbers for 2p electrons:

n	***l***	m_l	m_s
2	**1**	**+1**	**+1/2**
2	**1**	**0**	**+1/2**
2	**1**	**-1**	**+1/2**
2	**1**	**+1**	**-1/2**
2	**1**	**0**	**-1/2**
2	**1**	**-1**	**-1/2**

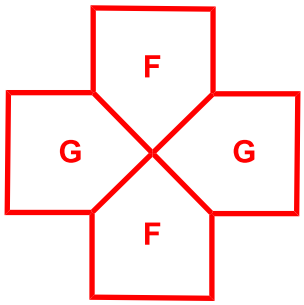
2 points for each correct quantum set (12 points in total).
0 points if one of the quantum number is not correct in the set.

7.7. <u>Draw</u> the possible products that may occur in the statistical cyclization method by using **F** and **G**. If there are any stereoisomers label as *cis*- or *trans*-.

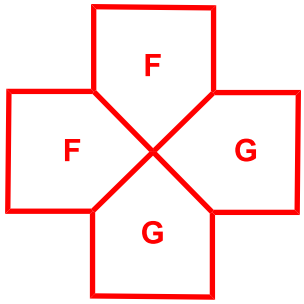
Products:



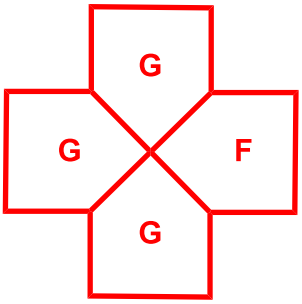
F_3G



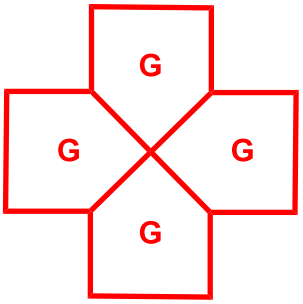
trans-F_2G_2



cis-F_2G_2



G_3F

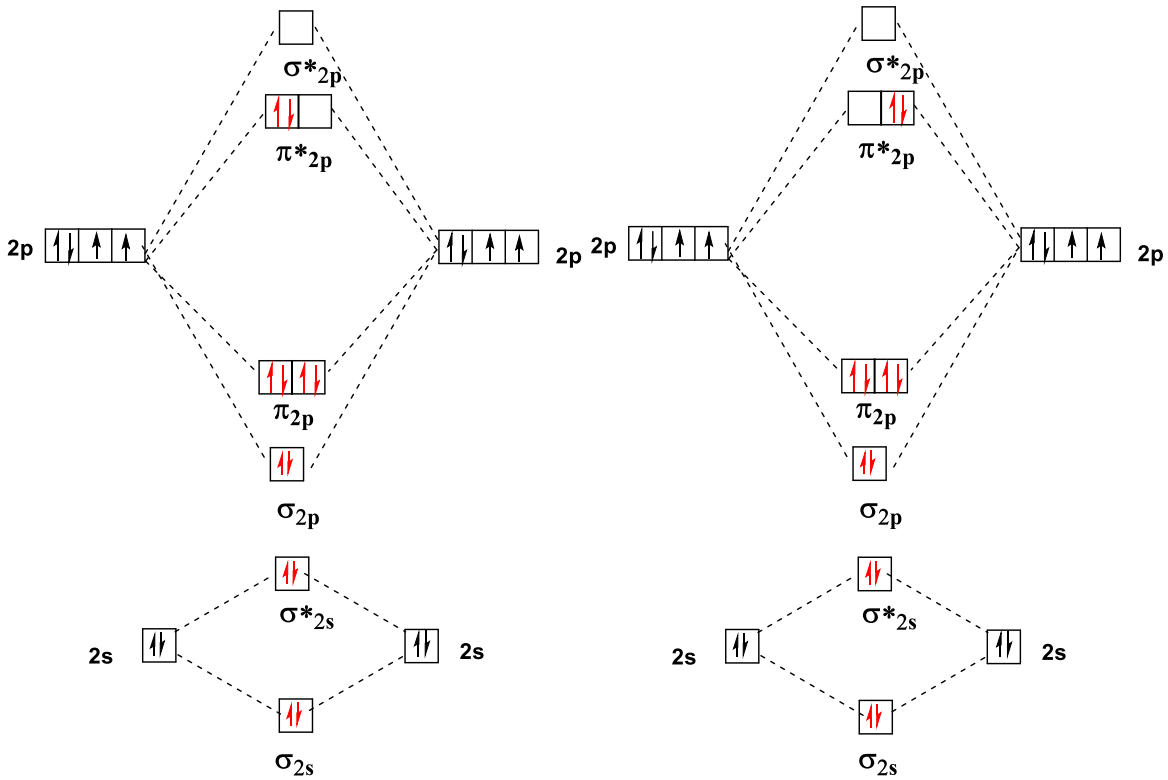


G_4

3 points for each of the structures (15 points in total).
2 point for each of the streoisomers (4 points in total).
0 points if the products or isomers are not correct.

7.8. **Draw** the molecule orbital (MO) diagram of the lowest energy singlet state of dioxygen ($^1O_2$) and calculate bond order.

MO diagram:



9 points for one of the correct MO diagrams (correct number of electrons 3 points, correct number and ordering of energy level of the MOs 3 points, correct arrangement of electrons 3 points).

Bond order: (8 – 4)/2 = 2
3 points.
0 points if the bond order is not correct.

7.9. If the wavelength of the light needed to excite triplet oxygen into singlet oxygen is 1270 nm, **calculate** the energy (in kJ/mole) needed for this transition process.

Calculation:

1 *nm* = 1 × 10^{-9} m and 1270 *nm* = 1.270 × 10^{-6} *m*
$E = h \times c \div \lambda$

E = (6.6261 × 10^{-34} *J s*) (2.9979 × 10^{8} *ms*$^{-1}$) ÷ 1.270 × 10^{-6} *m* = 1.564 × 10^{-19} J and

1.564×10^{-22} kJ

4 points.

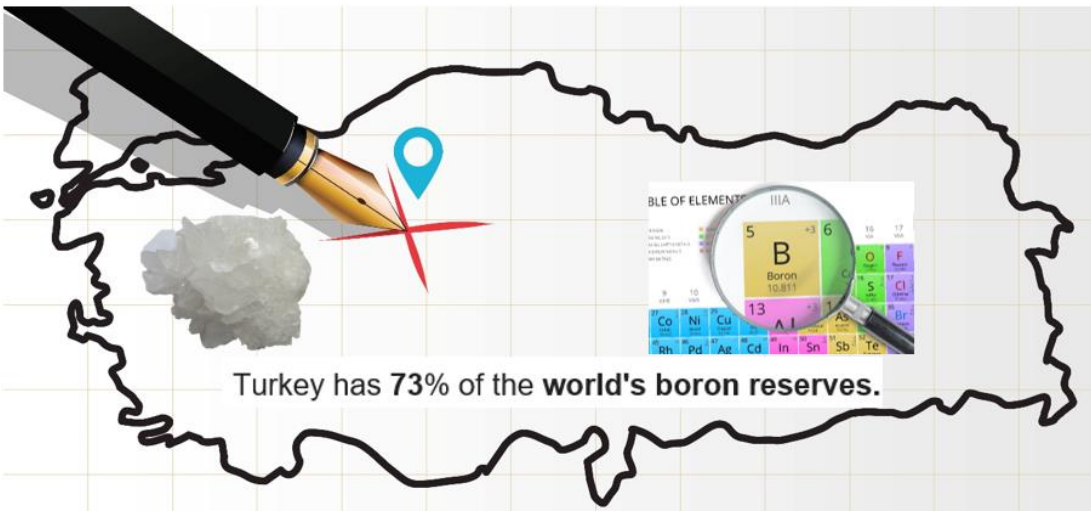
For 1 mol, multiply by Avogadro's constant = (1.564×10^{-22} kJ) (6.0221×10^{23} **mol^{-1})**

= 94.19 kJ/mol

2 points.
0 points if the calculation is not correct.

Problem 8 14% of the total	Question	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	**Total**
	Points	3	3	4	4	4	4	6	3	**58**
	Question	8.9	8.10	8.11	8.12	8.13	8.14	8.15	8.16	
	Points	2	3	2	4	4	4	2	2	
	Question	8.17								
	Points	4								

Problem 8. Boron Compounds and Hydrogen Storage



Sodium borohydride ($NaBH_4$) and ammonia borane (BNH_6) are the most studied chemical hydrogen storage materials. In this question, you will explore the chemistry of boron and the use of boron compounds as hydrogen storage materials.

Borax ($Na_2B_4O_7 \cdot nH_2O$) is a boron mineral that is produced by ETI Mining Company in Turkey. $NaBH_4$ can be synthesized by the reduction of anhydrous borax with metallic sodium under high-pressure hydrogen gas in the presence of silicon dioxide (silica) at 700 ^oC, namely the Bayer process. In this process, all hydrogen is stored in $NaBH_4$. On the other hand, it has been shown that ammonia borane (BNH_6) can be synthesized by the reaction of $NaBH_4$ and ammonium sulfate in dry tetrahydrofuran (THF) at 40 °C (**Hint:** BNH_6 synthesis must be conducted in a well-ventilated fume-hood because flammable gas is generated as one of the by-products). While $NaBH_4$ is an ionic compound, ammonia borane is a Lewis acid–base adduct.

8.1. **Write** a balanced chemical equation for the synthesis of $NaBH_4$ from anhydrous borax.

8.2. **Write** a balanced chemical equation for the synthesis of ammonia borane from $NaBH_4$.

8.3. **Draw** the molecular geometry of the BH_4^- ion and BNH_6 molecule.

8.4. **Calculate** the hydrogen content of $NaBH_4$ and BNH_6 as a percentage by mass (wt%).

The hydrogen stored in both compounds can be released via hydrolysis reactions in the presence of a suitable catalyst at room temperature. Upon the hydrolysis reactions, 4 and 3 moles of H_2 gas are released from the hydrolysis of 1 mole of $NaBH_4$ and BNH_6, respectively, along with metaborate anion including B-O bonds.

8.5. **Write** the balanced chemical equations for the hydrolysis of $NaBH_4$ and BNH_6.

One of the simplest stable borates is diboron trioxide (B_2O_3). Higher borates such as $B_3O_6^{3-}$ having cyclic structures containing B-O-bonds can be formed. Since B_2O_3 is an acidic compound, it is easily reacted with water to produce boric acid (H_3BO_3). On the other hand, the high temperature and high-pressure reaction of B_2O_3 with ammonia yields two-dimensional boron nitride, which consists of planar graphite-like sheets of alternating B and N atoms.

8.6. **Write** the balanced chemical equations for the synthesis of boric acid and boron nitride.

8.7. **Draw** the molecular structures of the $B_3O_6^{3-}$ ion, boric acid, and a single two-dimensional boron nitride sheet. **Hint:** show at least 10 B atoms in the boron nitride structure.

Furthermore, B-H compounds, called boranes, are an important class of boron compounds. The simplest stable borane is diborane (B_2H_6) and many of the higher boranes can be prepared by the pyrolysis of diborane. Diborane can be synthesized via metathesis of a boron halide and a hydride source.

8.8. **Write** a balanced chemical equation for the synthesis of diborane from the reaction of BF_3 and $LiBH_4$. **Hint:** both products are boron compounds.

8.9. **Draw** the molecular geometry of the diborane molecule. **Hint:** there is no B-B bond in the structure.

BH_3 (borane) is an unstable and highly reactive molecule. Therefore, it is not possible to isolate it as BH_3 under ordinary conditions. However, it can be stabilized via its reaction with carbon monoxide to yield borane carbonyl (BH_3CO) compound, which is an adduct of borane. The preparation of BH_3CO plays an important role in exploring the chemistry of boranes as it indicates the likely existence of the borane molecule.

8.10. **Sketch** the Lewis dot structure of $BH_3 - CO$ molecule by showing the formal charges.

8.11. Which of the statements given in your answer sheet is observed in the $C-O$ bond of a CO molecule upon the bond formation between BH_3 and CO? **Tick** the correct box.

☐ It gets longer because there will be π-back donation from BH_3 to CO.
☐ It gets longer because CO donates π-bonding electrons to BH_3.
☐ No or slight change on it because CO donates its mainly non-bonding electrons to BH_3.
☐ It gets shorter because CO donates π* anti-bonding electrons to BH_3.

Borazine consists of single and double bonded cyclic $B-N$ units and hydrogen atoms attached to these atoms with the molecular formula $B_3N_3H_6$ and is isostructural to benzene. Borazine can be synthesized by using a two-step procedure including the synthesis of symmetrically trisubstituted chlorine derivatives of borazine ($B_3N_3H_3Cl_3$) from the reaction of ammonium chloride and boron trichloride, and then reduction of $B_3N_3H_3Cl_3$with $LiBH_4$ in THF.

8.12. **Write** the balanced chemical equations for the two-step synthesis of borazine starting from ammonium chloride in THF (tetrahydrofuran). **Hint:** THF stabilizes one of the products by forming a Lewis acid-base adduct.

8.13. **Draw** the molecular structures of borazine and its symmetrically trisubstituted chlorine derivative.

Catalysts are substances that accelerate the rate of reactions by allowing them to proceed in a lower energy pathway. The catalytic activity of the catalysts is generally determined by the turnover frequency (TOF), which is calculated by dividing the molar amount of the product to the mole of active catalyst and the time (TOF = mole product/(mole catalyst x time)). A typical hydrolysis of BNH_6 was carried out in 10.0 mL of water by using 100.0 mM BNH_6 and 5.0 mg of CuPt/C catalyst (CuPt alloy nanoparticles supported on carbon black containing 8.2 wt% Pt atom). 67.25 mL of hydrogen gas was generated in 5 minutes.

8.14. Assuming the catalytic reaction is performed under standard conditions (1 atm and 273.15 K), **calculate** the TOF (min^{-1}) of the CuPt/C catalyst **in terms of only Pt atoms** in the hydrolysis of BNH_6 by considering the volume of the hydrogen gas generated.

As a result of detailed crystal analysis of a synthesized Cu_xPt_y alloy nanoparticles (the subscripts indicate molar percentages of the atoms in the alloy structure), it was determined that the face centered cubic (fcc) unit cell was formed by Pt atoms and the Pt atoms on the face of the fcc unit cell are supposed to be replaced with Cu atoms to form Cu_xPt_y displacement alloy nanoparticles. According to this information, answer the following questions.

8.15. **Determine** the composition of the alloy nanoparticles by finding x and y in the Cu_xPt_y.

8.16. **Sketch** the shape of the described crystal unit cell of Cu_xPt_y alloy nanoparticles by showing the position of all atoms on the unit cell.

8.17. Another alloy has a Cu_2Pt_1 composition. Assume that this alloy also has a fcc unit cell with an edge length of 380 pm, but the Cu and Pt atoms are randomly distributed in the atomic positions. **Calculate** the density of this alloy in g/cm^3.

Solution:

8.1. **Write** a balanced chemical equation for the synthesis of $NaBH_4$ from anhydrous borax.

$Na_2B_4O_7 + 16Na + 8H_2 + 7SiO_2 \rightarrow 4NaBH_4 + 7Na_2SiO_3$ *(3 points)*

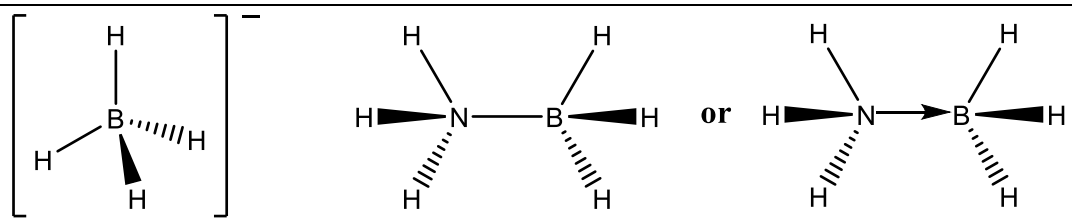
No partial point will be given if the stoichiometry is incorrect
No penalty will be given for writing another silicate product if the balanced chemical equation is correct.

8.2. **Write** a balanced chemical equation for the synthesis of ammonia borane (BNH_6) from $NaBH_4$.

$2NaBH_4 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2BNH_6 + 2H_2 + Na_2SO_4$ *(3 points)*

No partial point will be given if the stoichiometry is incorrect.
-1 point if molecular formula of the side product (Na_2SO_4) is written incorrectly.
-1 points if the hydrogen gas is not written in the product side

8.3. **Draw** the molecular geometry of the BH_4^- ion and BNH_6 molecule



(2 points) *(2 points)*
-1 point if the molecular geometry is not shown

8.4. **Calculate** the hydrogen content of $NaBH_4$ and BNH_6 as a percentage by mass (wt%).

$$wt\%\ H\ (NaBH_4) = \frac{4\times(A_w(H))}{M_w(NaBH_4)} \times 100 = \frac{4.032}{37.83} = 10.65\%$$ *(2 points)*

$$wt\%\ H\ (BNH_6) = \frac{6\times(A_w(H))}{M_w(BNH_6)} \times 100 = \frac{6.048}{30.87} = 19.59\%$$ *(2 points)*

No partial point given if any mistake occurs.

8.5. **Write** the balanced chemical equations for the hydrolysis of $NaBH_4$ and BNH_6.

$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2$ *(2 points)*
$BNH_6 + 2H_2O \rightarrow NH_4BO_2 + 3H_2$ *(2 points)*

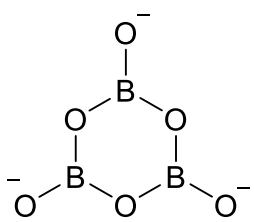
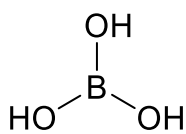
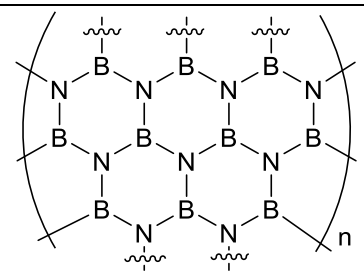
No partial points will be given if the total stoichiometry is incorrect
No penalty for writing $NaBO_2$ as $Na^+ + BO_2^-$ or NH_4BO_2 as $NH_4^+ + BO_2^-$
No penalty for writing other borates if the stoichiometry is correct

8.6. **Write** the balanced chemical equations for the synthesis of boric acid and boron nitride.

$B_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3BO_3$ *(2 points)*
$B_2O_3 + 2NH_3 \xrightarrow{high\ T/high\ P} 2BN + 3H_2O$ *(2 points)*

No partial points will be given if the total stoichiometry is incorrect.
No penalty if the high T/high P on the reaction arrow is missed.

8.7. **Draw** the molecular structures of the $B_3O_6^{3-}$ ion, boric acid, and a single two-dimensional boron nitride sheet (**Hint:** show at least 10 B atoms).

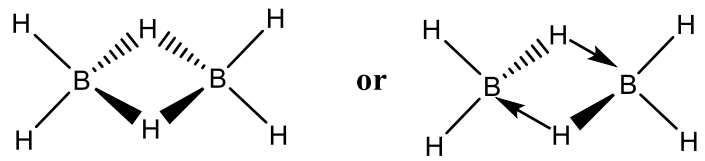
 *(2 points)* *No point if the cyclic structure is not shown* *-1 point if the charges on oxygen atoms are missed*	 *(2 points)* *-1 point if the trigonal planar geometry is not shown*	 *(2 points)* *-No point if less than 10 B atoms are represented in the structure* *-1 point if the continuing part is not shown*
$B_3O_6^{3-}$	**Boric acid**	**Boron nitride**

8.8. **Write** a balanced chemical equation for the synthesis of diborane from the reaction of BF_3 and $LiBH_4$. (**Hint:** both products are boron compounds)

$3LiBH_4 + 4BF_3 \rightarrow 2B_2H_6 + 3LiBF_4$ *(3 points)*

No partial point will be given if the stoichiometry is incorrect
-1 point if molecular formula of the side product ($LiBF_4$) is written incorrectly.

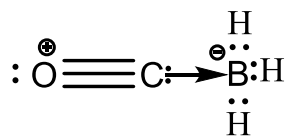
8.9. **<u>Draw</u>** the VSEPR molecular geometry of the diborane molecule (**Hint:** there is no B-B bond in the structure).



(2 points)

-1 point if the 3D structure is not shown
No point if a B-B bond is presented in the structure

8.10. **<u>Sketch</u>** the Lewis dot structure of BH_3CO molecule by showing the formal charges.



(3 points)

-1 point if the formal charges are not represented or represented incorrectly.
No penalty will be given if the arrow is not represented.

8.11. Which of the following statements is observed in the $C-O$ bond of a CO molecule upon the bond formation between BH_3 and CO?

☒ It gets longer because there will be π-back donation from BH_3 to CO.
☐ It gets longer because CO donates π-bonding electrons to BH_3.
☒ No or slight change on it because CO donates its mainly non-bonding electrons to BH_3.
☐ It gets shorter because CO donates π* anti-bonding electrons to BH_3.

(2 points)
No point if more than one box is clicked.

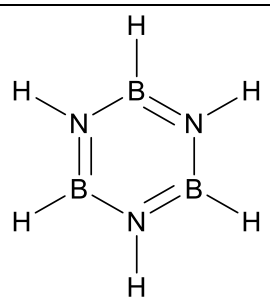
8.12. **<u>Write</u>** the balanced chemical equations for the two-step synthesis of borazine starting from ammonium chloride in THF. (**Hint:** THF stabilizes one of the products).

$3NH_4Cl + 3BCl_3 \rightarrow B_3N_3H_3Cl_3 + 9HCl$ *(2 points)*

$B_3N_3H_3Cl_3 + 3LiBH_4 \xrightarrow{THF} B_3N_3H_6 + 3LiCl + 3THF \cdot BH_3$ *(2 points)*

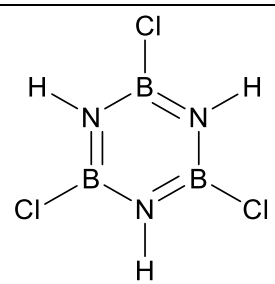
No partial point will be given if the total stoichiometry is wrong.
-1 point for each if molecular formula of the side products is written incorrectly.

8.13. **<u>Draw</u>** the molecular structures of borazine and its symmetrically trisubstituted chlorine derivative.



$B_3N_3H_6$

(2 points)



$B_3N_3H_3Cl_3$

(2 points)

No point will be given if the cyclic structure is not shown
No point will be given if the Cl atoms are bonded to N atoms in $B_3N_3H_3Cl_3$ molecule
-1 point for each molecule if the cyclic structure is shown but the double bonds are not
Mesomeric structures will also be accepted

8.14. Assuming the catalytic reaction is performed under standard conditions, **calculate** the TOF of the CuPt/C catalyst **in terms of only Pt atoms** in the hydrolysis of BNH_6 by considering the volume of the hydrogen gas generated.

$$moles\ of\ H_2\ gas\ generated = \frac{67.25\ mL}{22.41\ mL} = 3.0\ mmol = 3\ \times 10^{-3}\ mol$$ *(1 point)*

$$moles\ of\ Pt = \left[\left(\frac{0.005\times 8.2}{100}\right)/195.1\right] = 2.1\times 10^{-6}\ mol$$ *(1 point)*

$$TOF = \frac{3\times 10^{-3} mol\ H_2}{(2.1\times 10^{-6} mol\ Pt)\times 5.0\ min} = 286\ min^{-1}$$ *(2 points)*

(*4 points in total*)

No partial point given if any mistake occurs in the calculation of TOF.

8.15. Determine the composition of the alloy nanoparticles by finding x and y in the Cu_xPt_y

In a regular fcc unit cell,

$$Corners = \frac{8\times 1}{8} = 1\ Pt\ atom$$

$$Faces = \frac{6\times 1}{2} = 3\ Pt\ atoms$$

After the replacement surface Pt atoms with Cu atoms,

$$Corners = \frac{8\times 1}{8} = 1\ Pt\ atom$$ *(1 point)*

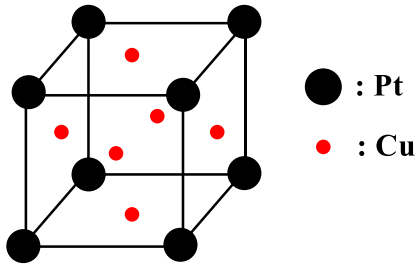
$$Faces = \frac{6\times 1}{2} = 3\ Cu\ atoms$$ *(1 point)*

Alloy composition = Cu_3Pt *(2 points)*, $Cu_{75}Pt_{25}$ is also accepted

(*4 points in total*)

No penalty will be given if the calculation of Pt atoms in a regular fcc unit cell or after replacements is not shown.

8.16. **Sketch** the shape of the described crystal unit cell of CuxPty alloy nanoparticles by showing the position of all atoms on the unit cell.



(2 points)

–1 point if the number of atoms represented in the crystal unit is written incorrectly.
No point if the crystal unit cell structure is wrong

8.17. Another alloy has a Cu_2Pt_1 composition. Assume that this alloy also has a fcc unit cell with an edge length of 380 pm, but the Cu and Pt atoms are randomly distributed in the atomic positions. **Calculate** the density of this alloy in g/cm^3.

Actual unit cell composition: $Cu_{2.66}Pt_{1.33}$ *(1 point)*

$V = A^3$
$a = 380\ pm = 3.80 \times 10^{-8} cm$
$V = (3.80 \times 10^{-8})^3 = 54.87 \times 10^{-24}\ cm^3$ *(1 point)*

$$d = \frac{m}{V} = \frac{[(2.66 \times (A_w(Cu)) + 1.33(A_w(Pt)]/N_A}{54.87 \times 10^{-24} cm^3}$$
$$= \frac{[(2.66 \times (63.54) + (195.1)x1.33]/6.02 \times 10^{23}}{54.87 \times 10^{-24}} = 12.97\ g/cm^3$$

(2 points)
(4 points in total)
1 point will be given if the density is calculated by not considering the actual alloy composition of $Cu_{2.66}Pt_{1.33}$ in the given fcc unit cell.

Problem 9	Question	9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	9.8	**Total**
12% of the total	Points	5	5	8	16	5	6	25	30	**100**

Problem 9. Quantification of Heavy Metal Ions

For the quantitative analysis of heavy metal ions in a factory's wastewater pool, the following steps have been applied by an analyzer at 298 K:

Step 1) 10-mL samples of each were obtained from five different regions in a wastewater pool, mixed in a 100-mL beaker, and then stirred for 5 minutes using a magnetic stirrer.

Step 2) 10-mL of sample solution was taken from the 100-mL beaker and 142 mg of Na_2SO_4 was added while stirring, followed by transfer to a three-electrode cell as seen in Figure 1a. In this electrochemical cell, Pt wire, Ag/AgCl (3 M KCl), and Pt foil served as the working, reference, and counter electrodes, respectively.

Step 3) These electrodes were connected to a potentiostat and a constant potential of –0.50 V vs. Ag/AgCl for 14 minutes was applied as seen in Figure 1b (horizontal line). It is assumed that 14 min. is sufficient to complete the expected electrochemical reactions.

(a) **(b)**

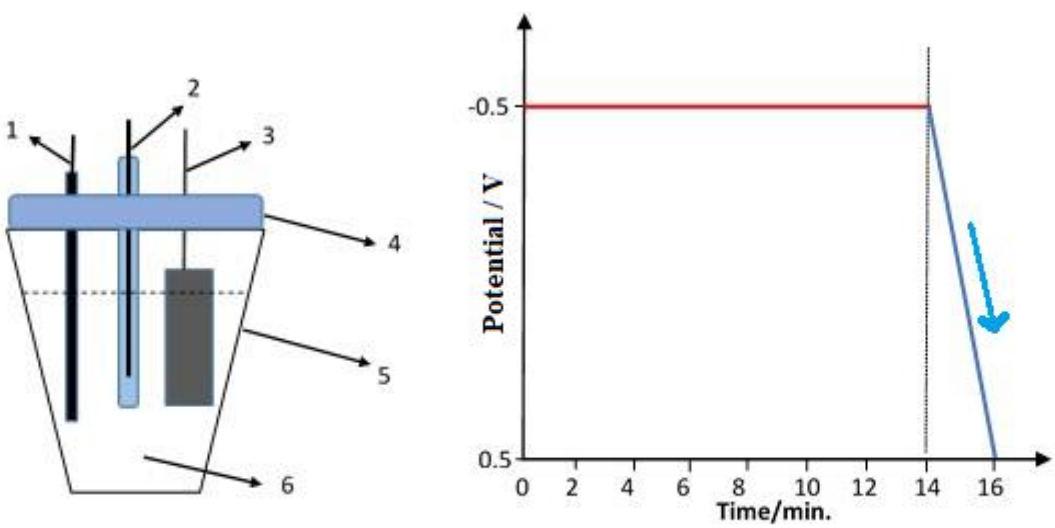
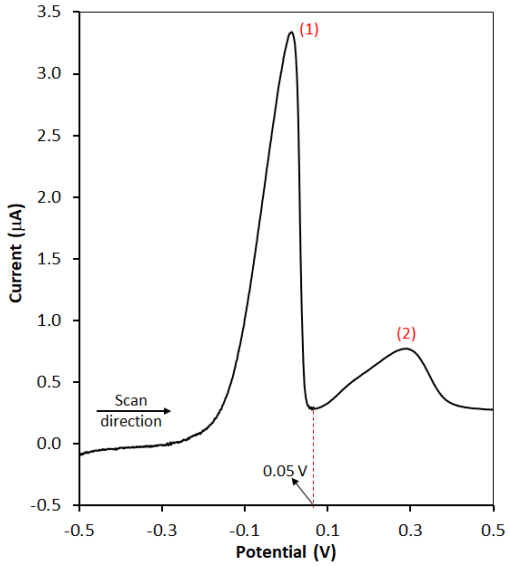


Figure 1. a) Electrochemical cell design; 1) Working electrode (Pt wire), 2) reference electrode (Ag/AgCl, 3M KCl), 3) counter electrode (Pt foil), 4) cell tap, 5) electrochemical cell, 6) 10-mL of sample solution. **b)** Potential change of working electrode as a function of time. y-axis: potential/V vs Ag/AgCl, x-axis: time/min.

Step 4) The electrodes were rinsed with distilled water, placed into another electrochemical cell including 10-mL of 0.1 M H_2SO_4 solution, and potential was scanned between –0.50 and +0.50 V as seen in Figure 1b (downward sloping line in 2 min.). Current vs. potential data for this step are presented in Figure 2a, which is like an excellent view of *Mount Ararat* (*Ağrı Dağı*), the highest mountain in Turkey (Figure 2b).

(a)



(b)

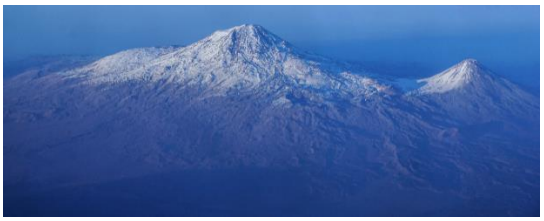


Figure 2. a) Potential scan of the working electrode as a function of current in 0.1 M H_2SO_4 solution after keeping it constant at a potential of –0.50 V in 10-mL of wastewater sample as seen in Figure 1b (horizontal line). y-axis: current/μA, x-axis: potential/V vs Ag/AgCl, **b)** A view of *Great and Little Ararat* peaks.

Step 5) Another 10-mL of the sample solution prepared in *step 1* was taken and the processes explained in *steps 2 and 3* were applied in that order. The electrodes were rinsed with distilled water and placed into 10-mL of 0.1 M H_2SO_4 solution. Then the potential of the working electrode was kept constant at +0.05 V for 14 minutes. It is assumed that 14 min. is sufficient to complete the expected electrochemical reactions.

Step 6) After *step 5* was performed, the solution in the electrochemical cell was placed in a suitable oven to evaporate at 150 °C until dry solid was obtained.

Step 7) 5-mL of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA, H_4Y) (Figure 3) solution was added to the solid obtained in *step 6* and it was shaken to dissolve. It is known that 1-mL of EDTA solution is equivalent to 3.85 mg/mL $BaCO_3$. Then, pH of the solution was adjusted to 10.0. Excess EDTA was titrated with standard 0.0010 M $Ni(NO_3)_2$ solution and it was observed that 95.60 mL of $Ni(NO_3)_2$ solution was consumed up to the endpoint.

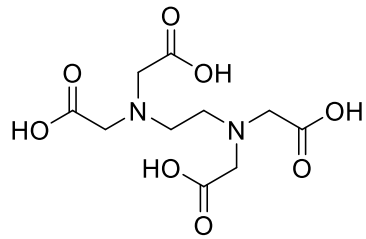


Figure 3. Chemical structure of EDTA (H_4Y).

- In water saturated with H_2S, equilibrium concentration of $[H_2S]$ is 0.1 M.
- $K_{sp}(NiS) = 4.0 \times 10^{-20}$; $K_{sp}(CuS) = 1.0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(H_2S) = 9.6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(H_2S) = 1.3 \times 10^{-14}$
-

Reaction	E°/V (at 298 K)
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.24
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	$+0.34$
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	$+0.80$
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	$+1.23$

9.1. Which of the following can be considered for peak 1 and peak 2 in Figure 2a, respectively? **Tick** the correct box on the answer sheet.

9.2. Which of the statements is expected, if the potential is applied as –1.2 V instead of –0.5 V at the first step (horizontal line) in Figure 1b? **Tick** the correct box on the answer sheet.

9.3. Calculate the scan rate of data presented in Figure 2a as mV/s at 298 K.

The potential of the following cell is measured as 0.437 V.

$Pt, H_2(0.92\ bar)|HCl(1.50 \times 10^{-2}\ M), AgCl(sat)|Ag$

9.4. **Calculate** the standard electrode potential value (V) of half-cell of $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ at 298 K. *Note:* You must show all works.

9.5. Which of the statements is the main purpose of *step 5* in this analysis? **Tick** the correct box on the answer sheet.

9.6. **Write** net ionic equations for the complexation and the back titration reaction of *step 7* on the answer sheet

9.7. **Calculate** Ni^{2+} concentration as *mg/L* in the wastewater of the factory. *Note:* You must show all works.

9.8. **Calculate** the minimum pH value for starting the precipitation of Ni^{2+} ions in the solution obtained in *step 5* by passing H_2S gas into the solution until saturation. If you cannot solve question **9.7**, use 20 *mg/L* Ni^{2+} *sample* for this question. *Note:* You must show all works.

Solution:

9.1. Which of the following can be considered for peak 1 and peak 2 in Figure 2a, respectively? **Tick** the correct box on the answer sheet.

☐ Peak 1: electrochemical reduction of Ni / Peak 2: electrochemical reduction of Cu
☐ Peak 1: electrochemical reduction of Cu / Peak 2: electrochemical reduction of Ni
☐ Peak 1: electrochemical reduction of Ni / Peak 2: electrochemical oxidation of Cu
☒ Peak 1: electrochemical oxidation of Ni / Peak 2: electrochemical oxidation of Cu
☐ Peak 1: electrochemical oxidation of Cu / Peak 2: electrochemical oxidation of Ni
5 points for correct answer.

9.2. Which of the statement is expected, if the potential is applied as –1.2 V instead of -0.5 V at the first step (horizontal line) in Figure 1b? **Tick** the correct box on the answer sheet.

☐ NO evolution	
☐ NO_2 evolution	
☐ Nitrogen evolution	*5 points for correct answer.*
☐ Oxygen evolution	
☒ Hydrogen evolution	

9.3. **Calculate** the scan rate of data presented in Figure 2a as mV/s.

Calculation:

We can calculate the scan rate using the slope of Figure 1b (downward sloping line)

Scan rate = 1000 mV/120 s = 8.33 mV/s

8 points.

9.4. **Calculate** the standard electrode potential value of half-cell of $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$. *Note:* You must show all works.

Calculation:

$E_{cell} = E_{right} - E_{left}$ *(3 point)*

$Half - reactions;$
$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(\text{aq})$
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$

$E_{cell} = \left(E^o_{AgCl/Ag} - 0.0592\log[Cl^-]\right) - \left(E^o_{H^+/H_2} - \frac{0.0592}{2} log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}\right)$ *(7 points)*

$0.437 = \left(E^o_{AgCl/Ag} - 0.0592\log 1.5 \times 10^{-2}\right) - \left(0.00 - \frac{0.0592}{2} log \frac{0.92}{(1.5\times10^{-2})^2}\right)$ *(4 points)*

$E^o_{AgCl/Ag}$ =0.22 V *(2 point)*

–2 points for each calculation error.
–2 points for each wrong unit.

9.5. Which of the statements is the main purpose of *step 5* in this analysis? **Tick** the correct box on the answer sheet.

☐ Modification of Pt wire with Ni–Cu alloy film

☐ Modification of Pt wire with Ni film

☐ Electrochemical stripping of both Cu and Ni from Cu–Ni-modified Pt wire to the solution

☐ Electrochemical stripping of Cu from Cu–Ni-modified Pt wire to the solution

☒ Electrochemical stripping of Ni from Cu–Ni-modified Pt wire to the solution

5 points for correct answer.

9.6. Write net ionic equations for the complexation and the back titration reaction of *step 7* in your answer sheet.

Complexation: $Ni^{2+}(aq) + Y^{4-}(aq) \rightarrow NiY^{2-}(aq)$ or

$Ni^{2+}(aq) + HY^{3-}(aq) \rightarrow NiHY^{-}(aq)$

Back titration: $Ni^{2+}(aq) + Y^{4-}(aq) \rightarrow NiY^{2-}(aq)$ or

$Ni^{2+}(aq) + HY^{3-}(aq) \rightarrow NiHY^{-}(aq)$

3 points for each correct answer.

9.7. Calculate Ni^{2+} concentration as *mg/L* in the wastewater of the factory. *Note:* You must show all works.

Calculation:

5 pieces of 10-mL samples were collected and the total sample volume is 50-mL. 10-mL of the part was taken from this 50-mL sample. *(2 point)*

EDTA titration; 3.85 mg $BaCO_3$/mL EDTA

$Ba^{2+}(aq) + Y^{4-}(aq) \rightarrow BaY^{2-}(aq)$

$$[EDTA] = \frac{\frac{3.85\ mg\ BaCO_3}{197\ mg\ BaCO_3} \times \frac{1\ mmol\ EDTA}{1\ mmol\ BaCO_3}}{1\ mL\ EDTA} = 0.01954\ M\ EDTA$$ *(8 points)*

$Ni^{+2}(aq) + Y^{-4}(aq) \rightarrow NiY^{-2}(aq)$

$$mmol_{Ni^{+2}} = \left[\left(\frac{0.01954\ mmol\ EDTA}{1\ mL\ EDTA} \times 5.00\ mL\ EDTA\right) - \left(\frac{0.0010\ mmol\ Ni^{2+}}{1\ mL\ Ni^{2+}} \times 95.60\ mL\ Ni^{2+} \times \frac{1\ mmol\ EDTA}{1\ mmol\ Ni^{2+}}\right)\right] \times \frac{1\ mmol\ Ni^{2+}}{1\ mmol\ EDTA} = 0.0021\ mmol\ Ni^{2+}$$ *(12 points)*

$$C_{Ni^{2+}} = \frac{\left(0.0021\ mmol\ Ni^{2+} \times \frac{58.7\ mg\ Ni^{2+}}{1\ mmol\ Ni^{2+}}\right) \times \frac{50\ mL}{10\ mL}}{0.05\ L\ sample} = 12.33\ mg/L$$ *(3 points)*

–3 points for each calculation error.
–3 points for each wrong unit.
–3 points for each wrong conversion factor.

9.8. **Calculate** the minimum pH value for starting the precipitation of Ni^{2+} ions in the solution obtained in *step 5* by passing H_2S gas into the solution until saturation. If you cannot solve question **9.7**, use 20 *mg/L* Ni^{2+} *sample* for this question. *Note:* You must show all works.

Calculation:

$[Ni^{2+}] = \frac{0.0021\ mmol\ Ni^{2+}}{10\ mL\ sample} = 2.1 \times 10^{-4} M$ or $[Ni^{2+}] = \frac{\frac{0.01233\ g\ Ni^{2+}}{58.7\ g/mol}}{1\ L\ sample} = 2.1 \times 10^{-4} M$

(6 points)

$NiS \rightleftarrows Ni^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$

$4.0 \times 10^{-20} = 2.1 \times 10^{-4} \times [S^{2-}]$

$[S^{2-}] = 1.905 \times 10^{-16}\ M$ *(6 points)*

$H_2S + H_2O \rightleftarrows HS^- + H_3O^+ \quad Ka_1 = 9.6 \times 10^{-8} = \frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S]}$ *(1 point)*

$HS^- + H_2O \rightleftarrows S^{2-} + H_3O^+ \quad Ka_2 = 1.3 \times 10^{-14} = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{[HS^-]}$ *(1 point)*

$0.1 = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$ *(1 points)*

$[H_2S] \gg [HS^-] + [S^{-2}]$ and $[H_2S] = 0.1\ M$ *(1 points)*

$Ka_1 \times Ka_2 = 1.25 \times 10^{-21} = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]^2}{[H_2S]}$ *(7 points)*

$1.25 \times 10^{-21} = \frac{1.905 \times 10^{-16}[H_3O^+]^2}{0.1}$ *(4 points)*

$[H_3O^+] = 8.1 \times 10^{-4}\ M$

$pH = 3.09$ *(3 points)*

If Ni^{2+} concentration is taken 20 mg/L, the result is pH = 2.99

–3 points for each calculation error.
–3 points for each wrong unit.
–3 points for each wrong conversion factor.

The End

Teil 3

Anhang

Die deutsche Mannschaft in Istanbul

Die Mannschaft wurde aus folgenden Teilnehmern der 4. Runde in Kiel ausgewählt:

Mercina Albrecht	Max-Steenbeck-Gymnasium	Brandenburg
Johann Sora Blakytny	Landesgymnasium für Hochbegabte	Baden-Würtemberg
Jannick Dörr	Gymnasium Kirn	Rheinland-Pfalz
Damian Groß	Werner-von-Siemens Gymnasium	Sachsen-Anhalt
Lukas Hamm	Anne-Frank-Gymnasium	Baden-Würtemberg
Fynn Kessels	Carl-Zeiss-Gymnasium	Thüringen
Felix Künzer	Kurfürst-Friedrich-Gymnasium	Baden-Würtemberg
Maximilian Mittl	Carl-Orff-Gymnasium Unterschleißheim	Bayern
Carlo Mörmel	Freiherr-vom-Stein Schule	Hessen
Alina Emily Scheuermann	Kurfürst-Friedrich-Gymnasium	Baden-Würtemberg
Linus Schwarz	Landesgymnasium für Hochbegabte	Baden-Würtemberg
Tom Erik Steinkopf	Georg-Kantor-Gymnasium	Sachsen-Ahalt
Yann Theele	Werner-von-Siemens Gymnasium	Sachsen-Anhalt
Timo Vladimirskij	Christian-Dietrich-Grabbe-Gymnasium	Nordrhein-Westfalen
Frederik Laurin Walter	Werner-von-Siemens Gymnasium	Sachsen-Anhalt

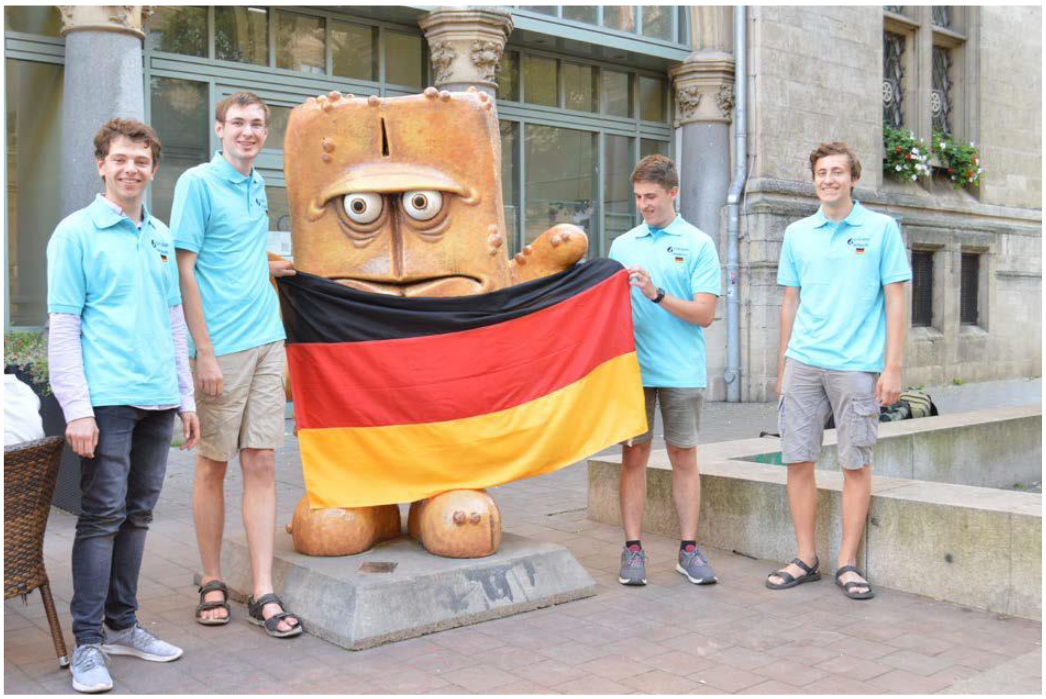
An der **52. Internationalen Chemie-Olympiade 2020 in Istanbul** nahmen 59 Länder mit insgesamt 231 Schülerinnen und Schülern teil.

In einer Punktwertung, bei der nach der Summe der Punkte einer Mannschaft eine Rangfolge aufgestellt wird, liegt die deutsche Mannschaft auf Rang 18.

Maximilian Mittl	(Rang 40) Silbermedaille
Frederik Laurin Walter	(Rang 69) Silbermedaille
Linus Schwarz	(Rang 78) Bronzemedaille
Tom Erik Steinkopf	(Rang 119) Bronzemedaille

Betreuer: Sonja Hanebaum (Head Mentor), Uta Purgahn (Mentor), Maximilian Fellert (Mentor), Felix Strieth-Kalthoff (Mentor), Philipp Gremler (Invigilator), Peter Pörsch (Invigilator).

Die deutsche Mannschaft bei der IChO



Tom Erik Steinkopf, Frederik Laurin Walter, Maximilian Mittl, Linus Schwarz

Die Mannschaft der Bundesrepublik Deutschland in früheren Jahren:

1974	Friedhelm Adam		
	Olaf Börnsen		
	Peter Koscher		
	Alexander Kud		
1975	Karin Heimes	(Anerkennung)	Marburg
	Rainer Nowak		Bonn
	Jens-Uwe Voß		Kiel
	Armin Wagner	(Anerkennung)	Marburg
1976	Eckart Kaufmann	(Anerkennung)	Bad-Pyrmont
	Gerhard Sextl	(Anerkennung)	Traunstein
	Frank Thalacker	(Anerkennung)	Bad Gandersheim
	Hans-Joachim Weißen	(Anerkennung)	Mönchengladbach
1977	Christoph A. Bührer	(Bronze)	Mühlacker
	Hans Jürgen Kölsch	(Bronze)	Mannheim
	Bernd Lamatsch	(Bronze)	Karlsruhe
	Helmut Sitzmann	(Bronze)	Schopp
1978	Christian Griesinger	(Bronze	Leibniz-Schule, Offenbach
	Hans Jürgen Kölsch	(Gold)	Lessing Gymnasium, Mannheim
	Bernd Lamatsch	(Bronze)	Humboldt-Gymnasium, Karlsruhe
	Matthias Niemeyer	(Bronze)	Hochrhein-Gymnasium, Waldshut
1979	Christian Griesinger		Leibniz-Schule, Offenbach
	Siegfried Labeit		Lieselotte Gymnasium, Mannheim
	Bernd Lamatsch	(Bronze)	Humboldt-Gymnasium, Karlsruhe
	Matthias Niemeyer	(Silber)	Hochrhein-Gymnasium, Waldshut
1980	Stefan Käshammer	(Silber)	Ottenhöfen
	Manfred Lehn	(Silber)	Jacob-Grimm-Schule, Bebra
	Thilo Levante	Silber)	Grenzach-Wyhlen
	Rüdiger Kock	(Silber)	Nordholz
1981	Thilo Levante	(Bronze)	Grenzach-Wylen
	Thomas Meyer	(Bronze)	Marie-Curie-Gymnasium, Neuss
	Carsten Spanka	(Bronze)	Hamburg
	Thomas Szyperski	(Silber)	Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath
1982	Matthias Ernst	(Silber, Platz 22)	Theodor-Heuss-Gymnasium, Freiburg
	Manfred Lehn	(Gold, Platz 1)	Jacob-Grimm-Schule, Bebra
	Thomas Meyer	(Silber, Platz 11)	Marie-Curie-Gymnasium, Neuss
	Thomas Szyperski	(Gold, Platz 6)	Freiherr-von-Stein-Gymnasium, Rösrath
1983	Thomas Endres	(Gold, Platz 7)	Kepler-Gymnasium, Ulm
	Matthias Ernst	(Silber, Platz 22)	Theodor-Heuss-Gymn., Freiburg
	Udo Grieser	(Bronze, Platz 27)	Altes Kurfürstliches Gym., Benzheim
	Götz Uhrig	(Gold, Platz 2)	Georg-Büchner-Schule, Darmstadt
1984	Andreas Poredda	(Silber, Platz 14)	Goerdeler-Gymn., Delbrück-Boke
	Roland Püschel	(Silber, Platz 22)	Marie-Curie-Gymnasium, Neuss
	Jürgen Schleucher	(Gold, Platz 1)	Karl-Rehbein-Schule, Hanau
	Patrick Weiß	(Gold, Platz 3)	Illtalgymnasium, Wustweiler

1985	Bernd Eggen	(Gold, Platz 3)	Gymnasium am Hoptbühl, Villingen
	Jürgen Schleucher	(Gold, Platz 10)	Karl-Rehbein-Schule, Hanau
	Thomas Müller	(Bronze, Platz 42)	Gymnasium am Wall, Kirchlinteln
	Alexander Veit	(Silber, Platz 17)	Hohenstaufengym., Rechberghausen
1986	Matthas Brommer	(Gold, Platz 10)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel
	Jens Christophers	(Silber, Platz 12)	Käthe-Kollwitz-Schule, Wilhelmshaven
	Thomas Fuhrmann	(Bronze, Platz 30)	Kaiserin-Friedrich-Schule, BadHomburg
	Alexander Veit	(Silber, Platz 21)	Hohenstaufengym., Rechberghausen
1987	Thomas Fuhrmann	(Bronze, Platz 52)	Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg
	Lars Riedel	(Silber, Platz 35)	Städt. Gymnasium, Borghorst
	Carsten Schmuck	(Silber, Platz 14)	Städt. Gymnasium, Heißen
	Jörg Wöhl	(Gold, Platz 1)	Markgrafengymnasium, Karlsruhe
1988	Jens Decker	(Gold, Platz 6)	Walther-Rathenau-Gymnasium, Röthlein
	Kai Exner	(Silber, Platz 20)	Scheffel-Gymnasium, Baden-Baden
	Jan-Dierk Grundwaldt	(Silber, Platz 18)	Käthe-Kollwitz-Schule, Kiel
	Roland Sander	(Silber, Platz 29)	Karl-Rehbein-Schule, Hanau
1989	Rolf Auhl	(Gold, Platz 7)	Jugendd.-Christopherussch., Braunschw.
	Jens Piontkowski	(Gold, Platz 3)	Albert-Einstein-Gymnasium, Kaarst
	Arno Steinig	(Gold, Platz 10)	Ernst-Moritz-Arndt-Gym., Herzberg
	Alexander Zapf	(Bronze, Platz 40)	Finsterwalder Gymnasium, Rosenheim
1990	Andreas Leineweber	(Gold, Platz 12)	Städt. Gymnasium, Haltern
	Rainer Riedel	(Bronze, Platz 58)	Starkenburg-Gymnasium, Heppenheim
	Frank Sobott	(Silber, Platz 24)	Kaiserin-Friedrich-Schule, Bad Homburg
	Frank Steffen	(Gold, Platz 3)	Leibnizschule, Hannover
1991	Aimo Kannt	(Bronze, Platz 54)	Werner-Heisenberg-Schule, Riesa
	Andreas Meiser	(Bronze, Platz 52)	Realgymnasium, Puttlingen
	Thomas Neff	(Silber, Platz 24)	Altes Kurfürstl. Gymnasium, Gönnheim
	Johannes Zipfel	(Gold, Platz 13)	Fürstenberg-Gymn., Donaueschingen
1992	Arneth Borros	(Silber, Platz 22)	Humboldt-Schule, Bad Homburg
	Till Opatz	(Bronze, Platz 56)	Humboldt-Schule, Oberursel
	Christian Schröppel	(Bronze, Platz 58)	Clavius-Gymnasium, Bamberg
	Bernd Straub	(Silber, Platz 26)	C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1993	Jens Graeber	(Gold, Platz 1)	Lichtenberg-Gymnasium, Cuxhaven
	Richard Ohnsorge	(Bronze, Platz 94)	Werner-Heisenberg-Gym., Gönnheim
	Greta Patzke	(Gold, Platz 13)	Domgymnasium, Verden
	Bernd Straub	(Silber, Platz 36)	C.-F.-Gauß-Gymnasium, Hockenheim
1994	Thomas Fischbacher	(Platz 105)	Chiemgau-Gymnasium, Waging
	Hendrik Heinz	(Silber, Platz 24)	Kepler-Gymnasium, Chemnitz
	Karin Kühnel	(Gold, Platz 15)	Werner-Heisenberg-Gym., Leipzig
	Karsten Roeseler	(Silber, Platz 48)	Kreisgymnasium Bargteheide
1995	Thomas Bark	(Gold, Platz 18)	Hans-Thoma-Gymnasium, Lörrach
	Moritz Bergmann	(Silber, Platz 46)	Gymnasium Christianeum, Hamburg
	Thoralf Krahl	(Silber, Platz 38)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
	Ulf Peters	(Silber, Platz 49)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin

1996	Christoph Germann	(Gold, Platz 17)	Karlsgymnasium, Stuttgart
	Erich Goll	(Bronze, Platz 65)	Albert-Einstein-Gym., Böblingen
	Alexej Michailowskij	(Gold, Platz 21)	Kepler-Gymnasium, Freiburg
	Jörg Wagler	(Silber, Platz 38)	Landkreisgymn. Annaberg-Buchholz
1997	Christoph Jacob	(Bronze, Platz 90)	Georg-Büchner-Gymnasium, Bad Vilbel
	Alexej Michailowskij	(Gold, Platz 4)	Kepler-Gymnasium, Freiburg
	Felix Plamper	(Gold, Platz 11)	Kepler-Gymnasium, Weiden
	Dmitrij Rappoport	(Gold, Platz 18)	Schelztor-Gymnasium, Esslingen
1998	Torsten Brand	(Gold, Platz 16)	Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig
	Lutz Dittrich	(Bronze, Platz 64)	C.-F.-Gauß-Gymnasium, Frankfurt/Oder
	Mark Sevecka	(Gold, Platz 20)	Hans-Leinberger-Gymnasium, Landshut
	Hans Jakob Wörner	(Bronze, Platz 66)	Deutsch.-Franz.-Gymnasium, Freiburg
1999	Katharina Cziupka	(Bronze, Platz 96)	Gymnasium Athenaum, Stade
	Michael Müller	(Silber, Platz 60)	Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig
	Hans Jakob Wörner	(Gold, Platz 10)	Deutsch.-Franz.-Gymasium, Freiburg
	Matthias Zimmer	(Silber, Platz 53)	Gymn. St. Michael, Schwäbisch Hall
2000	Stephan Graf Bernadotte	(Silber, Platz 62)	Heinrich-Suso-Gymnasium, Konstanz
	Alexander Bunge	(Silber, Platz 65)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
	Michael Müller	(Silber, Platz 32)	Wilh.-Ostwald-Gymnasium, Leipzig
	Johannes Rauh	(Silber, Platz 37)	Deutsche Schule Singapur
2001	Alexander Bunge	(Silber, Platz 58)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
	Dominik Ehni	(Bronze, Platz 92)	Friedrich-Schiller-Gymnasium, Marbach
	Ulrich Lüßmann	(Platz 137)	Gymnasium Sulingen, Sulingen
	Robert Totzauer	(Bronze, Platz 71)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
2002	Simon Klüpfel	(Silber, Platz 37)	Gymnasium Ernestinum, Coburg
	Peter Ledochowitsch	(Silber, Platz 73)	Johann-Heinrich-Voss-Schule, Eutin
	Lars Plate	(Silber, Platz 60)	Gymnasium Sulingen, Sulingen
	Alexander Rodenberg	(Gold, Platz 27)	Winfriedschule, Fulda
2003	Henry Bittig	(Gold, Platz 18)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
	Richard Wendler	(Gold, Platz 22)	Erasmus Reinhold Gymnasium, Saalfeld
	Vladislav Kulikov	(Silber, Platz 61)	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Hürth
	Martin Dietterle	(Bronze, Platz 113)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
2004	Michael Hell	(Gold, Platz 13)	Leibniz-Gymnasium, Altdorf
	Martin Brehm	(Gold, Platz 29)	Goetheschule Ilmenau
	Lukas Reck	(Silber, Platz 41)	Karls-Gymnasium, Stuttgart
	Frank Biedermann	(Silber, Platz 62)	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle
2005	Gregor Bruns	(Silber, Platz 46)	Martin-Andersen-Nexö-Gymn., Dresden
	Malte M. Gersch	(Silber, Platz 41)	Hans-Purrmann-Gymnasium, Speyer
	David Pöllmann	(Silber, Platz 50)	Stiftland-Gymnasium, Tirschenreuth
	Martin Thomas	(Silber, Platz 43)	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena
2006	Malte M. Gersch	(Silber, Rang 42)	Hans-Purrmann-Gymnasium, Speyer
	Marcel Haft	(Bronze, Rang 91)	Goetheschule Ilmenau
	Philipp Steininger	(Silber, Rang 61)	Leibniz-Gymnasium, Altdorf
	Martin Thomas	(Gold, Rang 23)	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena

2007	Dimitri Loutchko	(Gold, Rang 6)	Heinrich-Hertz-Gymnasium, Berlin
	Christian Oberender	(Silber, Rang 81)	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle
	Stefan Pusch	(Silber, Rang 60)	Wilhelm-Remy-Gymnasium, Bendorf
	Philipp Steininger	Gold, Rang 16)	Leibniz-Gymnasium, Altdorf
2008	Maximilian Beyer	(Bronze, Rang 87)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
	Markus Mittnenzweig	(Bronze, Rang 88)	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle
	Peter Pinski	(Bronze, Rang 147)	Max-Planck-Gymnasium, Trier
	Stefan Pusch	(Gold, Rang 8)	Wilhelm-Remy-Gymnasium, Bendorf
2009	Florian Berger	(Silber, Rang 39)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen
	Yorck Mohr	(Bronze, Rang 109)	Rabanus-Maurus-Gymasium, Mainz
	Matthias Schmid	(Silber, Rang 60)	Gymnasium Füssen
	Martin Strebl	(Gold, Rang 28)	Gymnasium Dingolfing
2010	Florian Berger	(Silber, Rang 37)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen
	Manuel Eberl	(Silber, Rang 48)	Gymnasium Dingolfing, Dingolfing
	Leonard Hasenclever	(Silber, Rang 67)	Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig
	Lukas Wagner	(Bronze, Rang 129)	Max-Planck-Gymnasium, Trier
2011	Florian Berger	(Gold, Rang 14)	Haus Overbach, Jülich
	Toshiki Ishii	(Silber, Rang 74)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
	Georg Krause	(Silber, Rang 72)	Martin-Andersen-Nexö-Gym, Dresden
	Andreas Ohligschläger	(Bronze, Rang 111)	Freiherr-vom-Stein-Gym., Betzdorf
2012	Florian Berger	(Gold, Rang 1)	Haus Overbach, Jülich
	Toshiki Ishii	(Silber, Rang 40)	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus
	Patrick Pfaff	(Bronze, Rang100)	Rabanus-Maurus-Gymnasium, Mainz
	Frederik Stein	(Silber, Rang 73)	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Erfurt
2013	Maximilian Keitel	(Silber, Rang 44)	Wilhelm-Ostwald-Schule, Leipzig
	Can Kocer	(Silber, Rang 95)	Franziskusgymnasium, Lingen
	Morian Sonnet	(Silber, Rang 46)	Gymnasium Himmelsthür, Hildesheim
	Conrad Szczuka	(Bronze, Rang 136)	Erftgymnasium, Bergheim
2014	Georg Berger	(Bronze, Rang 109)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen
	Maximilian Keitel	(Silber, Rang 29)	Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig
	Anne Omlor	(Bronze, Rang 145)	Gymnasium am Krebsberg, Neunkir.
	Morian Sonnet	(Gold, Rang 19)	Gymnasium Himmelsthür, Hildesheim
2015	Georg Berger	(Gold, Rang 15)	Werner-Heisenberg-Gym., Leverkusen
	Christoph Kirsch	(Bronze, Rang 134)	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle
	Felix Mende	(Hon.Mention, R. 198)	C.-F.-Gauß-Gymn., Frankfurt/O.
	Robert Rauschen	(Bronze, Rang 121)	A.-v.-Droste-Hülshoff-Schule, Münster
2016	Simon Lichtinger	(Silber, Rang 81)	Gymnasium Dingolfing
	Johnny A. Jimenez Siegert	(Bronze, Rang 107)	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle
	Leo Gitin	(Bronze, Rang 133)	Wilhelm-Ostwald-Schule, Leipzig
	Paul Rathke	(Bronze, Rang 137)	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Erfurt
2017	Alexei Torgashov	(Bronze, Rang 127)	Humboldtschule, Bad Homburg
	Xincheng Miao	(Bronze, Rang 129)	E.T.A. Hoffmann Gymnasium, Bamberg
	Franz Seckel	(Bronze, Rang 166)	Ulf-Merbold-Gymnasium, Greiz
	Johannes Günzl	(Bronze, Rang 175)	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Erfurt

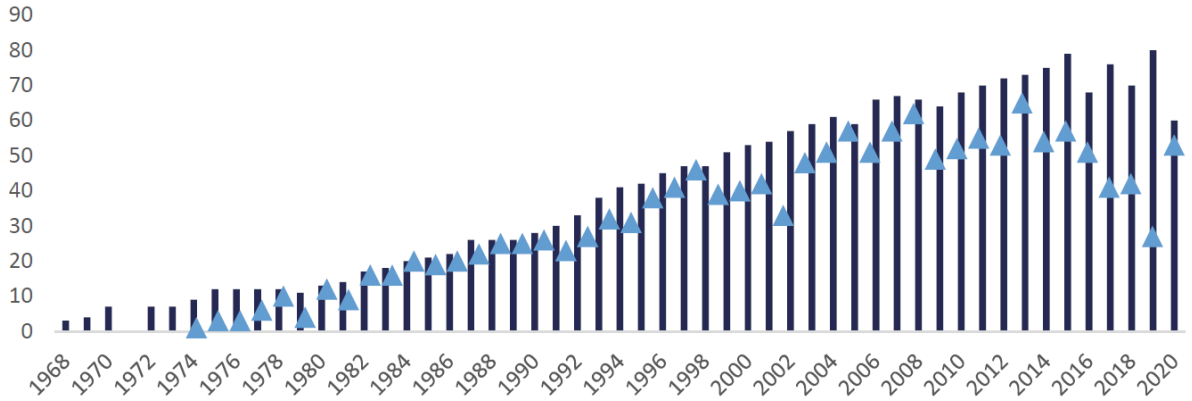
2018	Sebastian Witte	(Bronze, Rang 101)	Bismarck-Gymnasium, Genthin
	Thomas Froitzheim	(Bronze, Rang 164)	Otto-Hahn-Gymn., Bergisch Gladbach
	Roman Behrends	(Bronze, Rang 186)	Werner-von-Siemens-Gymn.,Magdeburg
	Lukas Lettmann	(Rang 234)	Städt. Gymn. Nepomucenum, Coesfeld
2019	Sebastian Witte	(Silber, Rang 57)	Bismarck-Gymnasium, Genthin
	Arina Schober	(Silber, Rang 75)	Gymnasium Donauwörth, Donauwörth
	Julius Domack	(Bronze, Rang 150)	Gymnasium Nieder-Olm, Nieder-Olm
	Paul Beurich	(Bronze, Rang 162)	Werner-Heisenberg-Gymnasium, Riesa
2020	Maximilian Mittl	(Silber, Rang 40)	Carl-Orff-Gymnasium, Unterschleißheim
	Frederik Laurin Walter	(Silber, Rang 69)	Werner-von-Siemens Gymn., Magdeburg
	Linus Schwarz	(Bronze, Rang 78)	Landesgymnasium für Hochbegabte, Schwäbisch-Gmünd
	Tom Erik Steinkopf	(Bronze, Rang 119)	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle

Zur Geschichte der Internationalen Chemie-Olympiaden (IChO)

Die Idee der Chemie-Olympiaden entstand 1968 bei der tschechoslowakischen nationalen Olympiade, bei der Beobachter aus Polen und Ungarn anwesend waren. Diese drei Länder nahmen an der ersten IChO 1968 in Prag teil.

Anzahl der teilnehmenden Mannschaften an der IChO

Platzierungen der deutschen Mannschaften



Die Teilnehmerländer aller bisherigen Olympiaden sind der folgenden Tabelle zu entnehmen, eine inoffizielle Rangfolge ab Seite 422.

Teilnehmer der Internationalen ChemieOlympiade

•= Ausrichter + = Teilnehmer o = Beobachter

	1968	1969	1970	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
Albania																															
Argentina																											+	+	+	+	+
Armenia																															
Australia																			o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+
Austria							+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Azerbaijan																													o	o	
Bangladesh																															
Belarus																												+	+	+	+
Belgium							+	+	+			+				+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Brazil																													o	o	+
Bulgaria		+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Canada																o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+
China																			+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+
Chinese Taipei																								+	+	+	+	+	+	+	+
Costa Rica																															
Croatia																														o	o
Cuba																	+	o	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+		+
Cyprus																					o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Czech Rep.																									+	+	+	+	+	+	+
Czechoslovakia	•	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+							
Denmark														+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
GDR		o	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	•	+									
Ecuador																															
Egypt																															
El Salvador																															
Estonia																										+	+	+	+	+	+
Finland									o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
France												o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+
fYROM (Macedonia)																															
Georgia																															
Germany						o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Greece																+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Hungary	+	+	•	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Iceland																															
India																													o	o	+
Indonesia																												o	+	+	+
Iran																									+	+	+	+	+	+	+
	1968	1969	1970	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999

Teilnehmer der Internationalen ChemieOlympiade

•= Ausrichter + = Teilnehmer o = Beobachter

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Albania																					o
Argentina	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Armenia					o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+
Australia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Austria	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+
Azerbaijan	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+
Bangladesh																				o	
Belarus	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Belgium	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+
Brazil	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Bulgaria	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Canada	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+
China	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Chinese Taipei	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Costa Rica									o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Croatia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Cuba		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			+	+		+		+	
Cyprus	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Czech Rep.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+
Czechoslovakia																					
Denmark	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
GDR																					
Ecuador																					o
Egypt	o	o	+	+	+	+	+					+	+			o					
El Salvador												o	o	+	+	+	+	+	+	+	+
Estonia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Finland	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
France	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+
fYROM (Macedonia)												o	o	+	+	+	+	+	+	+	+
Georgia													o	o	+	+	•	+	+	+	+
Germany	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ghana																			o		
Greece	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Hungary	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Iceland	o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
India	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Indonesia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Iran	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020

Teilnehmer der Internationalen ChemieOlympiade

•= Ausrichter + = Teilnehmer o = Beobachter

	1968	1969	1970	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
Ireland																												o	o	+	+
Israel																															
Italy												+	+	+	+	+	o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Japan																															
Yugoslavia						+	+	+	+					+	+	+	+	+	+												
Kazakhstan																												o	o	+	+
Kenya																													o		
Korea																								+	+	+	+	+	+	+	+
Kuwait															o	o		+	+	+	+	+			+	+	+	+	+		+
Kyrgyzstan																												o	o	+	
Liechtenstein																															
Latvia																							+	+	+	+	+	+	+	+	+
Lithuania																							+	+	+	+	+	+	+	+	+
Luxembourg																															
Malaysia																															
Mali																															
Mexico																								+	+	+	+	+	+	+	+
Moldova																															
Mongolia																															
Montenegro																															
Nepal																															
Netherlands												+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
New Zealand																								+	+	+	+	+	+	+	+
Nigeria																															
Norway													o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+
Oman																															
Pakistan																															
Paraguay																															
Peru																															
Philippines																														o	
Poland	+	•	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+
Portugal																															
Qatar																															
Romania			+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
GUS/Russ.Fed																								+	+	+	+	•	+	+	+
Saudi Arabia																															
Serbia																															
Singapore																			O	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Slovakia																									+	+	+	+	+	+	+
	1968	1969	1970	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999

Teilnehmer der Internationalen ChemieOlympiade

•= Ausrichter + = Teilnehmer o = Beobachter

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Ireland	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+
Israel					o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Italy	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Japan			o	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Yugoslavia			o																		
Kazakhstan	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Kenya		o																			
Korea	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Kuwait	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+							
Kyrgyzstan	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Latvia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Liechtenstein										o	o	o	o	o	+	o					
Lithuania	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Luxembourg																		o	o	+	
Malaysia					o	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Mali																			o		o
Mexico	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Moldova					o		o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Mongolia		o			o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Montenegro													o	o	+	+		+	+	+	+
Nepal																					o
Netherlands	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
New Zealand	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Nigeria								o			o	o	+	+	+	+	+		+	+	+
Norway	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Oman														o	o	+				o	o
Pakistan					o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Paraguay																					o
Peru			o	o	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Philippines																o	o	+	+	+	+
Poland	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Portugal		o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+
Qatar																	o		o		
Romania	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
GUS/Russ.Fed	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+
Saudi Arabia					o	o	+	+		o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Serbia											o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Singapore	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Slovakia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020

Teilnehmer der Internationalen ChemieOlympiade

•= Ausrichter + = Teilnehmer o = Beobachter

	1968	1969	1970	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
Slovenia																							+	+	+	+	+	+	+	+	+
South Africa																															
Spain										o																		+	+	+	+
Sweden						+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Switzerland																		o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Syria																															
Tajikistan																															
Thailand																					o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Trinidad and Tobago																															
Turkey									o	+															o	+	+	+	+	+	+
Turkmenistan																															o
USSR			+	•	+	+	+	+	+	+	•		+	+	+	+	+	+	+	+	+		+								
Ukrainia																										+	+	+	+	+	+
United Arab Emirates																															
United Kingdom												o		o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
United States of America													o		o	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+
Uruguay																													o	o	+
Uzbekistan																															
Venezuela														o		o									+	+	+	+	+	+	+
Vietnam																												+	+	+	+
	1968	1969	1970	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999

Teilnehmer der Internationalen ChemieOlympiade

•= Ausrichter + = Teilnehmer o = Beobachter

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Slovenia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+
South Africa															o	o	+	+	+	+	
Spain	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Sri Lanka																			o	o	+
Sweden	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Switzerland	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Syria									o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Tajikistan			o	o	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Thailand	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+
Trinidad and Tobago																				o	o
Turkey	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+		+	+	+	•
Turkmenistan	o	o	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
USSR																					
Ukrainia	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
United Arab Emirates																		o	o	+	
United Kingdom	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
United States of America	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+
Uruguay	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Uzbekistan												o	o	+	+	+	+	+	+	+	+
Venezuela	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+		+	+	+	+
Vietnam	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020

Inoffizielle Mannschaftswertung ab 1974

(nach der Summe der erworbenen Punkte einer Mannschaft bis max. Rang 50 aufgestellt)

	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
IChO in	**RO**	**H**	**DDR**	**CS**	**PL**	**SU**	**A**	**BG**	**S**	**RO**	**D**	**CS**	**NL**	**H**	**FIN**
1	SU	SU	DDR	CS	SU	PL	PL	H	CS	RO	D	SU	NL	SU	RC
.	RO	H	SU	SU	PL	SU	D	CS	D	SU	CS	CS	PL	RC	D
.	CS	PL	H	H	D	RO	DDR	PL	PL	D	SU	D	D	RO	USA
.	H	BG	PL	PL	DDR	CS	H	BG	NL	CS	H	A	SU	CS	PL
5	PL	RO	A	S	CS	A	A	A	A	H	A	NL	A	D	GB
.	DDR	DDR	RO	A	H	S	RO	D	SU	A	GB	H	USA	F	DDR
.	BG	S	BG	D	A	H	BG	DDR	H	F	PL	DDR	H	GB	N
.	YU	CS	CS	DDR	RO	D	CS	RO	BG	DDR	USA	PL	BG	PL	RO
.	S	A	S	RO	S	BG	S	SU	DDR	PL	RO	USA	F	H	H
10	D*	D	D	BG	BG	FIN	FIN	NL	S	NL	DK	F	RO	DDR	SU
.		YU	YU	YU	TR	DDR	NL	FIN	F	BG	S	GB	CS	NL	I
.		B	B	B	FIN		I	S	FIN	GB	NL	RO	GB	USA	NL
.							B	F	N	N	FIN	BG	S	BG	BG
.								I	RO	DK	F	N	DDR	A	CS
15									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

* hors concourse

- (Liste der Abkürzungen auf letzter Seite)

	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
IChO in	**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	USA	ROK	RUS
.	RC	D	H	PL	USA	USA	RO	RUS	TR	ROK	RC	USA
.	BG	USA	PL	USA	I	A	A	A	TPE	RC	IR	H
5	SU	CS	NL	A	GUS	SGP	D	D	IR	H	RO	TPE
.	H	RO	USA	GUS	H	ROK	GB	USA	RUS	RA	H	A
.	PL	F	I	D	D	TPE	SK	UA	ROK	RUS	TPE	SK
.	RO	A	D	RO	CDN	CZ	TPE	CZ	RC	AUS	UA	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
.					YV	CY	CY	BG	MEX	CY	FIN	SLO
.					CY	GR	B	S	CH	LV	B	EST
.					KWT	TR	GR	LT	CY	DK	S	S
.						YV	FIN	E	E	NZ	CY	YV
40						C	YV	B	FIN	GR	EST	CY
.						KWT	KWT	GR	BG	KZ	LV	HR
.							C	FIN	YV	E	SLO	I
.								YV	GR	IRL	YV	RI
.								C	B	B	BR	N
45								KWT	RI	KS	E	AZ
.									KWT	YV	N	IRL
.									C	RI	RI	E
.											GR	LV
.											ROU	GR
50											C	BR

- (Liste der Abkürzungen auf letzter Seite)

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
IChO in	**IND**	**NL**	**GR**	**D**	**TPE**	**ROK**	**RUS**	**H**	**GB**	**J**	**TR**	**USA**
1	RC	RC	RC	RC	ROK	RC	RC	RC	TPE	RC	RC	TPE
.	ROK	T	IR	ROK	VN	TPE	RUS	RUS	RC	T	ROK	ROK
.	USA	TPE	ROK	RUS	IR	ROK	TPE	UA	ROK	ROK	RUS	RUS
.	RUS	ROK	T	UA	RUS	RUS	PL	ROK	RUS	J	RI	IND
5	IR	A	BY	D	AZ	VN	ROK	T	SGP	TPE	USA	RC
.	TR	UA	RUS	PL	TPE	T	D	BY	J	H	T	SGP
.	IND	USA	IND	TPE	T	J	T	VN	USA	CZ	SGP	J
.	AUS	PL	SGP	H	RA	Pl	IND	TPE	H	SGP	CDN	D
.	TPE	IND	D	TR	D	IND	H	H	IR	USA	H	H
10	T	D	TPE	VN	IND	D	SK	SGP	GB	IR	IR	UA
.	SGP	IR	UA	IND	A	SK	LT	KZ	RO	RUS	TR	RI
.	PL	H	PL	IR	CZ	DK	USA	A	T	TR	IND	USA
.	RO	RUS	CDN	RO	UA	SGP	VN	PL	D	LT	CZ	BY
.	F	CDN	CZ	LT	PL	BR	GB	IR	IND	D	F	VN
15	SK	TR	RO	CZ	AUS	CDN	BY	IND	PL	PL	J	RO
.	H	AUS	KZ	USA	TR	AZ	EST	RO	AUS	GB	TPE	LIT
.	VN	GB	VN	SGP	H	UA	UA	AUS	A	IND	D	CZ
.	CZ	SGP	EST	CDN	SK	USA	RI	D	BY	RI	SK	KZ
.	RA	E	GB	AZ	USA	H	IR	SK	VN	RO	KZ	RA
20	BY	SK	AUS	AUS	GB	CZ	RO	TR	F	A	AUS	PL
.	C	BY	H	KZ	RO	AUS	AUS	LT	RI	VN	VN	SK
.	D	VN	SK	GB	BY	IRL	A	EST	TR	SK	RO	IR
.	GB	FIN	USA	J	SGP	F	KZ	I	LT	CDN	GB	A
.	UA	F	YV	A	J	IR	SGP	GB	UA	EST	BY	GB
25	A	LT	IND	BY	RI	A	NZ	CDN	EST	AUS	PL	AUS
.	MEX	CZ	F	SK	LV	TR	CZ	NZ	CZ	UA	A	IL
.	DK	KZ	A	T	BG	RI	F	BR	SK	F	LT	HR
.	CDN	LV	I	RA	HR	GB	TR	USA	CDN	RA	EST	BR
.	EST	NL	TR	EST	MEX	RO	J	LV	I	NZ	RA	CDN
30	RI	RO	AZ	F	KZ	NL	ARM	RI	RA	BY	UA	NZ
.	HR	RA	MEX	NZ	LT	HR	SLO	F	NZ	KZ	FIN	TR
.	I	EST	LT	SLO	F	LT	RA	CZ	TM	BR	SLO	EST
.	N	HR	NL	HR	EST	KZ	BR	J	MEX	IL	I	LV
.	BG	BG	FIN	LV	CDN	SLO	CDN	DK	KZ	HR	BR	F
35	CY	NZ	HR	NL	I	EST	I	RA	IL	SLO	HR	ARM
.	KZ	I	J	I	DK	RA	MAL	MEX	BR	FIN	NZ	I
.	B	DK	DK	CH	SLO	BR	IL	SLO	HR	DK	TM	NL
.	LT	SLO	RA	FIN	FIN	TJ	IRL	IL	AZ	NL	LV	TM
.	NZ	N	GR	RI	NL	LV	NL	AZ	DK	E	S	DK
40	CH	YV	LT	S	IRL	MAL	CH	HR	S	I	NL	TJ
.	E	MEX	E	BG	GR	S	S	TM	LV	LV	PE	YVA
.	FIN	BR	TM	KS	NZ	IRL	LV	BG	IRL	BG	PK	BG
.	SLO	S	BR	E	KS	IL	DK	MGL	FIN	CR	TJ	SLO
.	NL	RI	BG	GR	S	FIN	MD	IRL	N	CH	E	CH
45	LV	TM	CH	BR	B	IS	E	MAL	E	IRL	MEX	FIN
.	BR	B	NZ	TM	BR	I	BG	E	NL	MEX	CH	MEX
.	S	IRL	IS	CY	CH	CY	TM	S	MGL	MGL	MGL	MGL
.	YV	CH	IRL	YVA	P	N	HR	NL	PE	MAL	IL	T
.	IRL	C	CY	IRL	IS	TM	PK	CH	PK	N	CY	PK
50	GR	CY	KS	IS	N	CH	N	ROU	SLO	S	BG	AZ

- (Liste der Abkürzungen auf letzter Seite)

IChO in	2013 **RUS**	2014 **VN**	2015 **AZ**	2016 **GE**	2017 **T**	2018 **SK/CZ**	2019 **F**	2020 **TR**	2021 **J**	2022 **RC**	2023 **CH**	2024 **KSA**
1	RC	SGP	RC	RC	TPE	RC	ROK	RC				
.	ROK	UA	ROK	RUS	RC	USA	RUS	USA				
.	TPE	RUS	TPE	TPE	USA	ROK	RC	VN				
.	USA	VN	SGP	RO	IR	SGP	USA	SGP				
5	H	TPE	RO	ROK	VN	RUS	SGP	TPE				
.	SGP	RC	RUS	IR	RUS	CZ	J	ROK				
.	RUS	USA	J	IND	ROK	GB	VN	TR				
.	PL	TR	IND	T	SGP	IND	T	RUS				
.	UA	RO	USA	SGP	J	TPE	RO	GB				
10	IND	T	PL	J	T	VN	IND	IR				
.	VN	IR	TR	PL	IND	UA	SLO	CZ				
.	T	PL	UA	H	RO	RO	TPE	J				
.	BY	ROK	T	USA	RI	T	CZ	IL				
.	J	RI	KZ	BY	H	PL	GB	T				
15	KZ	J	IR	VN	GB	IR	UA	SRB				
.	IR	BY	CS	KZ	PL	BR	WAN	PL				
.	SK	GB	VN	BR	BY	H	IR	BR				
.	CZ	D	BY	UA	CZ	AUS	I	D				
.	RI	LT	SK	CZ	BR	J	LV	RI				
20	D	IND	GB	SK	UA	RI	RA	A				
.	RO	SK	SRB	LT	LT	F	PL	AUS				
.	A	CZ	A	RI	KSA	TR	H	UZ				
.	LIT	H	LT	AZ	I	A	AUS	BG				
.	AUS	AUS	H	SRB	TR	BG	BR	SK				
25	GB	UZ	EST	KSA	A	LV	BY	H				
.	TR	CDN	CDN	AUS	NZ	HR	UZ	PH				
.	NZ	SRB	RI	D	AUS	SK	CR	KZ				
.	HR	RA	D	I	BG	KSA	D	LV				
.	F	MEX	LV	UZ	KZ	I	BG	KSA				
30	DK	A	I	EST	SRB	BY	IL	KS				
.	MD	NZ	RA	GB	SLO	RA	DK	SRI				
.	CDN	EST	AUS	BG	HR	AZ	EST	CDN				
.	LV	KZ	BR	SLO	F	SLO	RI	ESA				
.	SLO	MAL	BG	HR	D	KZ	F	EST				
35	RA	KSA	MRL	NZ	EST	EST	C	AZ				
.	SRB	HR	PE	LV	RA	GE	TR	SYR				
.	BR	DK	DK	TM		PE	YV	LT				
.	EST	BR	KSA	SYR		CDN	HR	GR				
.	UZ	NL	CH	MEX		MEX	A	SLO				
40	AZ	PK	MD	TJ		NL	KZ	MEX				
.	I	F	F	IL		LT	LT	ARM				
.	E	I	NZ	RA		MAL	KSA	F				
.	IL	BG	IL	MD		D	SRB	NMK				
.	CY	E	UZ	F		MD	CDN	TJ				
45	N	SLO	SLO	GE		SRB	NZ	CH				
.	ARM	TM	PK	PE		DK	TM	B				
.	PK	LV	FIN	MAL		MGL	PHIL	IRL				
.	CH	CH	AZ	FIN		NZ	SLO	PK				
.	BG	PE	KS	MGL		GR	E	NL				
50	TJ	N	NL	NL		IL	AZ	FIN				

- (Liste der Abkürzungen auf letzter Seite)
- für 2017 konnten aufgrund fehlender Daten nur Nationen mit vier Auszeichnungen (Medaille/Ehrenurkunde) berücksichtigt werden

Liste der Abkürzungen

A	Austria
ARM	Armenia
AUS	Australia
AZ	Azerbaijan
B	Belgium
BG	Bulgaria
BR	Brazil
BY	Belarus
C	Cuba
CDN	Canada
CH	Switzerland
CR	Costa Rica
CS	Czechoslovakia
CY	Cyprus Republic
CZ	Czech Republic
D	Germany
DK	Denmark
E	Spain
EAK	Kenya
ESA	El Salvador
EST	Estonia
ET	Egypt
F	France
FIN	Finland
GB	United Kingdom
GDR	German Democratic Republic
GE	Georgia
GR	Greece
GUS	Commonwealth of Independent States
H	Hungary
HR	Croatia
I	Italy
IL	Israel
IND	India
IR	Iran
IRL	Ireland
IS	Iceland
J	Japan
KS	Kyrgyzstan
KSA	Saudi Arabia
KWT	Kuwait
KZ	Kazakhstan
LV	Latvia
LT	Lithuania
MAL	Malaysia
MD	Moldova
MEX	Mexico
MGL	Mongolia
N	Norway
NL	Netherlands
NMK	North Macedonia
NZ	New Zealand
P	Portugal
PE	Peru
PH	Phillippines
PK	Pakistan
PL	Poland
RA	Argentina
RI	Indonesia
RC	China
RO	Romania
ROK	South Korea
ROU	Uruguay
RUS	Russian Federation
S	Sweden
SGP	Singapore
SK	Slovakia
SLO	Slovenia
SRB	Serbia
SU	Soviet Union
SYR	Syria
T	Thailand
TJ	Tadzhikistan
TM	Turkmenistan
TPE	Chinese Taipei
TR	Turkey
UA	Ukrainia
USA	United States of America
UZ	Uzbekistan
VN	Vietnam
WAN	Nigeria
YU	Yugoslavia
YV	Venezuela