IChO
Internationale ChemieOlympiade

IPN
Leibniz-Institut für die Pädagogik der Naturwissenschaften und Mathematik

IChO

53. Internationale ChemieOlympiade

Osaka 2021

Aufgaben und Lösungen des Auswahlverfahrens und der ChemieOlympiade

Band 27

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 2021 in Osaka 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 Osaka und einen kurzen Abriss früherer Ergebnisse.

Frank Witte

Weitere Informationen über die ChemieOlympiade erhalten Sie über die folgende Kontaktadresse:

IPN – Leibniz-Institut
für die Pädagogik der Naturwissenschaften
und Mathematik

Olshausenstraße 62
D-24118 Kiel
Tel: 0431-880-3168
Fax: 0431-880-5468
E-Mail: icho@leibniz-ipn.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
Lösungen Erste Runde ..... Seite 12
Zweite Runde ..... Seite 20
Lösungen Zweite Runde ..... Seite 41
Dritte Runde, Klausur 1 ..... Seite 64
Lösungen Dritte Runde, Klausur 1 ..... Seite 102
Dritte Runde, Klausur 2 ..... Seite 138
Lösungen Dritte Runde, Klausur 2 ..... Seite 170
Vierte Runde ..... Seite 202
Lösungen Vierte Runde ..... Seite 257

Teil 2: Die ChemieOlympiade

Theoretische Klausur (Deutsch) ..... Seite 312
Theoretische Klausur (Englisch) ..... Seite 398
Theoretische Klausur mit Lösungen (Englisch) ..... Seite 444

Teil 3: Anhang

Die deutsche Mannschaft in Osaka ..... Seite 521
Zur Geschichte der IChO ..... Seite 523

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

Konfigurationsentropie: $S = k_B \ln W$; W = Anzahl der Mikrozustände

Geschwindigkeitsgesetze:

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

Faradaysche Gesetze: Ladung Q: $Q = z \cdot F \cdot n$ $Q = t \cdot I$

Henry-Gesetz: $K_H = \frac{c}{p}$

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

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

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

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

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

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

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

$p° = 1{,}000 \cdot 10^5$ 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:

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

undissoziierte schwache Säure HA in Wasser:

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

wässriger basischer Puffer:

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

Nernst-Gleichung:

$$E = E° + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{c_{Ox}}{c_{Red}}\right)$$

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

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 (= $1\frac{mol}{L}$) 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

IChO Internationale ChemieOlympiade

IPN Leibniz-Institut für die Pädagogik der Naturwissenschaften und Mathematik

Teil 1

Die Aufgaben und Lösungen der vier Auswahlrunden

Erste Runde

Aufgabe 1-01 Der Kampf gegen Eis und Dampf 33 Punkte

Anders als die meisten Tiere müssen Pflanzen ihr ganzes Leben an einem Ort verbringen. Sie sind daher sehr wechselhaften Bedingungen ausgesetzt und haben Anpassungsmöglichkeiten entwickelt, z. B. um sowohl heiße Sommer als auch kalte Winter gut zu überstehen.

Es stellt sich die Frage, warum überhaupt die Temperatur einen so großen Einfluss auf die Gesundheit der Pflanzen hat. Dazu wird in der Biochemie häufig die RGT-Regel angewendet.

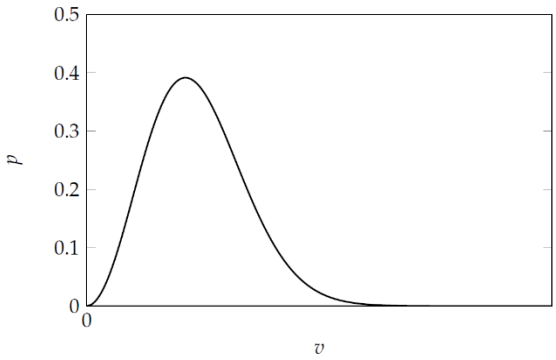
a) *Erläutern Sie die RGT-Regel.*

b) *Erklären Sie, weshalb die RGT-Regel in biologischen Systemen nur bis zu einem oberen Temperaturlimit angewendet werden kann.*

Die RGT-Regel wurde als Grundlage zur Entwicklung der Arrhenius-Gleichung verwendet. In der Arrhenius-Gleichung ist die Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, Aktivierungsenergie und Temperatur angegeben.

c) *Berechnen Sie die Aktivierungsenergie der CO2-Fixierung in Pflanzen durch das Enzym RuBisCO, wenn sich die Geschwindigkeit bei Temperaturerhöhung von 20,2 °C auf 28,0 °C verdoppelt.*

Neben der Aktivität der Enzyme beeinflusst die Temperatur den Wasserhaushalt der Pflanzen. Bei einer gegebenen Temperatur ist die innere Energie eines Systems auf die einzelnen Moleküle nicht gleichverteilt. Der nebenstehende Graph skizziert die Wahrscheinlichkeitsdichte *p* für die Geschwindigkeit *v* von Wassermolekülen in flüssigem H_2O bei einer Temperatur T_1.



d) *Skizzieren Sie in **einem** Graphen die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen für Wassermoleküle bei einer Temperatur T_1 und bei einer höheren Temperatur T_2.*

In einem abgeschlossenen Gefäß, das ein wenig Wasser enthält, stellt sich nach einiger Zeit ein Gleichgewicht zwischen flüssigem Wasser und Wasserdampf ein.

e) *Geben Sie die Definition eines abgeschlossenen Systems an.*

f) *Erklären Sie anhand des obigen Graphen, weshalb Wasser auch bei Raumtemperatur verdunsten kann, und weshalb sich die verbleibende Flüssigkeit dabei abkühlt.*

Für die Verdampfung von Wasser ist bei 25 °C eine Wärmezufuhr von 43,99 kJ mol^{-1} nötig. Die spezifische Wärmekapazität von Wasser beträgt 4,18 kJ kg^{-1} K^{-1}.

g) *Berechnen Sie näherungsweise die Temperatur in einem Gefäß mit 250 mL Wasser, aus dem bei 25,0 °C als Ausgangstemperatur 2,8 mL Wasser verdunstet sind (ρ = 0,997 g mL^{-1} bei 25 °C). Vernachlässigen Sie hier und in der folgenden Teilaufgabe jeglichen Wärmeaustausch mit der Umgebung.*

h) *Berechnen Sie das Wasservolumen, das von i) einem Eichenblatt (20 cm^2) und ii) einem ganzen Laubbaum (Kronendurchmesser 10 m) bei 25,0 °C in einer Stunde transpiriert werden muss, um die Temperatur bei einer eingestrahlten Wärmeleistung der Sonne von 350 W m^{-2} konstant zu halten.*

Nicht nur zugeführte Wärme kann die Pflanzen vor Herausforderungen stellen. Auch Temperaturen unter dem Gefrierpunkt sorgen bei manchem Gärtner für Kopfzerbrechen.

i) Zeichnen Sie einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur von natürlichem Eis und begründen Sie, wie Pflanzen durch Gefrieren von Wasser in den Zellen geschädigt werden.

Zum Glück haben die Pflanzen im Laufe der Zeit Strategien entwickelt, um zu verhindern, dass es bei niedrigen Temperaturen im Winter zu Frostschäden in Zellen und Geweben kommt.

j) Erklären Sie, warum es Pflanzen hilft, im Winter Frost zu überstehen, wenn sie in ihren Zellen aus gespeicherter Stärke Glucose freisetzen.

Eine Veränderung der Lipidzusammensetzung in der Zellmembran trägt dazu bei, dass die Membran auch bei geringeren Temperaturen nicht starr wird.

k) Ordnen Sie die folgenden Fettsäuren absteigend nach ihrem Schmelzpunkt und begründen Sie Ihre Zuordnung: Elaidinsäure, Linolensäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure.

Wenn die natürlichen Schutzmaßnahmen gegen Frost nicht ausreichen oder bei Pflanzen, die sich z. B. während der Blüte normalerweise nicht gegen Frost schützen müssen, ist es möglich, einen Frostschutz über künstliche Beregnung zu erreichen. Z. B. Obstbäume oder Reben werden bei späten Nachtfrösten so vor dem Erfrieren der empfindlichen Blüten und Triebe geschützt.

l) Erklären Sie, weshalb Knospen und Blüten dadurch länger vor Temperaturen unterhalb des Gefrierpunkts geschützt sind.

m) Erläutern Sie, welchen Einfluss Wind und relative Luftfeuchtigkeit auf die Anwendung dieser Methode haben.

Aufgabe 1-02 **Rot, rund, gesund.** **35 Punkte**

Maite, Tim und Ulf möchten einen Gemüsegarten anlegen. Als erstes möchten sie Tomaten anpflanzen. Daher recherchieren sie im Internet, welche Eigenschaften Pflanzenerde aufweisen muss, um die Tomaten besonders gut wachsen zu lassen. Dabei stoßen sie auf sogenannte Ton-Humus-Komplexe. Durch diese kann verhindert werden, dass wertvolle Mineralstoffe bzw. (Kat-)Ionen in tiefere Erdschichten gespült werden. Dennoch können die Mineralstoffe durch die Pflanzen gut aufgenommen werden.

a) *Erläutern Sie, woraus „Ton-Humus-Komplexe" aufgebaut sind. Fertigen Sie eine Skizze an und beschreiben Sie kurz deren Aufbau und Funktion.*

b) *Erläutern Sie, warum eine Pflanze unter folgenden Bedingungen an Kaliummangel leiden kann: bei*

1.) besonders sandigen, leichten Böden und

2.) sehr schweren, tonhaltigen Böden, selbst wenn in diesen die Kaliumkonzentration hoch ist.

Nachdem die drei eine geeignete Pflanzenerde mit Ton-Humus-Komplexen ausgewählt haben, beschäftigen sie sich damit, wie sie eine ausreichende Mineralienzufuhr durch die Zugabe von Dünger gewährleisten können. Besonders wichtig sind dabei stickstoff- und phosphorhaltige Mineralien.

Tomaten können Stickstoff in Form von Ammonium- und Nitrationen aufnehmen. Im Boden wird gelöstes Ammonium von Bakterien der Gattung Nitrosomas zuerst aerob zu Nitrit, und dann aerob von Bakterien der Gattung Nitrobacter weiter zu Nitrat oxidiert. Tomaten benötigen in erster Linie Nitrat.

c) *Stellen Sie für die Reaktion von Ammonium zu Nitrit und von Nitrit zu Nitrat jeweils die Oxidations- und Reduktionsteilgleichungen, sowie eine Gesamtgleichung auf. Formulieren Sie außerdem eine Gesamtgleichung für die Reaktion von Ammonium zu Nitrat.*

Phosphor wird von Tomaten hauptsächlich in Form der wasserlöslichen Ionen $H_2PO_4^-$ und HPO_4^{2-} aufgenommen. Diese werden als direkt pflanzenverfügbar bezeichnet. ($pK_s\,(H_3PO_4) = 2{,}16$, $pK_s\,(H_2PO_4^-) = 7{,}21$ und $pK_s\,(HPO_4^{2-}) = 12{,}32$)

d) *Phosphorspezies werden in den Zellen benötigt. Geben Sie drei der wichtigsten Verwendungen an.*

e) *Berechnen Sie, wie sich das Verhältnis der HPO_4^{2-} und $H_2PO_4^-$ Ionen ändert und um wieviel Prozent sich die Absolutwerte der Konzentrationen beider Ionen ändern, wenn sich der pH-Wert des Bodens durch äußere Einflüsse von 7,21 auf 7,5 ändert.*

Nachdem sich Maite, Tim und Ulf eingehend mit einer geeigneten Bodenbeschaffenheit auseinandergesetzt haben, überlegen sie, welche äußeren Einflüsse den Tomatenfrüchten schaden könnten. Maite gibt zu bedenken, dass reife Tomaten eine sehr dünne Haut haben, über die ein Stoffaustausch mit der Umgebung stattfindet.

f) *Begründen Sie, warum man reife Tomaten vor der Ernte bei Regengefahr abdecken sollte.*

In der Schule sollen Maite, Tim und Ulf ein Referat über den sauren Regen halten. Bei der Recherche für dieses Referat stoßen sie auf folgende Erklärung: "Bei der Verbrennung fossiler Rohstoffe entstehen Gase wie Stickoxide oder Schwefeloxide, die, falls sie in die Atmosphäre freigesetzt werden, in Form von saurem Regen auf den Boden einwirken und den pH-Wert des

Bodens senken können. Die Schädlichkeit sauren Regens auf Pflanzen beruht insbesondere auf der Freisetzung von Aluminium- und Schwermetallionen im Boden."

g) *Erläutern Sie die Methode, mit der in den 80er Jahren im Wald gegen das Waldsterben vorgegangen wurde. Stellen Sie die Reaktionsgleichung der zu Grunde liegenden Reaktion auf.*

h) *Der pH-Wert eines Regenwassers ist 4,5. Gehen Sie davon aus, das Schwefeldioxid das einzige im Regen gelöste Gas ist, das den pH beeinflusst. Berechnen Sie den Stoffmengenanteil an Schwefeldioxid in der Luft in ppb. Daten: Henry-Löslichkeitskonstante* $H(SO_2)$ =$1{,}3 \cdot 10^{-6}$ $\frac{mol}{l \cdot Pa}$; *p = 1013 hPa;* $pK_S(H_2SO_3)$ *= 1,9. Berücksichtigen Sie zur Vereinfachung nur die erste Dissoziationsstufe.*

Aluminium liegt unter Anderem als in Tonmineralien gebundenes Gibbsit im Boden vor. Gibbsit kann durch sauren Regen angegriffen und gelöst werden.

i) *Berechnen Sie den Faktor, um den sich die Konzentration an gelöstem Aluminium im Boden ändert, wenn in Folge stark sauren Regens der pH-Wert der Bodenfeuchtigkeit von 5,3 auf 4,7 sinkt.*

j) *Zeichnen Sie die Lewis-Strukturformel der* Al^{3+}*-Spezies, die in wässriger Lösung vorkommt und benennen Sie sie.*

Aufgabe 1-03 Des einen Freud, des anderen Leid 39 Punkte

Zum gesunden Aufwachsen von Kulturpflanzen ist es leider bisher unumgänglich das unerwünschte Wachstum von bestimmten Pflanzen zu unterdrücken. Dazu dienen Herbizide. Viele Herbizide sind aromatische Verbindungen.

a) *Zeichnen Sie die Strukturformeln der folgenden fünf Verbindungen.*

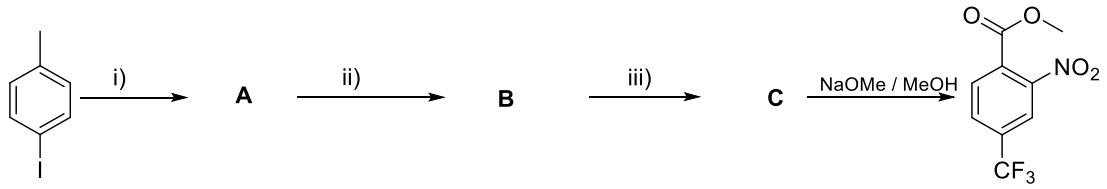
   a. *Ethoxybenzol*
   b. *Benzoesäure*
   c. *Benzonitril*
   d. *Cumol*
   e. *Anilin*

b) *Geben Sie für die fünf Beispiele aus Aufgabenteil a) an, welche/n dirigierende/n Effekt/e die jeweilige funktionelle Gruppe besitzt und ob diese bei einer elektrophilen Zweitsubstitution* ortho-, meta- *oder* para- *dirigierend wirkt.*

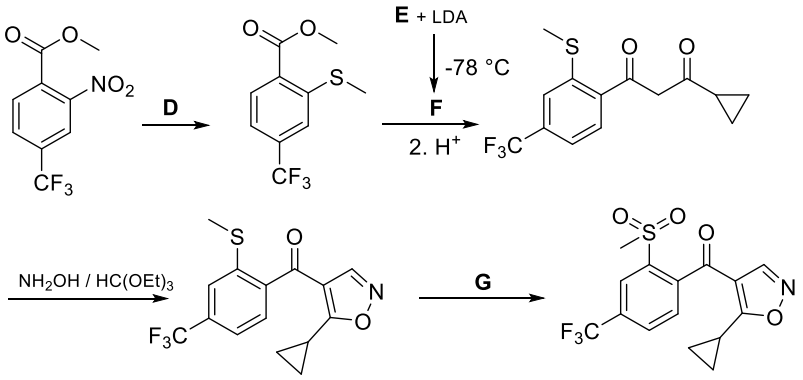
c) *Erläutern Sie anhand von geeigneten mesomeren Grenzstrukturen der Beispiele I. und III. aus Aufgabenteil a), worauf der dirigierende Effekt beruht.*

Im Nachfolgenden ist der Syntheseweg für das Herbizid Isoxaflutol dargestellt. Dieses wird als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln gegen verschiedene Gräser und Unkräuter eingesetzt. Dabei beruht die Wirkung auf der Hemmung des Enzyms 4-Hydroxyphenylpyruvatdioxygenase. Für die Synthese muss zuerst ausgehend von 1-Iod-4-methylbenzol das Reagenz C dargestellt werden. Dazu stehen Ihnen folgende Reagenzien zur Verfügung (Me = Methyl, Et = Ethyl):

1 $KMnO_4$,
2 CF_3-$SiEt_3$, 10 mol% CuI, 10 mol% 1,10-Phenanthrolin, KF in NMP/DMF
3 HNO_3/H_2SO_4



d) *Ordnen Sie begründet die Reagenzien den Reaktionen i), ii) und iii) zu und zeichnen Sie Strukturformeln für die Verbindungen A, B und C.*



Ausgehend von Verbindung C werden verschiedene Reagenzien eingesetzt, um zum Endprodukt Isoxaflutol zu gelangen. LDA ist hierbei die Abkürzung für Lithiumdiisopropylamid.

e) *Geben Sie die Reagenzien D, E und F an und schlagen Sie ein mögliches Reagenz für G vor.*

f) *Begründen Sie, ob es sich bei der reaktiven Spezies F um das thermodynamisch-, oder das kinetisch bevorzugte Intermediat handelt.*

Erste Runde: Lösungen

Aufgabe 1-01 Der Kampf gegen Eis und Dampf 33 Punkte

a) Die RGT-Regel besagt, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit biochemischer Reaktionen bei einer Temperaturerhöhung um 10 °C verdoppelt bis verdreifacht.

b) Oberhalb von etwa 40 °C denaturieren die meisten Proteine, sodass enzymkatalysierte Reaktionen nicht mehr möglich sind.

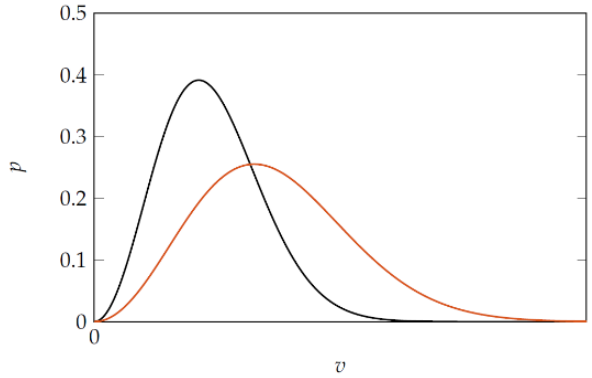
c) Das Verhältnis zweier Geschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Temperaturen verhält sich wie das Verhältnis der Exponentialfunktionen:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-\frac{E_A}{RT_2}}}{e^{-\frac{E_A}{RT_1}}}$$

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{RT_1} - \frac{E_A}{RT_2} = \frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$E_A = \frac{R\ln\frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = \frac{R\ln 2}{\left(\frac{1}{293{,}35\,K} - \frac{1}{301{,}15\,K}\right)} = 65{,}3\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

d) Das Maximum ist bei höherer Temperatur nach rechts verschoben und die Kurve flacher und breiter.



e) Zwischen einem abgeschlossenen System und dessen Umwelt findet weder ein Austausch von Stoffen noch von Energie statt.

f) Einige Wassermoleküle haben eine hohe Geschwindigkeit/Energie, die ausreicht, um attraktive Wechselwirkungen in der flüssigen Phase zu überwinden und in die Gasphase überzugehen. Dabei wird jedoch die mittlere Energie, d. h. die Temperatur, der Wassermoleküle in der flüssigen Phase reduziert.

g) Unter Berücksichtigung der Energieerhaltung:

Verdunstete Stoffmenge: $n = \frac{V \cdot \rho}{M} = \frac{2{,}8\ \mathrm{mL} \cdot 0{,}997\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mL}}}{18{,}015\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}} = 0{,}155\ \mathrm{mol}$

Aufgenommene Wärme: $Q = n \cdot C = 0{,}155\ \mathrm{mol} \cdot 43{,}99\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} = 6{,}82\ \mathrm{kJ}$

ΔT in verbleibendem Wasser:

$$\Delta T = \frac{Q}{c \cdot m} = \frac{6{,}82\ \text{kJ}}{4{,}18\ \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \cdot 0{,}2472\ \text{L} \cdot 0{,}997\ \frac{\text{kg}}{\text{L}}} = 6{,}6\ \text{K}$$

$$T = (25{,}0 - 6{,}6)\ °\text{C} = 18{,}4\ °\text{C}$$

h) Energieerhaltungsansatz:

Aufgenommene Leistung: $P_{\text{Blatt}} = 350\ \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \cdot \frac{20}{10000}\ \text{m}^2 = 0{,}7\ \text{W} = 0{,}7\ \frac{J}{s}$

Aufgenommene Wärme: $Q_{\text{Blatt}} = P_{\text{Blatt}} \cdot t = 0{,}7\ \frac{\text{J}}{\text{s}} \cdot 60\ \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot 60\ \frac{\text{min}}{\text{h}} = 2{,}52\ \frac{\text{kJ}}{\text{h}}$

Evaporiertes Wasser pro Stunde: $n = \frac{Q_{\text{Blatt}}}{C_{\text{Wasser}}} \frac{2{,}52\ \text{kJ}}{43{,}99\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} = 57{,}3\ \text{mmol}$

$$V = \frac{n \cdot M}{\rho} = \frac{57{,}3\ \text{mmol} \cdot 18{,}015\ \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}}{0{,}997\ \frac{\text{mg}}{\mu\text{L}}} = 1{,}04\ \text{mL}.$$

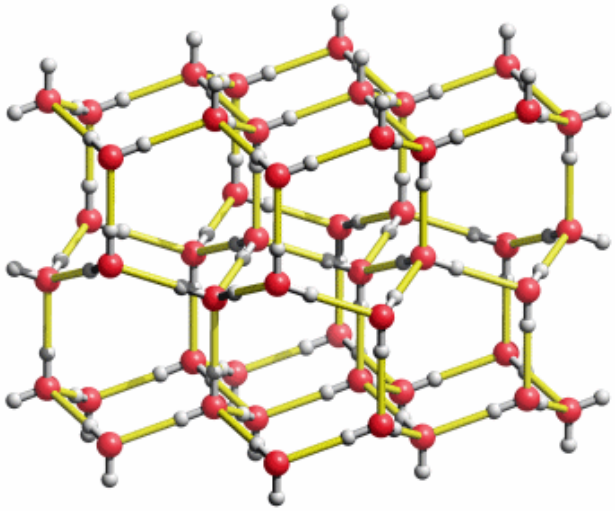
Die Fläche des Baums beträgt genähert als Kugelfläche $A_{\text{Baumkrone}} = d^2 \cdot \pi = (10\ \text{m})^2 \cdot \pi = 314{,}2\ \text{m}^2$, das entspricht $A_{\text{Baumkrone}} = 1{,}57 \cdot 10^5 A_{\text{Blatt}}$. Das vom gesamten Baum pro Stunde transpirierte Wasservolumen ist demnach

$$V = 1{,}57 \cdot 10^5 \cdot 1{,}04\ \text{mL} = 163{,}2\ \text{L}.$$

Wie viele Blätter der Baum hat, ist unerheblich. Es kommt hier nur auf die Fläche an, wobei jedoch angenommen wird, dass die ganze Fläche der Baumkrone von mindestens einem Blatt bedeckt ist.

Sollte ein anderes geometrisches Modell als die Kugel für die Baumkrone gewählt worden sein, ist dies wegen der sehr vereinfachenden Annahmen in dieser Aufgabe auch als korrekt zu werten.

i) Tetraedrische Koordination und Sechsringstruktur sollten erkennbar sein:



(Abbildungquelle: https://www.cup.lmu.de/ac/kluefers/homepage/L_ac1.html)

Beim Gefrieren von Wasser in den Zellen treten für die Zelle tödliche Schäden auf: Zum einen beschädigen die nadelförmigen Eiskristalle die Organellen der Zellen. Zum anderen konzentriert sich beim Gefrieren des Wassers die verbleibende Lösung immer mehr auf. Die Zelle wird durch diese Aufkonzentrierung ähnlich wie beim Austrocknen geschädigt.

Außerdem führt die geringere Dichte von Eis zur Ausdehnung beim Gefrieren, wodurch Zellen und Leitgewebe der Pflanze aufplatzen und damit irreversibel zerstört werden.

j) Die Gefrierpunktserniedrigung ist eine kolligative Eigenschaft, d. h. nur von der Zahl gelöster Moleküle aber nicht von ihrer Art abhängig. Bei der Hydrolyse von Stärke werden ausreichend hohe Molalitäten von Glucosemolekülen freigesetzt, die den Gefrierpunkt deutlich absenken und der Pflanze dadurch Schutz gegen Einfrieren bieten.

k) Stearinsäure (69 °C), Palmitinsäure (63 °C), Elaidinsäure (44 °C), Ölsäure (16 °C), Linolensäure (–11°C).

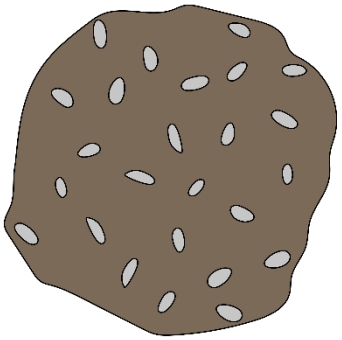
Die Schmelzpunkte der Fettsäuren nehmen mit zunehmender Kettenlänge zu, da stärkere Wechselwirkungen zwischen den Ketten wirken können. Doppelbindungen, insbesondere in der *cis*-Konfiguration, schwächen diese Wechselwirkungen ab, sodass eine zunehmende Zahl von Doppelbindungen im Molekül den Schmelzpunkt absenkt.

l) Bei Nachtfrost beginnt das niedergeregnete Wasser zu gefrieren. Dabei wird Kristallisationswärme frei, welche das umgebende Wasser (insbesondere in den Knospen) erwärmt und den Erstarrungsprozess verzögert.

m) Wenn die Luft zu trocken ist, d. h. die relative Luftfeuchtigkeit gering ist, und Wind weht, übersteigt die für die Verdunstung des Regens und die Sublimation von Eis benötigte Wärmemenge die beim Gefrieren (eines Teils) des Regens freiwerdende Wärmemenge. Der Pflanze wird damit auch die Verdampfungswärme entzogen und eine Beregnung ist unter diesen Bedingungen sogar kontraproduktiv.

Aufgabe 1-02 **Rot, rund, gesund.** **35 Punkte**

a) Die Komplexe werden – dem Namen entsprechend – aus Tonmineralien und Humusbestandteilen mit austauschbaren Kationen gebildet. Tonminerale sind Schichtsilikate mit Korngrößen <2 µm. In den Silikaten sind Kationen eingelagert. Diese lassen sich durch Kontakt mit Wasser nicht einfach aus den Silikaten herauslösen. Die Humusbestandteile sind uneinheitliche organische polymere Verbindungen und entstehen bei der Zersetzung von toten Lebewesen (Pflanzen und Tiere). Sie bestehen überwiegend aus aromatischen Grundkörpern und sind über Brücken aus Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff verzweigt. Durch Seitenketten wie Carboxyl- Carbonyl-, Methoxy-, Amino- und Hydroxygruppen werden Kationen im Polymer aufgenommen und transportiert. Die Humusbestandteile lagern sich um die Tonmineralien an und ermöglichen dadurch den Pflanzen die Aufnahme der in den Silikaten eingelagerten Ionen.



b) In besonders sandigen Böden können die Kationen durch Regenwasser sehr leicht ausgewaschen werden, wodurch die Pflanzen sie nicht mehr erreichen. Ist der Boden sehr tonhaltig, liegen die Kaliumionen hauptsächlich gebunden in Form von Silikaten vor. Diese können von der Pflanze nicht aufgenommen und verwertet werden.

c) Schritt 1:

Oxidation: $NH_4^+ + 2H_2O \rightarrow NO_2^- + 6e^- + 8H^+$

Reduktion: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Gesamtgleichung: $2NH_4^+ + 3O_2 \rightarrow 2NO_2^- + 2H_2O + 4H^+$

Schritt 2:

Oxidation : $NO_2^- + H_2O \rightarrow NO_3^- + 2e^- + 2H^+$

Reduktion: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Gesamtgleichung: $2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^-$

Gesamt: $NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+$

d) Phosphor wird in Zellen in der Oxidationsstufe +V im Wesentlichen für den Aufbau der DNA/RNA, im ATP/ADP-Zyklus als Energiespeicher, pH-Puffer-Substanz oder als Phospholipide zur Bildung von Lipiddoppelschichten benötigt. Andere Angaben dürfen als richtig gewertet werden, so lange sie nachvollziehbar sind.

e) Bei pH=7,21 liegen die Phosphorspezies nicht als H_3PO_4 oder PO_4^{3-} vor.

Massenwirkungsgesetz $K_S = \frac{c_{HPO_4^{2-}} \cdot c_{H^+}}{c_{H_2PO_4^-}}$

$$\frac{K_S}{c_{H^+}} = \frac{c_{HPO_4^{2-}}}{c_{H_2PO_4^-}}$$

Hieraus folgt, dass die Änderung der Konzentrationen der Phosphatsalze direkt von c_{H^+} abhängt.

$c(H_2PO_4^-) + c(HPO_4^{2-}) = c_{ges}$

pH-Wert	$c_{H_2PO_4^-}$	$c_{HPO_4^{2-}}$
7,21	$0{,}500 \cdot c_{ges}$	$0{,}500 \cdot c_{ges}$
7,50	$0{,}339 \cdot c_{ges}$	$0{,}661 \cdot c_{ges}$

Damit beträgt die Änderung der Absolutwerte $\frac{0{,}500-0{,}339}{0{,}500} \cdot 100\% = +32{,}2\,\%$ für die basische und -32,2 % für die saure Form und das Verhältnis ändert sich von 1:1 zu 1:0,513 ($\frac{0{,}339}{0{,}661}$) oder 1,949:1.

f) Regenwasser enthält nur wenig gelöste Ionen. Treffen nun Regentropfen auf die Tomatenfrüchte, bleiben einige Tropfen zurück und Wasser diffundiert durch das Konzentrationsgefälle ins Innere der Frucht (Osmose). Durch den erhöhten Druck im Inneren kann es nun zum Platzen der Tomate kommen, wodurch die Außenhaut verletzt wird und die Tomaten eine wesentlich geringere Haltbarkeit aufweisen.

g) Die akute Gegenmaßnahme gegen durch sauren Regen verursachte Versäuerung war die Ausbringung von Kalk (Calciumcarbonat), zum Beispiel mit Hilfe von Hubschraubern oder Flugzeugen.

Die zu Grunde liegende Neutralisationsreaktion lautet:

$CaCO_3 + 2H_3O^+ \rightarrow Ca^{2+} + 3H_2O + CO_2\uparrow$

h) Das MWG der schwefligen Säure H_2SO_3 lautet:

$$K_S = \frac{[H^+]\cdot[HSO_3^-]}{[H_2SO_3]}$$

Mit

$$[H^+] = [HSO_3^-] = x$$

und

$$K_S = 10^{-pK_S}$$

ergibt sich die Gleichung

$$10^{-pK_S} = \frac{x^2}{[H_2SO_3]}.$$

Dadurch ergibt sich für die Konzentration an schwefliger Säure im Gleichgewicht nach dem Einsetzen von pK_S=1,9 und $[H^+] = [HSO_3^-] = 10^{-pH}$ der Wert $7{,}94 \cdot 10^{-8}$ $\frac{mol}{L}$ ergibt.

Über die Löslichkeit von Schwefeldioxid in Wasser lässt sich aus der Konzentration an schwefliger Säure der Partialdruck und darüber der Stoffmengenanteil in der Luft bestimmen.

$$H = \frac{c}{p}$$

$$1{,}3\cdot10^{-6}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{Pa}} = \frac{7{,}94\cdot10^{-8}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}/}{\text{p}}$$

$$\text{p} = \frac{7{,}94\cdot10^{-8}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1{,}3\cdot10^{-6}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{bar}}}$$

$$\text{p} = 6{,}11\cdot10^{-2}\ \text{Pa}$$

Da der Stoffmengenanteil in einem Gasgemisch direkt proportional zum Partialdruck ist, entspricht der Anteil an Schwefeldioxid in der Atmosphäre **61.1 ppb**

i) Bei Gibbsit handelt es sich um Aluminiumhydroxid. Die Auflösung von Gibbsit durch sauren Regen folgt dabei der Reaktion

$$Al(OH)_3 + 3H_3O^+ \rightarrow Al^{3+} + 6H_2O$$

Das MWG für die Reaktion lautet somit:

$$K = \frac{[Al^{3+}]\cdot[H_2O]^6}{[H_3O^+]^3\cdot[Al(OH)_3]}$$

Im vorliegenden Beispiel führt ein Absinken des pH-Wertes von 5,3 auf 4,7 zu einer Erhöhung der Protonenkonzentration um den Faktor

$$\frac{10^{-4{,}7}}{10^{-5{,}3}} = \frac{1{,}995\cdot10^{-5}}{5{,}012\cdot10^{-6}} = 3{,}98$$

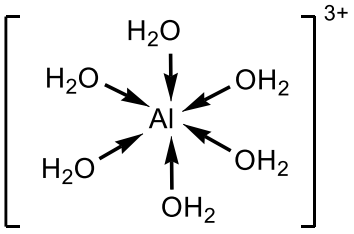
Da dieser Faktor in dritter Potenz in das MWG eingeht und die Konzentration von Wasser (im Überschuss) und Gibbsit (feste Phase) als konstant angesehen werden können, ergibt sich die Gleichung

$$\frac{[Al^{3+}]_1}{[H_3O^+]_1^3} = \frac{[Al^{3+}]_0}{[H_3O^+]_0^3}$$

$$\frac{[Al^{3+}]_1}{[Al^{3+}]_0} = \frac{[H_3O^+]_1^3}{[H_3O^+]_0^3} = 3{,}98^3$$

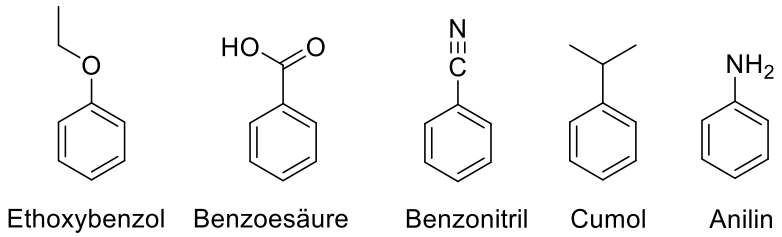
Und darüber der Faktor, um den sich die Aluminiumionenkonzentration erhöht, zu $3{,}98^3 = 63{,}0$.

j) Aluminium bildet in Wasser einen Hexaaquakomplex: Hexaaquaaluminium-(III)-ion



Aufgabe 1-03 **Des einen Freud, des anderen Leid.** **39 Punkte**

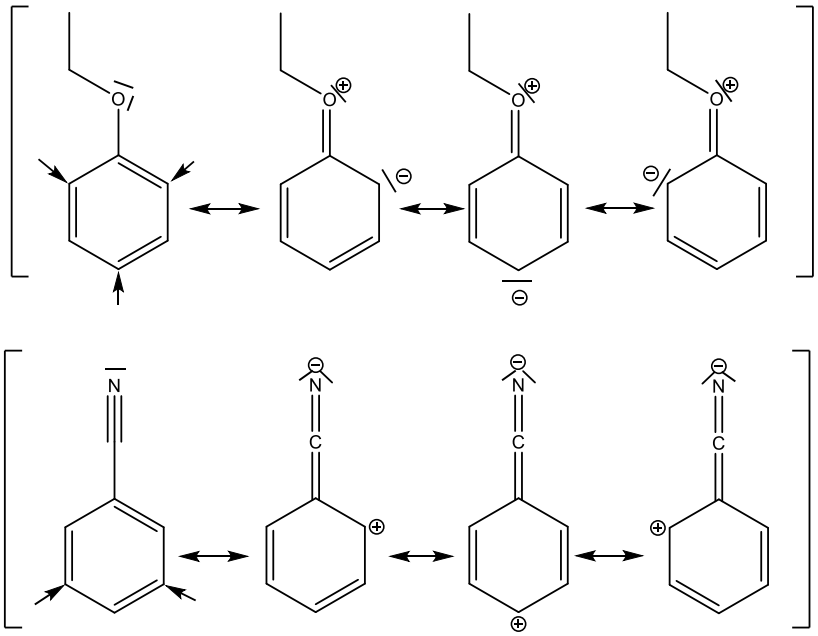
a)



b)

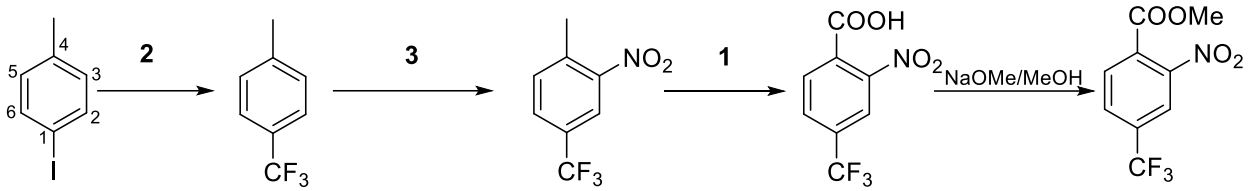
Ethoxybenzol	+M; –I	*ortho/para*
Benzoesäure	–M; –I	*meta*
Benzonitril	–M; –I	*meta*
Cumol	+I	*ortho/para*
Anilin	+M; –I	*ortho/para*

c) Durch den Sauerstoff stehen für eine Zweitaddition in ortho- oder para-Position mehr Elektronendichte zur Verfügung als in der meta-Position. Dadurch wird die entstehende Ladung bei der elektrophilen Addition kompensiert und es entstehen vorwiegend ortho- und para-substituierte Produkte. Im Fall der CN-Gruppe wird Elektronendichte aus dem Ring herausgezogen. Dadurch entstehen positive Partialladungen in ortho- und para-Position. Dadurch wird der elektrophile Angriff an diesen Positionen unwahrscheinlicher und es wird in meta-Position dirigiert.



d)

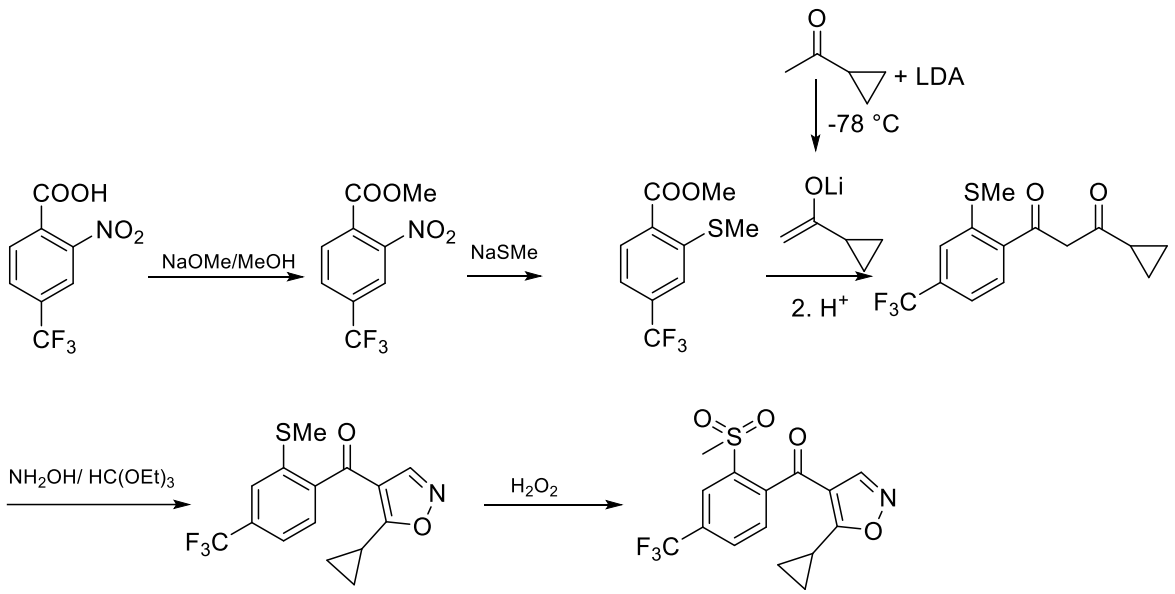
i) 2., ii) 3., iii) 1.



Die Methylgruppe ist ortho- para-dirigierend, ebenso wie das Iodid. Weil die Reaktion an allen unsubstituierten Positionen (2, 3, 5 und 6) so erleichtert würde, wäre eine elektrophile Addition an dieser Stelle nicht selektiv. Würde erst zur Säure oxidiert, wäre die nachfolgende Addition meta-dirigierend (2 und 6), also entgegen der geplanten Selektivität.

Es muss also zuerst die meta-dirigierende Trifluormethylgruppe eingeführt werden. Jetzt wirken Methylgruppe und Trifluormethylgruppe zusammen, was eine Addition selektiv in Position 3 ermöglicht. Nachfolgend wird die Methylgruppe zur Säure oxidiert.

e)



Für **G** sind alle sinnvollen Oxidationsmittel als korrekt zu werten.

f) Es handelt sich um das kinetisch bevorzugte Enolat. Dieses bildet sich bei tiefen Temperaturen und starken, sterisch anspruchsvollen Basen wie LDA, da die Protonen am primären Kohlenstoff für die Base leichter zugänglich sind. Unter diesen Bedingungen ist die Deprotonierung vollständig und irreversibel.

Weiterführende Information: Thermodynamisch stabiler ist das Anion an der höher substituierten Position. Dieses entsteht bei höherer Temperatur durch Einstellung eines Gleichgewichts. Dafür werden Basen wie Alkoholate oder Hydroxide eingesetzt.

Internationale ChemieOlympiade

IChO

Klausur zur 2. Runde des Auswahlverfahrens zur 53. IChO 2021 in Osaka (Japan)

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 gewertet
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!

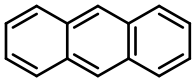
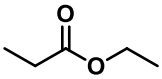
Aufgabe 2-01 Multiple Choice 10 Punkte

Kreuzen Sie die korrekte/n Antwort/en an. Auch wenn die Fragen so formuliert sind, als wäre nur eine Antwort richtig, kann in jeder Teilaufgabe mehr als eine richtige Antwortmöglichkeit gegeben sein.

a) Welches dieser Elemente hat eine größere Elektronegativität als Schwefel?

☐	☐	☐	☐	☐
P	Be	O	Cl	Te

b) Welche dieser Verbindungen ist bei Raumtemperatur und Normaldruck flüssig?

☐	☐	☐	☐	☐
				

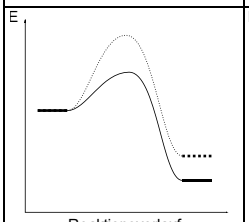
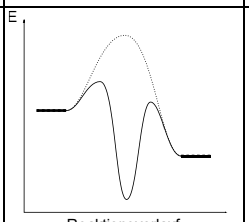
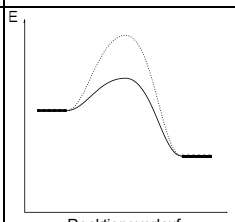
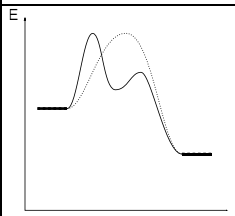
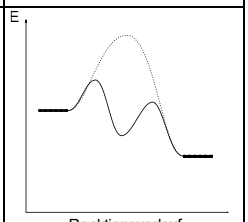
c) Der Massenanteil eines Alkalimetalls in einer binären Verbindung mit Sauerstoff beträgt 59,0 %. Um welches Metall handelt es sich?

☐	☐	☐	☐	☐
Li	Na	K	Rb	Cs

d) Wie lautet die Summenformel von 2-Chlor-1,3-dimethylcyclopentan?

☐	☐	☐	☐	☐
C_7H_9Cl	$C_7H_{13}Cl$	$C_7H_{12}Cl_2$	$C_7H_8Cl_2$	$C_7H_{11}Cl$

e) Welches Energiediagramm beschreibt am besten die Wirkung eines Katalysators? In jedem der Graphen ist als hellgraue, gepunktete Linie das Energiediagramm der unkatalysierten Reaktion eingezeichnet.

☐	☐	☐	☐	☐
				

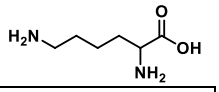
f) Ein Luftballon wird mit 2,5 L Knallgas bei 1,2 bar und 25 °C gefüllt und angezündet. Wie viel Gramm Wasser entstehen bei der vollständigen Reaktion?

☐	☐	☐	☐	☐
0,73	1,09	1,32	1,45	2,18

g) In welcher Verbindung liegt ein Atom mit der Oxidationsstufe +III vor?

☐	☐	☐	☐	☐
$NaClO_2$	Fe_3O_4	H_2SO_3	NH_3	$POCl_3$

h) Welche Ladung hat die Mehrheit der Lysinmoleküle (siehe Abbildung) in einer wässrigen Lösung bei pH 7?



☐	☐	☐	☐	☐
2+	1+	0	1−	2−

i) Unter welchem Einfluss ändert sich die Gleichgewichtskonstante der endothermen Reaktion $C\ (s) + CO_2 \rightleftharpoons 2\ CO$?

☐	☐	☐	☐	☐
Temperatur-verringerung	Druckerhöhung	Zugabe eines Katalysators	Abtrennung von Kohlenmonooxid	Hinzufügen von Koks

j) In welcher Verbindung liegt mindestens eine π-Bindung vor?

☐	☐	☐	☐	☐
BCl_3	BrF_3	CO_2	HF	N_2

Aufgabe 2-02 **Aluhüt(t)e** **15 Punkte**

Im Jahr 2020 war eine erhöhte Nachfrage nach aus Aluminiumfolie hergestellten Kopfbedeckungen zu verzeichnen, weshalb wir uns hier der Herstellung dieses Metalls widmen wollen.

Aluminium wird großtechnisch durch die Schmelzflusselektrolyse von Aluminiumoxid hergestellt, wobei die Graphitanode zu Kohlenstoffdioxid reagiert. Der Elektrolyt ist dabei eine geschmolzene Mischung von Aluminiumoxid und Kryolith, die einen Schmelzpunkt von 950 °C hat. Reines Aluminiumoxid würde erst bei 2045 °C schmelzen. (Hinweis: Einige Details des Prozesses werden hier zur Vereinfachung außer Acht gelassen)

a) *Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Oxidations- und Reduktionsprozesse auf. Formulieren Sie die Gesamtgleichung. Geben Sie für alle Reaktionsteilnehmer den jeweiligen Aggregatzustand an.*

Die Elektrolyse wird bei einer Spannung von 5 V mit einer Stromstärke von 200 kA durchgeführt.

b) *Berechnen Sie, welche Masse an Aluminium in einer Stunde hergestellt wird.*

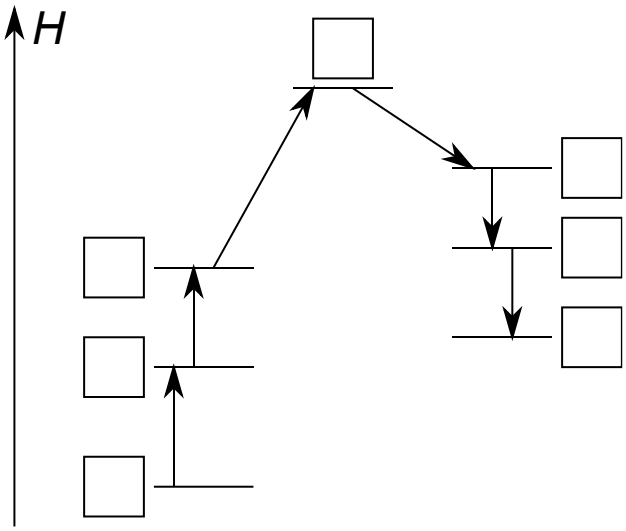
c) Berechnen Sie, nach wie vielen Stunden eine Anode der Masse 5 t verbraucht ist.

Eine Weiterentwicklung der Schmelzflusselektrolyse besteht in der Verwendung von inerten Anoden, an welchen die Sauerstoffionen zu elementarem Sauerstoff reagieren. Vorteilhaft daran ist, dass die Anoden nicht ständig ausgetauscht werden müssen, was die Komplexität der Anlage reduziert. Der Nachteil besteht im erhöhten Bedarf an elektrischer Energie, die zugeführt werden muss.

d) Berechnen Sie, wie viel % mehr elektrische Energie bei der Verwendung von inerten Anoden im Vergleich zu Graphitanoden verbraucht wird. Nehmen Sie an, dass der Vorgang unter Standardbedingungen abläuft. (Benötigte thermodynamische Daten: Al_2O_3 (s): ΔG_f^0 = -1582 kJ·mol^{-1}. CO_2 (g): ΔG_f^0 = -394 kJ·mol^{-1})

e) Ordnen Sie die Kästchen (1-7) den Zuständen in untenstehendem Energiediagramm zu, indem Sie die Zahlen eintragen. Zeichnen Sie dort auch die Standardbildungsenthalpie von Aluminiumoxid ein. Hinweis: Das Diagramm ist nicht maßstabsgetreu.

1	Al_2O_3 (s), 950 °C	2	Al_2O_3 (s), RT	3	Al (s) + O_2 (g), 660 °C	4	Al_2O_3 (l), 950 °C
5	Al (l) + O_2 (g), 660 °C	6	Al (s) + O_2 (g), RT	7	Al (l) + O_2 (g), 950 °C		



Aufgabe 2-03 Manche mögen's kalt 26 Punkte

Laura hat einige Freund*innen zu ihrer Geburtstagsparty eingeladen. Zur Erfrischung hat sie kohlensäurehaltige Getränke eingekauft. Kohlensäure entsteht reversibel beim Einleiten von Kohlenstoffdioxid in wässrige Lösungen.

a) *Geben Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Bildung von Kohlensäure in diesem Prozess an.*

b) *Kreuzen Sie die korrekte/n Aussage/n an: Die Löslichkeit von CO_2 in Wasser…*

- ○ *steigt mit zunehmender Temperatur*
- ○ *steigt mit abnehmender Temperatur*
- ○ *sinkt mit abnehmender Temperatur*

Das CO_2-Gas wird unter Druck eingeleitet, wobei sich 7 g CO_2 pro Liter Getränk lösen. Tatsächlich liegt nur ein Teil des eingeleiteten Kohlenstoffdioxids als Kohlensäure vor, der Rest als hydratisiertes CO_2(aq). Die Gleichgewichtskonstante ist $K = c(\text{Kohlensäure}) / c(CO_2(\text{aq})) = 0{,}0017$.

c) *Berechnen Sie die Massenkonzentration (in* mg L^{-1}*) von Kohlensäure in dem Getränk.*

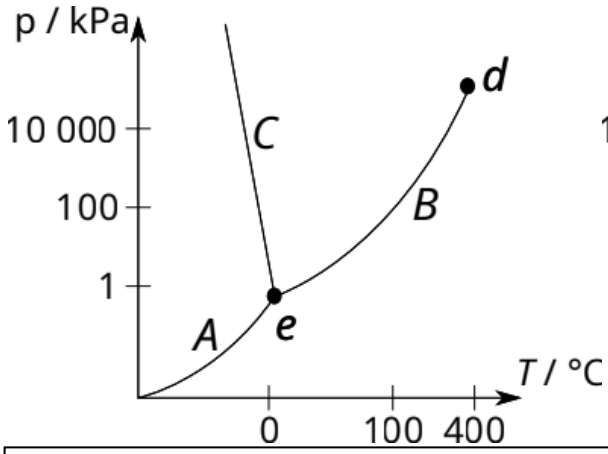
Bei 25 °C und einem Druck von 101,3 kPa beträgt die Löslichkeit von CO_2 nur 1,5 g pro Liter, Lauras Getränk ist also an CO_2 übersättigt.

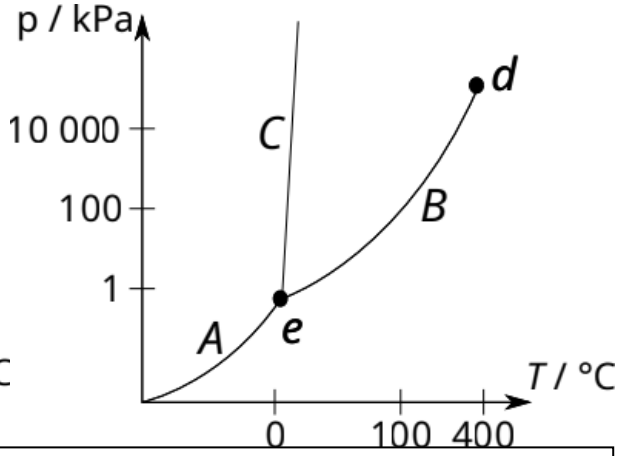
d) *Berechnen Sie, welches Gasvolumen bei diesen Bedingungen aus einem Glas mit 250 mL Getränk bis zur Einstellung des Gleichgewichts entweicht.*

Um die Getränke gekühlt zu servieren, hat Laura in ihrem Tiefkühlschrank, in dem es –18 °C kalt ist, Eiswürfel mit einem Volumen von 5 cm^3 hergestellt. Die Dichte von Eis beträgt bei dieser Temperatur 0,92 $g \cdot cm^{-3}$. Nachdem sie die Eiswürfel aus dem Tiefkühlschrank herausgeholt hat, muss sie sich aber dringend um andere Vorbereitungen kümmern und vergisst die Eiswürfel in der 20 °C warmen Küche.

e) Skizzieren Sie den Temperaturverlauf der Eiswürfel beim Auftauen in einem T(t)-Diagramm. Skalieren Sie, soweit möglich, die Achsen Ihres Diagramms.

f) Begründen Sie, welches der folgenden Phasendiagramme das von Wasser ist, und zeichnen Sie mit einem Pfeil den Verlauf des Schmelzvorgangs der Eiswürfel ein.





g) Ordnen Sie den drei Linien (A, B, C) und den beiden Punkten (d, e) im Phasendiagramm den jeweils passenden der folgenden Begriffe zu:

- *kritischer Punkt*
- *Gefrierpunkt*
- *Verdampfungskurve*
- *Isochore*
- *Tripelpunkt*
- *Sublimationskurve*
- *Schmelzkurve*
- *Flammpunkt*

Gerade rechtzeitig bevor ihre Gäste kommen, hat Laura neue Eiswürfel hergestellt, von denen sie nun einige in genau 250 mL eines wässrigen Getränks gibt, das seit mehreren Stunden in der Küche stand. Die spezifische Wärmekapazität von Eis ist 2,09 kJ $kg^{-1}\cdot K^{-1}$, die von Wasser und dem Getränk 4,19 kJ $kg^{-1}\cdot K^{-1}$, die spezifische Schmelzwärme von Eis beträgt 334 $kJ\cdot kg^{-1}$. Das Getränk gefriert bei –3 °C.

h) Erklären Sie, wann die niedrigste Temperatur des Getränks erreicht wird, indem Sie beschreiben, in welchem Zustand die Eiswürfel dann vorliegen.

i) Berechnen Sie, wie viele Eiswürfel mindestens notwendig sind, um das Getränk auf weniger als 10 °C abzukühlen. Vernachlässigen Sie Wärmeaustausch mit der Umgebung.

j) Bestimmen Sie das maximale Massenverhältnis von Getränk und Eis, sodass das Getränk vollständig gefriert. Vernachlässigen Sie Wärmeaustausch mit der Umgebung.

Aufgabe 2-04 Backtriebmittel 15 Punkte

Weihnachten steht vor der Tür und in vielen Familien heißt das: Plätzchenbacken ist angesagt! Dabei darf häufig das Backtriebmittel nicht fehlen. Neben dem klassischen Backpulver gibt es noch viele weitere Arten von Backtriebmitteln, die man allgemein in chemische, biologische und physikalische Backtriebmittel einteilen kann. Gemeinsam ist allen, dass im Verlauf des Backprozesses Gase entstehen, die den Teig auflockern.

Bei chemischen Backtriebmitteln beruht die Gasbildung immer auf einer Reaktion. In diese Kategorie gehören z.B. Backpulver, Hirschhornsalz und Pottasche.

Backpulver ist meist eine Mischung aus Natriumhydrogencarbonat und Dinatriumdihydrogendiphosphat. In wässriger Lösung reagiert Letzteres mit Wasser unter Bildung von Natriumdihydrogenphosphat. Dieses reagiert dann mit dem Natriumhydrogencarbonat. Hirschhornsalz enthält unter anderem Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat und Ammoniumcarbamat ($NH_4NH_2CO_2$), wohingegen Pottasche ein Trivialname für Kaliumcarbonat ist. Um eine Gasentwicklung anzuregen, muss bei der Verwendung von Pottasche dem Teig noch eine Säure hinzugegeben werden. Dazu verwendet man beim Backen in der Regel Apfelessig oder Zitronensaft.

a) *Folgende Reaktionen chemischer Backtriebmittel finden in einem Teig (also näherungsweise in wässriger Lösung) unter Hitzeeinwirkung statt.*

1. *Vervollständigen Sie untenstehende Reaktionsgleichungen in der Ionenschreibweise.*
2. *Ergänzen Sie, um welche Art von Reaktion es sich bei allen Reaktionen handelt.*

Backpulver: _ $NaHCO_3$ + _ NaH_2PO_4 →

Hirschhornsalz: _ NH_4HCO_3 →

_ $(NH_4)_2CO_3$ →

_ $NH_4NH_2CO_2$ →

Pottasche: _ K_2CO_3 + _ H_3O^+ →

Reaktionstyp:

b) *Zeichnen Sie die Strukturformeln vom Dihydrogendiphosphat-Dianion und vom Hydrogencarbonat-Anion.*

Natron ist ein weiteres chemisches Backtriebmittel und entspricht Natriumhydrogencarbonat. Ähnlich wie bei Pottasche muss bei der Verwendung von Natron dem Teig noch eine Säure zugegeben werden, um die Gasentwicklung anzuregen.

c) *Für ein Plätzchenrezept werden 4,00 g Natron benötigt. Berechnen Sie das Volumen an Haushaltsessig ($\omega(CH_3COOH)$ = 5 %) in mL, das dem Rezept hinzugefügt werden muss, damit das gesamte Natron reagiert. Verwenden Sie ρ = 1,00 g cm^{-3} für die Dichte des Essigs.*

d) *Kreuzen Sie die korrekte(n) Aussage(n) zum Säure-Base-Konzept nach Brønstedt an.*

- ○ *Brønsted-Säuren sind immer Protonenakzeptoren.*
- ○ *Brønsted-Säuren sind immer Protonendonatoren.*
- ○ *Starke Säuren dissoziieren nahezu vollständig.*
- ○ *Je höher der pKs-Wert, desto stärker die Säure.*

Sie möchten das Plätzchenrezept mit dem Natron ausprobieren, stellen jedoch fest, dass Sie nur noch Essigessenz zu Hause haben. Auf dem Etikett ist die Konzentration der Essigessenz leider nicht mehr zu erkennen. Zum Glück enthält Ihr Chemiebaukasten auch eine Flasche Natronlauge (c = 0,100 mol·L^{-1}). Sie verdünnen 5,00 mL der Essigessenz auf 50,00 mL. Davon entnehmen Sie 5,00 mL und titrieren diese gegen Ihre Natronlauge. Der Verbrauch der Natronlauge beträgt dabei 20,90 mL.

e) *Berechnen Sie die Konzentration der Essigessenz in mol/L und geben Sie den Faktor an, um den Sie die Essigessenz verdünnen müssen, um eine 5 %ige Lösung (in Massenprozent) zu erhalten.*

Aufgabe 2-05 **Vom Leitungswasser zur Flusssäure – Gruppe-II-Elemente** **30 Punkte**

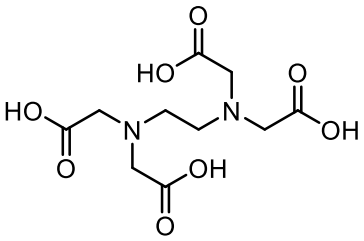
Die Elemente der zweiten Hauptgruppe, auch Erdalkalimetalle genannt, kommen weit verbreitet in der Natur vor und sind integraler Bestandteil von Gesteinen und Gewässern, aber auch von Lebewesen. Gruppe-II-Elemente befinden sich ebenfalls in unserem alltäglichen Leitungswasser. Sie sind für die „Härte" des Wassers verantwortlich.

a) Nennen Sie die beiden Elemente, die für die Härte des Leitungswassers hauptverantwortlich sind.

Diese Elemente treten in Form ihrer Ionen auf.

b) Geben Sie die jeweilige vollständige Elektronenkonfiguration der beiden Ionen an.

Viele zweiwertige Kationen können mithilfe einer komplexometrischen Titration quantitativ bestimmt werden. Als Chelatliganden werden meist Natriumsalze der H_4EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure, siehe Struktur rechts) verwendet.



H_4EDTA

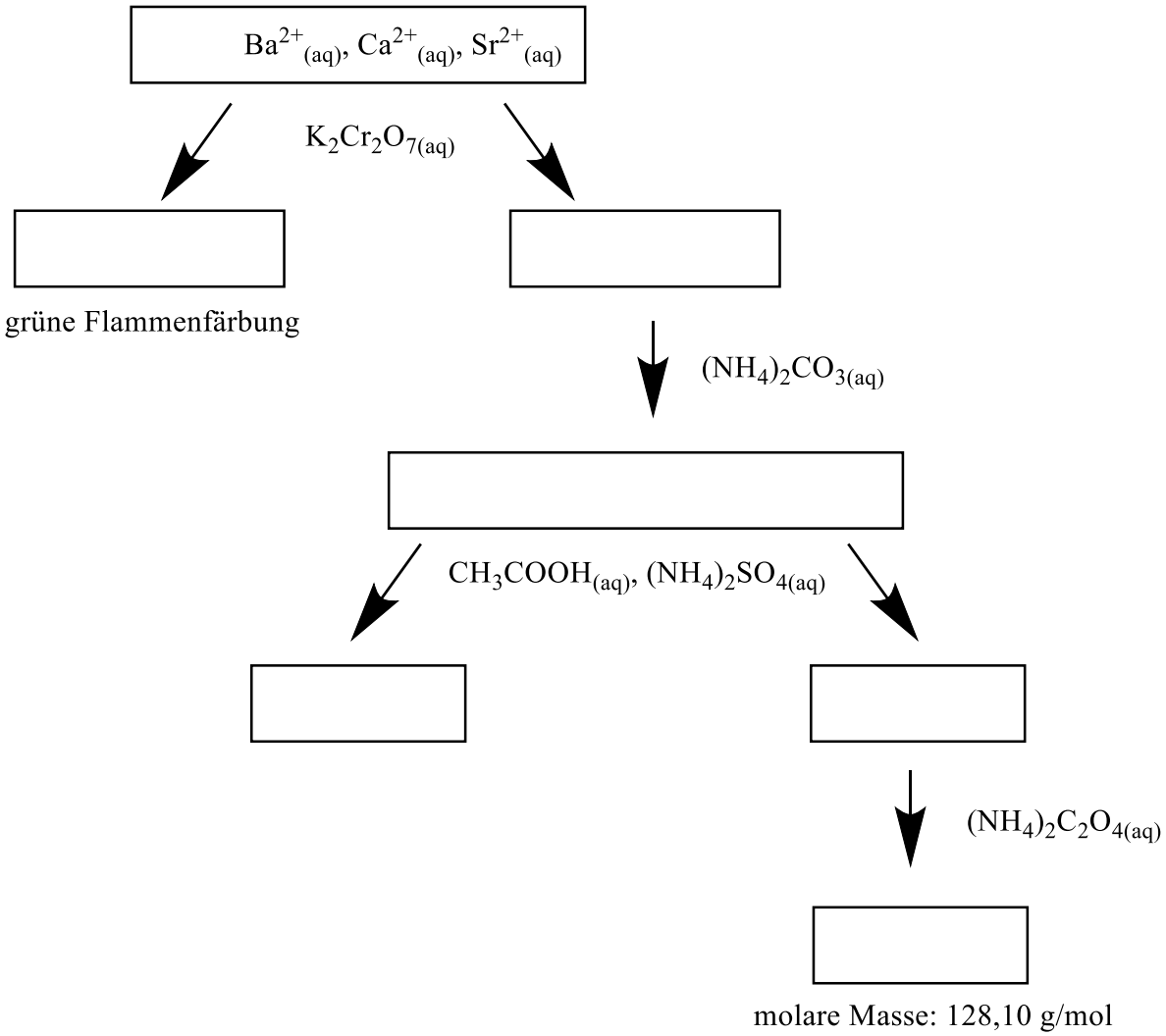
c) Erklären Sie, warum Chelatkomplexe thermodynamisch stabiler und deren Dissoziation kinetisch stärker gehemmt ist, als bei entsprechenden Komplexen, die Cl^-, OH^- oder CN^- als Liganden haben.

Für einen anderen Versuch soll ein H_4EDTA/NaH_3EDTA-Puffer mit pH-Wert 4 hergestellt werden. Dafür werden 100 ml einer 0,1 M H_4EDTA-Lösung mit 0,1 M Natronlauge versetzt.

d) Berechnen Sie das Volumen der NaOH-Lösung, die der EDTA-Lösung hinzugegeben werden muss, um einen pH-Wert von 4 zu erreichen. Betrachten Sie dabei ausschließlich die erste Protolysestufe von H_4EDTA (pK_S = 2).

Bevor man eine quantitative Analyse wie die Titration von bestimmten Ionen durchführt, ist es wichtig zu wissen, welche Ionen in einer Probe vorhanden sind. Dafür ermittelt man anhand einer Reihe von qualitativen Nachweisreaktionen die Präsenz der Ionen. Ein Schema zur Trennung und für den Nachweis von Ionen wird Trennungsgang genannt. Die zu trennenden Ionen werden aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften in verschiedene Gruppen eingeordnet. Im Folgenden wird der Trennungsgang der sogenannten Ammoniumcarbonatgruppe betrachtet.

Ionenlotto - Ammoniumcarbonatgruppe:



e) Vervollständigen Sie das obenstehende Schema mit den Verhältnisformeln der zugehörigen Ionen bzw. Präzipitate, in denen die gesuchten Metalle vorkommen. Markieren Sie dabei jeweils den Aggregatzustand bzw. Lösungszustand, wie im Schema gezeigt.

Wird zu wässrigen Lösungen der Verbindungen $BeCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$ und $SrCl_2$ verdünnte wässrige Natronlauge hinzugegeben, so wird die Bildung eines weißen Niederschlags beobachtet. Bei Zugabe konzentrierter Natronlauge löst sich nur einer der Niederschläge wieder auf.

f) Formulieren Sie eine exemplarische Reaktionsgleichung der Fällungsreaktion mit Angabe des Aggregatzustands/der Solvatation, und geben Sie an, welcher der Niederschläge sich in konz. NaOH löst.

Nicht nur in Leitungswasser oder in Analyseproben für den Trennungsgang, sondern auch im menschlichen Körper kommen Erdalkaliionen vor. Calciumionen haben im Körper einige wichtige Aufgaben, wie beim Aufbau der Knochen und der Blutgerinnung. Berühmt-berüchtigt in Laboren ist der Umgang mit einer wässrigen Lösung von Fluorwasserstoff, „Flusssäure" genannt, die bei unvorsichtigem Gebrauch die gefährliche Eigenschaft besitzt, Ca^{2+}-Ionen aus dem menschlichen Körper zu fällen.

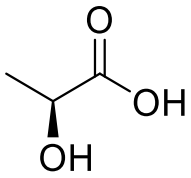
g) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Fällung von Ca^{2+}-Ionen mit verdünnter Flusssäure mit Angabe des Aggregatzustands/der Solvatation.

Blutplasma eines gesunden Menschen enthält Ca^{2+}-Ionen. Kommt Flusssäure auf die menschliche Haut, diffundiert sie hindurch und fällt Ca^{2+}-Ionen aus. Nehmen Sie an, dass die Konzentration an Ca^{2+}-Ionen $c(Ca^{2+}) = 1{,}00\ mmol \cdot L^{-1}$ beträgt und nicht unterschritten werden darf. Nehmen Sie für die Permeabilität der F^--Ionen durch die Haut $r_{F^-} = 2{,}00\ \mu mol \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$ an. Das Löslichkeitsprodukt von CaF_2 beträgt $K_L^0(CaF_2) = 3{,}90 \cdot 10^{-11}$.

h) Berechnen Sie den Radius eines kreisrunden HF(aq)-Flecks auf der Haut, sodass die Konzentration der Ca^{2+}-Ionen innerhalb von 10 Minuten unterschritten wird. Betrachten Sie das Blutplasma des Menschen als homogene, durchmischende Flüssigkeit mit einem Volumen von 5,25 L.

Aufgabe 2-06 Milchsäure 15 Punkte

Milchsäure ist ein Bestandteil zahlreicher Lebensmittel wie z.B. Sauerkraut oder Joghurt. In den meisten Lebensmitteln liegt Milchsäure als Racemat vor. Ein Enantiomer der Milchsäure, die sogenannte Fleischmilchsäure, wird als Produkt der Milchsäuregärung erhalten.



Fleischmilchsäure

a) *Benennen Sie das in der Abbildung dargestellte Enantiomer nach der IUPAC-Nomenklatur unter Verwendung der Cahn-Ingold-Prelog Nomenklatur zur Angabe der Konfiguration.*

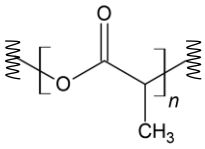
Milchsäure kann in Wasser protolysieren, wobei ein mesomeriestabilisiertes Anion entsteht. Die Hybridisierung des Kohlenstoffatoms der Carbonsäuregruppe beeinflusst hierbei die Stabilität des Anions.

b) *Zeichnen Sie alle mesomeren Grenzstrukturen des protolysierten Milchsäure-Anions und geben Sie die Hybridisierung aller Kohlenstoffatome an.*

Milchsäure ist eine polyfunktionale Verbindung, die auf unterschiedliche Arten mit sich selbst reagieren kann. Eine Möglichkeit ist die säurekatalysierte Dimerisierung unter wasserfreien Bedingungen.

c) *Zeichnen Sie das Reaktionsprodukt der Dimerisierung von Milchsäure ohne Berücksichtigung der Stereochemie.*

Eine andere Möglichkeit ist die Bildung von Polymeren mit der allgemeinen Struktur:



Polymilchsäure wird häufig im Gartenbau oder der Landwirtschaft eingesetzt (z.B. als Mulchfolie oder Müllbeutel).

d) Begründen Sie anhand der strukturellen Unterschiede, warum Polymilchsäure, im Gegensatz zu Polyethylen, besonders gut für oben genannte Anwendungen geeignet ist.

e) Nennen Sie die Art der Reaktion, die zur Bildung von Polymilchsäure führt.

Ein Zwischenprodukt der Polymilchsäureherstellung sind Oligomere. Die Kettenlänge eines unbekannten Oligomers wurde mittels Elementaranalyse bestimmt. Bei der vollständigen Verbrennung der Probe sind 5,384 mg Wasser und 16,91 mg CO_2 entstanden.

f) Berechnen Sie die Summenformel der Verbindung und bestimmen Sie anhand derer die Kettenlänge des Milchsäureoligomers. Stellen Sie dazu die allgemeine Summenformel für Polymilchsäure auf.

Aufgabe 2-07 Pyridin 30 Punkte

Pyridin ist eine heterocyclische Verbindung mit unangenehmem Geruch, die in großem Umfang als Synthesebaustein für verschiedene Arzneistoffe und Herbizide verwendet wird.

a) Begründen Sie, ob Pyridin aromatisch ist.

b) Zeichnen Sie fünf sinnvolle mesomere Grenzformeln des Pyridins (mit allen freien Elektronenpaaren). Markieren Sie die elektronenreichsten Kohlenstoffatome des Pyridins.

Mit elementarem Brom reagiert Pyridin unter Verwendung von Eisen(III)-bromid als Katalysator, wobei das Produkt **A** erhalten wird.

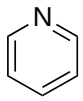
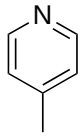
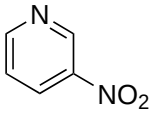
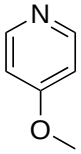
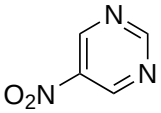
*c) Geben Sie die Struktur von Verbindung **A** an.*

In vielen organischen Reaktionen reagiert Pyridin als Base.

*d) Geben Sie die Struktur der konjugierten Säure **B** von Pyridin an. Begründen Sie, ob **B** in der oben beschriebenen Reaktion mit Brom reaktiver oder weniger reaktiv als Pyridin ist.*

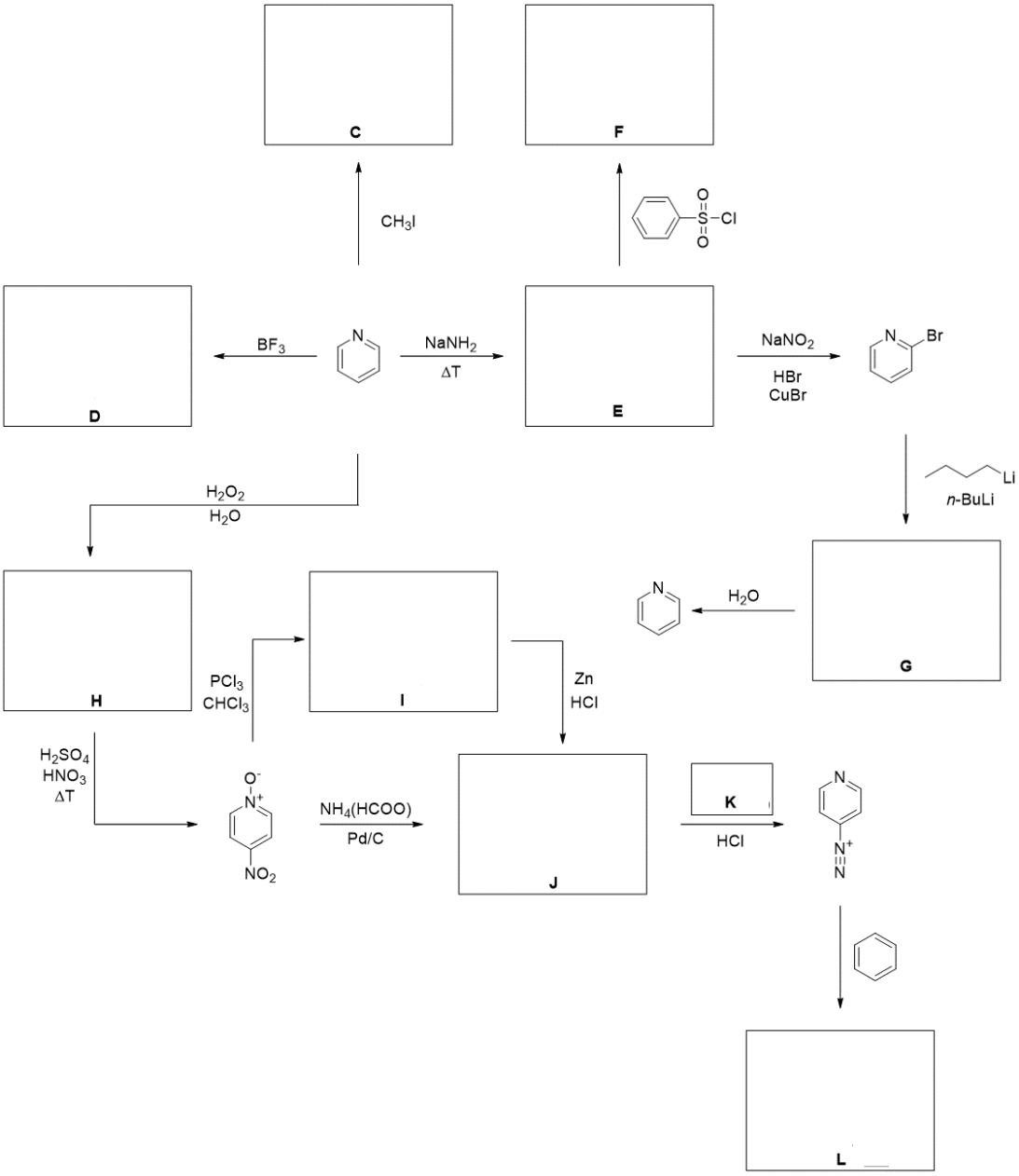
Die Basenstärke von Pyridinderivaten ist stark abhängig von Art und Position von Substituenten am Pyridinring.

e) Sortieren Sie die folgenden Verbindungen nach absteigender Basizität (1: am basischsten, 5: am wenigsten basisch).

Das folgende Syntheseschema zeigt einige Reaktionen von Pyridin und Pyridinderivaten, die in der organischen Synthese Verwendung finden.

*f) Vervollständigen Sie das abgebildete Syntheseschema, indem Sie die Strukturen der Verbindungen C–L angeben. Hinweis: Bei Verbindung **K** handelt es sich um ein Salz.*



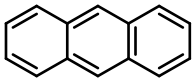
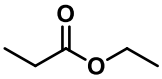
Zweite Runde: Lösungen

Aufgabe 2-01 Multiple Choice 10 Punkte

a) *Welches dieser Elemente hat eine größere Elektronegativität als Schwefel?*

☐	☐	X	X	☐
P	Be	O	Cl	Te

b) *Welche dieser Verbindungen ist bei Raumtemperatur und Normaldruck flüssig?*

☐	X	☐	X	☐
				

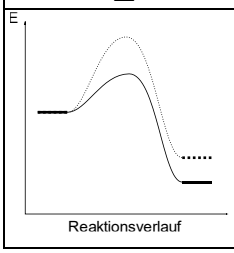
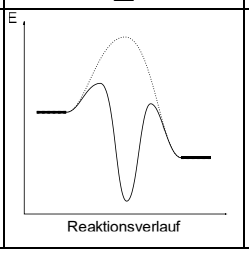
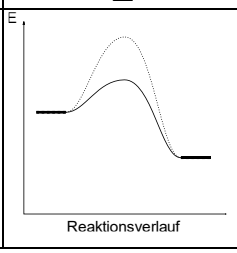
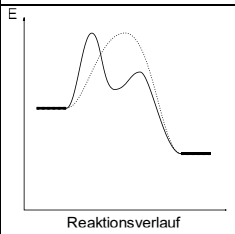
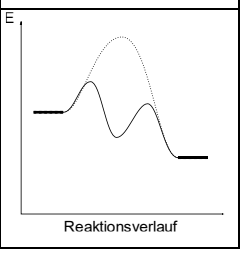
c) *Der Massenanteil eines Alkalimetalls in einer binären Verbindung mit Sauerstoff beträgt 59,0 %. Um welches Metall handelt es sich?*

☐	X	☐	☐	☐
Li	Na	K	Rb	Cs

d) *Wie lautet die Summenformel von 2-Chlor-1,3-dimethylcyclopentan?*

☐	X	☐	☐	☐
C_7H_9Cl	$C_7H_{13}Cl$	$C_7H_{12}Cl_2$	$C_7H_8Cl_2$	$C_7H_{11}Cl$

e) *Welches Energiediagramm beschreibt am besten die Wirkung eines Katalysators? In jedem der Graphen ist als hellgraue, gepunktete Linie das Energiediagramm der unkatalysierten Reaktion eingezeichnet.*

☐	☐	☐	☐	X
				

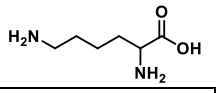
f) *Ein Luftballon wird mit 2,5 L Knallgas bei 1,2 bar und 25 °C gefüllt und angezündet. Wie viel Gramm Wasser entstehen bei der vollständigen Reaktion?*

☐	☐	☐	X	☐
0,73	1,09	1,32	1,45	2,18

g) *In welcher Verbindung liegt ein Atom mit der Oxidationsstufe +III vor?*

X	X	☐	☐	☐
$NaClO_2$	Fe_3O_4	H_2SO_3	NH_3	$POCl_3$

h) *Welche Ladung hat die Mehrheit der Lysinmoleküle (siehe Abbildung) in einer wässrigen Lösung bei pH 7?*



☐	X	☐	☐	☐
2+	1+	0	1–	2–

i) *Unter welchem Einfluss ändert sich die Gleichgewichtskonstante der endothermen Reaktion $C\ (s) + CO_2 \rightleftharpoons 2\ CO$?*

X	X	☐	☐	☐
Temperatur-verringerung	Druckerhöhung	Zugabe eines Katalysators	Abtrennung von Kohlenmonooxid	Hinzufügen von Koks

j) *In welcher Verbindung liegt mindestens eine π-Bindung vor?*

☐	☐	X	☐	X
BCl_3	BrF_3	CO_2	HF	N_2

Aufgabe 2-02 Aluhüt(t)e 15 Punkte

Im Jahr 2020 war eine erhöhte Nachfrage nach aus Aluminiumfolie hergestellten Kopfbedeckungen zu verzeichnen, weshalb wir uns hier der Herstellung dieses Metalls widmen wollen.

Aluminium wird großtechnisch durch die Schmelzflusselektrolyse von Aluminiumoxid hergestellt, wobei die Graphitanode zu Kohlenstoffdioxid reagiert. Der Elektrolyt ist dabei eine geschmolzene Mischung von Aluminiumoxid und Kryolith, die einen Schmelzpunkt von 950 °C hat. Reines Aluminiumoxid würde erst bei 2045 °C schmelzen. (Hinweis: Einige Details des Prozesses werden hier zur Vereinfachung außer Acht gelassen)

a) *Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Oxidations- und Reduktionsprozesse auf. Formulieren Sie die Gesamtgleichung. Geben Sie für alle Reaktionsteilnehmer den jeweiligen Aggregatzustand an.*

Oxidation:

$$C\,(s) + 2\,O^{2-}\,(l) \rightarrow CO_2\,(g) + 4\,e^-$$

Reduktion:

$$Al^{3+}\,(l) + 3\,e^- \rightarrow Al\,(l)$$

Gesamtgleichung:

$$2\,Al_2O_3\,(l) + 3\,C\,(s) \rightarrow 4\,Al\,(l) + 3\,CO_2\,(g)$$

Die Elektrolyse wird bei einer Spannung von 5 V mit einer Stromstärke von 200 kA durchgeführt.

b) *Berechnen Sie, welche Masse an Aluminium in einer Stunde hergestellt wird.*

$$Q = zFn = zF\frac{m}{M}$$

$$m = \frac{QM}{zF} = \frac{ItM}{zF} = \frac{200\ \text{kA} \cdot 3600\ \text{s} \cdot 26{,}98\ \text{g mol}^{-1}}{3 \cdot 96485\ \text{C mol}^{-1}} = 67{,}1\ \text{kg}$$

c) *Berechnen Sie, nach wie vielen Stunden eine Anode der Masse 5 t verbraucht ist.*

Es gilt analog zu Teilaufgabe b):

$$t = \frac{mzF}{IM} = \frac{5000\ \text{kg} \cdot 4 \cdot 96485\ \text{C mol}^{-1}}{200\ \text{kA} \cdot 12{,}00\ \text{g mol}^{-1}} = 8{,}04 \cdot 10^5\ \text{s} = 223\ \text{h}$$

Eine Weiterentwicklung der Schmelzflusselektrolyse besteht in der Verwendung von inerten Anoden, an welchen die Sauerstoffionen zu elementarem Sauerstoff reagieren. Vorteilhaft daran ist, dass die Anoden nicht ständig ausgetauscht werden müssen, was die Komplexität der Anlage reduziert. Der Nachteil besteht im erhöhten Bedarf an elektrischer Energie, die zugeführt werden muss.

d) *Berechnen Sie, wie viel % mehr elektrische Energie bei der Verwendung von inerten Anoden im Vergleich zu Graphitanoden verbraucht wird. Nehmen Sie an, dass der Vorgang unter Standardbedingungen abläuft. (Benötigte thermodynamische Daten: Al_2O_3 (s): ΔG_f^0 = -1582 kJ·mol^{-1}. CO_2 (g): ΔG_f^0 = -394 kJ·mol^{-1})*

Kohleanoden:

$$\begin{aligned}\Delta_R G^\circ &= 3 \cdot \Delta_f G^\circ\,(\text{CO}_2) + 4 \cdot \Delta_f G^\circ\,(\text{Al}) - \left(3 \cdot \Delta_f G^\circ\,(\text{C}) + 2 \cdot \Delta_f G^\circ\,(\text{Al}_2\text{O}_3)\right)\\ &= 3 \cdot (-394\ \text{kJ mol}^{-1}) + 4 \cdot 0 - \left(3 \cdot 0 + 2 \cdot (-1582\ \text{kJ mol}^{-1})\right)\\ &= 1982\ \text{kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Inerte Anoden:

$$2\ \text{Al}_2\text{O}_3\ (\text{l}) \rightarrow 4\ \text{Al}\ (\text{l}) + 3\ \text{O}_2\ (\text{g})$$

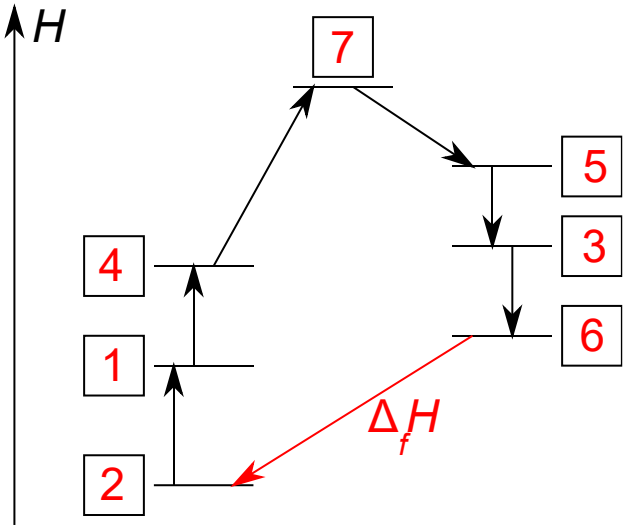
$$\begin{aligned}\Delta_R G^\circ &= 3 \cdot \Delta_f G^\circ\,(\text{O}_2) + 4 \cdot \Delta_f G^\circ\,(\text{Al}) - 2 \cdot \Delta_f G^\circ\,(\text{Al}_2\text{O}_3)\\ &= 3 \cdot 0 + 4 \cdot 0 - 2 \cdot (-1582\ \text{kJ mol}^{-1})\\ &= 3164\ \text{kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Mehrverbrauch:

$$\frac{3164\ \text{kJ mol}^{-1} - 1982\ \text{kJ mol}^{-1}}{1982\ \text{kJ mol}^{-1}} \cdot 100\ \% = 59{,}6\ \%$$

e) Ordnen Sie die Kästchen (1-7) den Zuständen in untenstehendem Energiediagramm zu, indem Sie die Zahlen eintragen. Zeichnen Sie dort auch die Standardbildungsenthalpie von Aluminiumoxid ein. Hinweis: Das Diagramm ist nicht maßstabsgetreu.

1	Al_2O_3 (s), 950 °C	2	Al_2O_3 (s), RT	3	Al (s) + O_2 (g), 660 °C	4	Al_2O_3 (l), 950 °C
5	Al (l) + O_2 (g), 660 °C	6	Al (s) + O_2 (g), RT	7	Al (l) + O_2 (g), 950 °C		



Aufgabe 2-03 Manche mögen's kalt 26 Punkte

Laura hat einige Freund*innen zu ihrer Geburtstagsparty eingeladen. Zur Erfrischung hat sie kohlensäurehaltige Getränke eingekauft. Kohlensäure entsteht reversibel beim Einleiten von Kohlenstoffdioxid in wässrige Lösungen.

a) Geben Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Bildung von Kohlensäure in diesem Prozess an.

$H_2O + CO_2 \rightleftharpoons H_2CO_3$

b) Kreuzen Sie die korrekte/n Aussage/n an: Die Löslichkeit von CO_2 in Wasser…

o steigt mit zunehmender Temperatur
X steigt mit abnehmender Temperatur
o sinkt mit abnehmender Temperatur

Das CO_2-Gas wird unter Druck eingeleitet, wobei sich 7 g CO_2 pro Liter Getränk lösen. Tatsächlich liegt nur ein Teil des eingeleiteten Kohlenstoffdioxids als Kohlensäure vor, der Rest als hydratisiertes CO_2(aq). Die Gleichgewichtskonstante ist $K = c(\text{Kohlensäure}) / c(CO_2(aq)) = 0{,}0017$.

c) Berechnen Sie die Massenkonzentration (in mg L^{-1}) von Kohlensäure in dem Getränk.

Insgesamt enthält das Getränk 7 g L^{-1} / 44,009 g mol^{-1} = 159 mmol L^{-1} CO_2.

$c(\text{Kohlensäure}) / c(CO_2(aq)) = 0{,}0017$
$\Leftrightarrow c(\text{Kohlensäure}) = 0{,}0017 \cdot c(CO_2(aq)) = 0{,}0017 \cdot (159\ \text{mmol L}^{-1} - c(\text{Kohlensäure}))$
$\Leftrightarrow (1 + 0{,}0017)\ c(\text{Kohlensäure}) = 0{,}2703\ \text{mmol L}^{-1}$
$\Leftrightarrow c(\text{Kohlensäure}) = 0{,}2703\ \text{mmol L}^{-1} / 1{,}0017 = 0{,}270\ \text{mmol L}^{-1}$

Das Getränk enthält also 0,270 mmol L^{-1} · 62,024 mg $mmol^{-1}$ = 16,7 mg L^{-1} Kohlensäure.

Hinweis: Die teilweise Protolyse der Kohlensäure zu Hydrogencarbonat kann bei der Berechnung vernachlässigt werden, da der Einfluss auf die Konzentration der Kohlensäure aufgrund der relativ dazu hohen Konzentration von Kohlendioxid sehr gering ist. Um bei 16,7 mg L^{-1} Kohlensäure eine Änderung von nur 0,1 mg L^{-1} zu bewirken, müssten ca. 7000/16,7*0,1 mg L^{-1} ≈ 40 mg L^{-1} Hydrogencarbonat gebildet werden. Das ist bei weitem nicht der Fall, da Kohlensäure nur eine mittelstarke Säure ist! Massenkonzentration in mg L^{-1}.

Bei 25 °C und einem Druck von 101,3 kPa beträgt die Löslichkeit von CO_2 nur 1,5 g pro Liter, Lauras Getränk ist also an CO_2 übersättigt.

d) Berechnen Sie, welches Gasvolumen bei diesen Bedingungen aus einem Glas mit 250 mL Getränk bis zur Einstellung des Gleichgewichts entweicht.

Es müssen 0,250 L · (7 – 1,5) g L^{-1} = 1,375 g CO_2 abgegeben werden, das sind

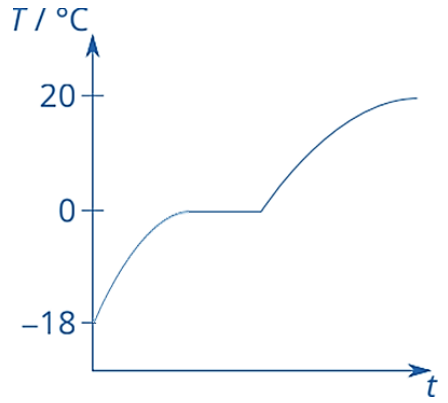
1,375 g / 44,009 g mol^{-1} = 31,2 mmol.

Aus dem idealen Gasgesetz folgt:
$V = nRT / p$ = 31,2 mmol · 8,3145 J mol^{-1} K^{-1} · 298 K / 101,3 kPa = 763 mL

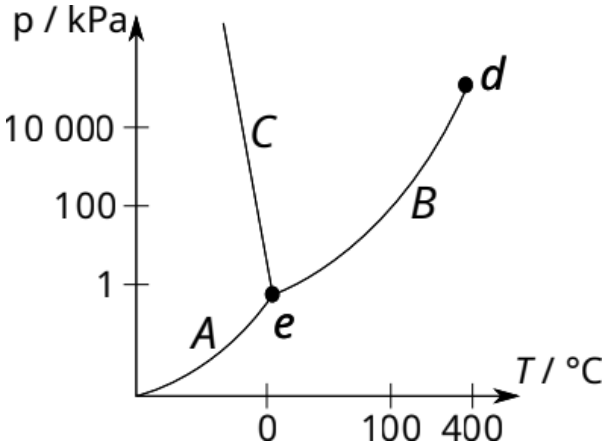
Alternativer Weg über das Molvolumen eines idealen Gases:
V = 24,464 ml·$mmol^{-1}$ · 31,2 mmol = 763 mL

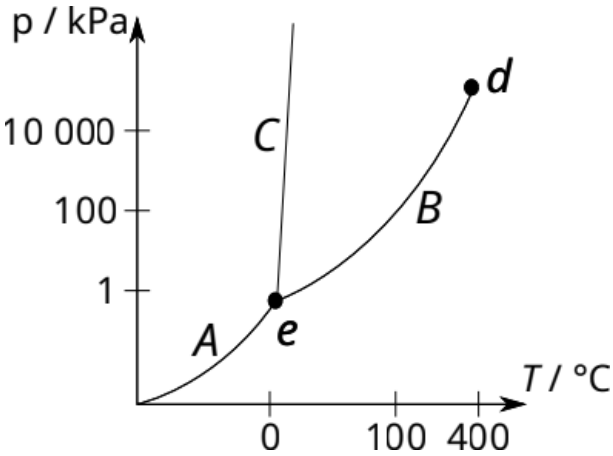
Um die Getränke gekühlt zu servieren, hat Laura in ihrem Tiefkühlschrank, in dem es –18 °C kalt ist, Eiswürfel mit einem Volumen von 5 cm³ hergestellt. Die Dichte von Eis beträgt bei dieser Temperatur 0,92 g·cm^{-3}. Nachdem sie die Eiswürfel aus dem Tiefkühlschrank herausgeholt hat, muss sie sich aber dringend um andere Vorbereitungen kümmern und vergisst die Eiswürfel in der 20 °C warmen Küche.

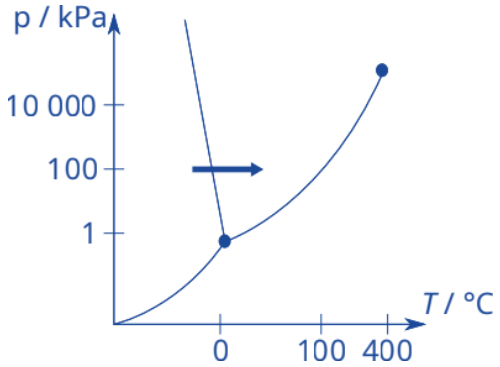
e) Skizzieren Sie den Temperaturverlauf der Eiswürfel beim Auftauen in einem T(t)-Diagramm. Skalieren Sie, soweit möglich, die Achsen Ihres Diagramms.



f) Begründen Sie, welches der folgenden Phasendiagramme das von Wasser ist, und zeichnen Sie mit einem Pfeil den Verlauf des Schmelzvorgangs der Eiswürfel ein.







Die Dichte von Wasser nimmt beim Gefrieren ab, dementsprechend schmilzt Eis bei erhöhtem Druck und die Schmelzkurve muss schräg nach links verlaufen, also ist das linke Diagramm das Phasendiagramm von Wasser.

g) Ordnen Sie den drei Linien (A, B, C) und den beiden Punkten (d, e) im Phasendiagramm den jeweils passenden der folgenden Begriffe zu:

- *kritischer Punkt*
- *Gefrierpunkt*
- *Verdampfungskurve*
- *Isochore*
- *Tripelpunkt*
- *Sublimationskurve*
- *Schmelzkurve*
- *Flammpunkt*

A: Sublimationskurve
B: Verdampfungskurve
C: Schmelzkurve
d: kritischer Punkt
e: Tripelpunkt

Gerade rechtzeitig bevor ihre Gäste kommen, hat Laura neue Eiswürfel hergestellt, von denen sie nun einige in genau 250 mL eines wässrigen Getränks gibt, das seit mehreren Stunden in der Küche stand. Die spezifische Wärmekapazität von Eis ist 2,09 kJ $kg^{-1}\cdot K^{-1}$, die von Wasser und dem Getränk 4,19 kJ $kg^{-1}\cdot K^{-1}$, die spezifische Schmelzwärme von Eis beträgt 334 $kJ\cdot kg^{-1}$. Das Getränk gefriert bei –3 °C.

h) Erklären Sie, wann die niedrigste Temperatur des Getränks erreicht wird, indem Sie beschreiben, in welchem Zustand die Eiswürfel dann vorliegen.

Die niedrigste Temperatur des Getränks wird erreicht, sobald die Eiswürfel und das restliche Getränk dieselbe Temperatur haben. In diesem Moment sind die Eiswürfel gerade vollständig geschmolzen und außerdem hat sich das zuvor gefrorene Wasser auf die Mischtemperatur aufgewärmt.

i) Berechnen Sie, wie viele Eiswürfel mindestens notwendig sind, um das Getränk auf weniger als 10 °C abzukühlen. Vernachlässigen Sie Wärmeaustausch mit der Umgebung.

Um 250 mL des Getränks ($T = T_{Küche}$ = 20 °C) auf 10 °C abzukühlen, muss eine Wärmemenge von
$Q = c \cdot m \cdot \Delta T$ = 4,19 kJ kg^{-1} K^{-1} · 0,250 kg · 10 K = 10,475 kJ
abgegeben werden. Ein Eiswürfel (m(Eis) = 0,92 · 5 g = 4,6 g) nimmt bis zum vollständigen Schmelzen eine Wärmemenge von
Q = (2,09 kJ kg^{-1} K^{-1} · 18 K + 334 kJ kg^{-1}) · 0,0046 kg = 1,709 kJ
auf und noch einmal
$Q = c \cdot m \cdot \Delta T$ = 4,19 kJ kg^{-1} K^{-1} · 0,0046 kg · 10 K = 0,193 kJ
während sich das Wasser des geschmolzenen Eiswürfels auf 10 °C aufwärmt. Bei Vernachlässigung des Wärmeaustausches mit der Umgebung sind
10,475 / (1,709 + 0,193) = 5,5
mindestens also sechs Eiswürfel notwendig.

j) Bestimmen Sie das maximale Massenverhältnis von Getränk und Eis, sodass das Getränk vollständig gefriert. Vernachlässigen Sie Wärmeaustausch mit der Umgebung.

Damit das Getränk vollständig gefriert, muss die von den sich auf –3 °C aufwärmenden Eiswürfeln aufgenommene Wärmemenge so groß sein, dass das Getränk auf –3 °C abgekühlt und die Erstarrungsenthalpie aufgenommen werden kann.
1 kg Eiswürfel nehmen beim Aufwärmen eine Wärmemenge von
$Q = c \cdot m \cdot \Delta T$ = 2,09 kJ kg^{-1} K^{-1} · 1 kg · 15 K = 31,35 kJ
auf. Beim Gefrieren einer Masse m von 20 °C warmem Getränk werden
Q = (4,19 kJ kg^{-1} K^{-1} · 23 K + 334 kJ kg^{-1}) · m = 430,4 kJ kg^{-1} · m
frei. Bei Vernachlässigung von Wärmeaustausch mit der Umgebung müssen beide Wärmemengen gleich groß sein, dann ist
m = 31,35 kJ / 430,4 kJ kg^{-1} = 0,073 kg
Damit das Getränk vollständig gefriert, darf das Massenverhältnis von Getränk und Eis maximal 0,073 sein.

Aufgabe 2-04 Backtriebmittel 15 Punkte

Weihnachten steht vor der Tür und in vielen Familien heißt das: Plätzchenbacken ist angesagt! Dabei darf häufig das Backtriebmittel nicht fehlen. Neben dem klassischen Backpulver gibt es noch viele weitere Arten von Backtriebmitteln, die man allgemein in chemische, biologische und physikalische Backtriebmittel einteilen kann. Gemeinsam ist allen, dass im Verlauf des Backprozesses Gase entstehen, die den Teig auflockern.

Bei chemischen Backtriebmitteln beruht die Gasbildung immer auf einer Reaktion. In diese Kategorie gehören z.B. Backpulver, Hirschhornsalz und Pottasche.

Backpulver ist meist eine Mischung aus Natriumhydrogencarbonat und Dinatriumdihydrogendiphosphat. In wässriger Lösung reagiert Letzteres mit Wasser unter Bildung von Natriumdihydrogenphosphat. Dieses reagiert dann mit dem Natriumhydrogencarbonat. Hirschhornsalz enthält unter anderem Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat und Ammoniumcarbamat ($NH_4NH_2CO_2$), wohingegen Pottasche ein Trivialname für Kaliumcarbonat ist. Um eine Gasentwicklung anzuregen, muss bei der Verwendung von Pottasche dem Teig noch eine Säure hinzugegeben werden. Dazu verwendet man beim Backen in der Regel Apfelessig oder Zitronensaft.

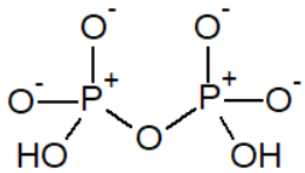
a) *Folgende Reaktionen chemischer Backtriebmittel finden in einem Teig (also näherungsweise in wässriger Lösung) unter Hitzeeinwirkung statt.*

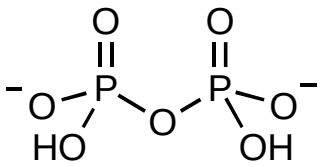
1. *Vervollständigen Sie untenstehende Reaktionsgleichungen in der Ionenschreibweise.*
2. *Ergänzen Sie, um welche Art von Reaktion es sich bei allen Reaktionen handelt.*

Backpulver:	$1\ NaHCO_3 + 1\ NaH_2PO_4 \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O\uparrow + 2\ Na^+ + HPO_4^-$
Hirschhornsalz:	$1\ NH_4HCO_3 \rightarrow NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow$
	$1\ (NH_4)_2CO_3 \rightarrow 2\ NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow$
	$1\ NH_4NH_2CO_2 \rightarrow 2\ NH_3\uparrow + CO_2\uparrow$
Pottasche:	$2\ K_2CO_3 + 2\ H_3O^+ \rightarrow CO_2\uparrow + 3\ H_2O\uparrow + 2\ K^+$
Reaktionstyp:	Säure-Base-Reaktion(en)

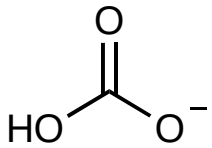
b) *Zeichnen Sie die Strukturformeln vom Dihydrogendiphosphat-Dianion und vom Hydrogencarbonat-Anion.*

Dihydrogendiphosphat





Hydrogencarbonat



Natron ist ein weiteres chemisches Backtriebmittel und entspricht Natriumhydrogencarbonat. Ähnlich wie bei Pottasche muss bei der Verwendung von Natron dem Teig noch eine Säure zugegeben werden, um die Gasentwicklung anzuregen.

c) *Für ein Plätzchenrezept werden 4,00 g Natron benötigt. Berechnen Sie das Volumen an Haushaltsessig ($\omega(CH_3COOH)$ = 5 %) in mL, das dem Rezept hinzugefügt werden muss, damit das gesamte Natron reagiert. Verwenden Sie ρ = 1,00 g cm^{-3} für die Dichte des Essigs.*

$NaHCO_3 + CH_3COOH \rightarrow CO_2 + H_2O + CH_3COONa$

➔ Natron und Essigsäure reagieren im Verhältnis 1:1

$M_{NaHCO_3} = 84{,}006\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$ → $n_{NaHCO_3} = \frac{m}{M} = \frac{4{,}00\ \mathrm{g}}{84{,}006\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}} \approx 0{,}0476\ \mathrm{mol} \triangleq n_{CH_3COOH}$

$M_{CH_3COOH} = 60{,}052\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

→ $m_{CH_3COOH} = M_{CH_3COOH} \cdot n_{CH_3COOH} = 60{,}052\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}} \cdot 0{,}0476\ \mathrm{mol} \approx 2{,}86\ \mathrm{g}$

$\omega_{CH_3COOH\ \text{in Haushaltsessig}} = 0{,}05$ → $m_{Haushaltsessig} = \frac{2{,}86\ \mathrm{g}}{0{,}05} \approx 57{,}2\ \mathrm{g}$

Mit $\rho = 1{,}00\ \mathrm{g \cdot cm^{-1}}$ gilt: $V_{Haushaltsessig} \approx 57{,}2\ \mathrm{mL}$

d) *Kreuzen Sie die korrekte(n) Aussage(n) zum Säure-Base-Konzept nach Brønstedt an.*

o Brønsted-Säuren sind immer Protonenakzeptoren.
X Brønsted-Säuren sind immer Protonendonatoren.
X Starke Säuren dissoziieren nahezu vollständig.
o Je höher der pKs-Wert, desto stärker die Säure.

Sie möchten das Plätzchenrezept mit dem Natron ausprobieren, stellen jedoch fest, dass Sie nur noch Essigessenz zu Hause haben. Auf dem Etikett ist die Konzentration der Essigessenz leider nicht mehr zu erkennen. Zum Glück enthält Ihr Chemiebaukasten auch eine Flasche Natronlauge (c = 0,100 mol·L^{-1}). Sie verdünnen 5,00 mL der Essigessenz auf 50,00 mL. Davon entnehmen Sie 5,00 mL und titrieren diese gegen Ihre Natronlauge. Der Verbrauch der Natronlauge beträgt dabei 20,90 mL.

e) Berechnen Sie die Konzentration der Essigessenz in mol/L und geben Sie den Faktor an, um den Sie die Essigessenz verdünnen müssen, um eine 5 %ige Lösung (in Massenprozent) zu erhalten.

$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$ → Reaktion im Verhältnis 1:1

$n_{NaOH} = c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = 0{,}100\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0{,}02090\ \text{L} = 0{,}00209\ \text{mol} = n_{CH_3COOH}(\text{verdünnt})$

$n_{CH_3COOH}(\text{Probe}) = 10 \cdot n_{CH_3COOH}(\text{verdünnt}) = 0{,}0209\ \text{mol}$

Schritt 3: $c_{Essigessenz} = \frac{n_{CH_3COOH}(Probe)}{V_{Essigessenz}} = \frac{0{,}0209\ \text{mol}}{0{,}00500\ \text{L}} = 4{,}18\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Für die molare Konzentration des Haushaltsessigs in Aufgabenteil c) gilt:

$$c_{Haushaltsessig} = \frac{n_{CH_3COOH}}{V_{Haushaltsessig}} = \frac{0{,}0476\ \text{mol}}{0{,}0572\ \text{L}} = 0{,}832\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\frac{c_{Essigessenz}}{c_{Haushaltsessig}} = \frac{4{,}18\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}{0{,}832\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} \approx 5{,}02$$

Die Essigessenz muss also um den Faktor 5 verdünnt werden.

Folgender Lösungsweg ab Schritt 3 wird ebenfalls akzeptiert:

$m_{CH_3COOH} = n_{CH_3COOH(\text{Probe})} \cdot M_{CH_3COOH} = 0{,}0209\ \text{mol} \cdot 60{,}032\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1{,}25\ \text{g}$

Für die Dichte der Essigessenz kann $\rho_{Essigessenz} \approx 1{,}0\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ angenommen werden; dann gilt: $\omega_{CH_3COOH} = \frac{m_{CH_3COOH}}{V_{Essigessenz} \cdot \rho_{Essigessenz}} = \frac{1{,}25\ \text{g}}{5{,}00\ \text{cm}^{-3} \cdot 1{,}0\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}} = 0{,}25$

Vergleich mit der Massenkonzentration des Haushaltsessigs ergibt: Verdünnung um den Faktor 5.

Aufgabe 2-05 Vom Leitungswasser zur Flusssäure – Gruppe-II-Elemente 30 Punkte

Die Elemente der zweiten Hauptgruppe, auch Erdalkalimetalle genannt, kommen weit verbreitet in der Natur vor und sind integraler Bestandteil von Gesteinen und Gewässern, aber auch von Lebewesen. Gruppe-II-Elemente befinden sich ebenfalls in unserem alltäglichen Leitungswasser. Sie sind für die „Härte" des Wassers verantwortlich.

a) Nennen Sie die beiden Elemente, die für die Härte des Leitungswassers hauptverantwortlich sind.

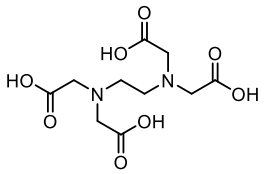
Ca bzw. Ca^{2+}
Mg bzw. Mg^{2+}

Diese Elemente treten in Form ihrer Ionen auf.

b) Geben Sie die jeweilige vollständige Elektronenkonfiguration der beiden Ionen an.

Mg^{2+}: $1s^2 2s^2 2p^6$
Ca^{2+}: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Viele zweiwertige Kationen können mithilfe einer komplexometrischen Titration quantitativ bestimmt werden. Als Chelatliganden werden meist Natriumsalze der H_4EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure, siehe Struktur rechts) verwendet.



H_4EDTA

c) Erklären Sie, warum Chelatkomplexe thermodynamisch stabiler und deren Dissoziation kinetisch stärker gehemmt ist, als bei entsprechenden Komplexen, die Cl^-, OH^- oder CN^- als Liganden haben.

Thermodynamische Begründung
In der Reaktionsgleichung $H_4EDTA + [Fe(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [Fe(EDTA)]^{2-} + 2\,H_2O + 4\,H_3O^+$ erkennt man gut, dass durch Komplexierung des Hexaaquaeisen(II)-Ions mit EDTA 6 Moleküle Wasser frei werden. Somit ist die Komplexbildung mit mehrdentaten Liganden entropisch begünstigt da dadurch eine positive freie Teilchenbilanz auftritt und die „Unordnung" im System erhöht wird.

Kinetische Begründungen:

Statistische Begründung: H_4EDTA ist ein sechszähniger Ligand und bindet Metallionen über seine Stickstoff- und Sauerstoffatome (siehe Molekülstruktur oben). Für eine Dissoziation eines (EDTA-)Chelatkomplexes ist es notwendig, dass zu einer bestimmten Zeit alle Koordinationsstellen vom Metallion entfernt vorliegen, da mehrere Koordinationsstellen in einem Molekül vereint sind. Da der Chelatligand mehrere Koordinationsstellen aufweist, ist die Wahrscheinlichkeit für eine zeitgleiche Trennung aller koordinativen Bindungen sehr viel geringer als bei einem einzähnigen Ligand wie $[CN]^-$, bei dem nur eine koordinative Bindung getrennt werden muss (siehe Modell von Schwarzenbach).

Sterische Begründung: Sterische Hinderung spielt bei der Stabilität der Chelatkomplexe auch eine Rolle. Ein großer Chelatligand hält ligandenverdrängende Ionen und Moleküle von der inneren Koordinationssphäre fern. Dadurch folgt eine höhere Stabilität.

Für einen anderen Versuch soll ein H_4EDTA/NaH_3EDTA-Puffer mit pH-Wert 4 hergestellt werden. Dafür werden 100 ml einer 0,1 M H_4EDTA-Lösung mit 0,1 M Natronlauge versetzt.

d) Berechnen Sie das Volumen der NaOH-Lösung, die der EDTA-Lösung hinzugegeben werden muss, um einen pH-Wert von 4 zu erreichen. Betrachten Sie dabei ausschließlich die erste Protolysestufe von H_4EDTA ($pK_S = 2$).

OH^--Ionen wirken als starke Base und deprotonieren H_4EDTA vollständig zu H_3EDTA^-. Es ist somit nach Zugabe von NaOH

$\mathrm{n(H_4EDTA)} = \mathrm{n_0(H_4EDTA)} - \mathrm{n(NaOH)}$
und
$\mathrm{n(H_3EDTA^-)} = \mathrm{n(NaOH)}$
Man rechnet hier mit Näherungen* und verwendet die Henderson-Hasselbalch-Gleichung mit Stoffmengen statt Konzentrationen, da sich alle Komponenten in derselben Lösung befinden.

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{S} + \log\left(\frac{n(\mathrm{H_3EDTA^-})}{n(\mathrm{H_4EDTA})}\right)$$

$\mathrm{n(H_3EDTA^-)}$ wird nach obiger Gleichung durch $\mathrm{n(NaOH)}$ ersetzt, der Stoffmenge an OH^--Ionen, die hinzugegeben wurde.

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{S} + \log\left(\frac{n(\mathrm{NaOH})}{n_0(\mathrm{H_4EDTA}) - n(\mathrm{NaOH})}\right)$$

$n_0(\mathrm{H_4EDTA})$ ist $c_0(\mathrm{H_4EDTA}) \cdot V_0 = 0{,}01\ \mathrm{mol}$
Man formt um zu

$$n(\mathrm{NaOH}) = \frac{n_0(\mathrm{H_4EDTA}) \cdot 10^{\,\mathrm{pH}-\mathrm{p}K_\mathrm{S}}}{1 + 10^{\,\mathrm{pH}-\mathrm{p}K_S}}$$

$$n(\mathrm{NaOH}) = \frac{0{,}01\ \mathrm{mol} \cdot 10^{4-2}}{1 + 10^{4-2}} \approx 9{,}90 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol}$$

D.h. nach $c = \frac{n}{V}$ und

$$V(\mathrm{NaOH}) = \frac{n(\mathrm{NaOH})}{c(\mathrm{NaOH})} = 9{,}9 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{L}$$

benötigt man ca. <u>99 mL</u> der Natronlauge.

<u>Alternativer Rechenweg</u>

Es kann auch mit der Gleichgewichtskonstante K_S gerechnet werden. Die eckigen Klammern stehen als Bezeichner für Stoffmengenkonzentrationen.

$$K_\mathrm{S} = \frac{[\mathrm{H_3EDTA^-}][\mathrm{H^+}]}{[\mathrm{H_4EDTA}]}$$

Die Stoffmengenkonzentration der H^+-Ionen wird aus dem gegebenen pH-Wert berechnet und $[H_3EDTA^-]$ wird analog zur obigen Rechnung durch die Stoffmenge des zugegebenen NaOH ersetzt ($[\mathrm{NaOH}] \cdot V_{\mathrm{NaOH}}$). $[H_4EDTA]$ wird durch den Ausdruck der Stoffmengen nach der Deprotonierung mit NaOH ersetzt ($[\mathrm{H_4EDTA}]_0 \cdot V_0 - [\mathrm{NaOH}] \cdot V_{\mathrm{NaOH}}$). Alle Stoffmengen werden auf das Gesamtvolumen ($V_{\mathrm{NaOH}} + V_0$) bezogen (was den Konzentrationen im Gemisch mit zugegebener NaOH-Lösung entspricht und letztendlich nach Kürzen von $\frac{1}{V_{\mathrm{NaOH}}+V_0}$ zu einem Ausdruck der Stoffmengen führt). Es wird dann nach V_{NaOH} umgeformt und die gegebenen Werte eingesetzt.

$$\frac{K_S}{10^{-pH}} = \frac{[NaOH] \cdot \frac{V_{NaOH}}{V_{NaOH} + V_0}}{[H_4EDTA]_0 \cdot \frac{V_0}{V_{NaOH} + V_0} - [NaOH] \cdot \frac{V_{NaOH}}{V_{NaOH} + V_0}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{K_S}{10^{-pH}} = \frac{[NaOH] \cdot V_{NaOH}}{[H_4EDTA]_0 \cdot V_0 - [NaOH] \cdot V_{NaOH}}$$

$$\Leftrightarrow V_{NaOH} = \frac{K_S \cdot [H_4EDTA]_0 \cdot V_0}{10^{-pH} \cdot [NaOH] \cdot \left(\frac{K_S}{10^{-pH}} + 1\right)}$$

$$V_{NaOH} = \frac{10^{-2} \cdot 0{,}1 \frac{mol}{L} \cdot 0{,}1\ L}{10^{-4} \cdot 0{,}1 \frac{mol}{L} \cdot \left(\frac{10^{-2}}{10^{-4}} + 1\right)}$$

$$= 99 \cdot 10^{-3}\ L \triangleq 99\ mL$$

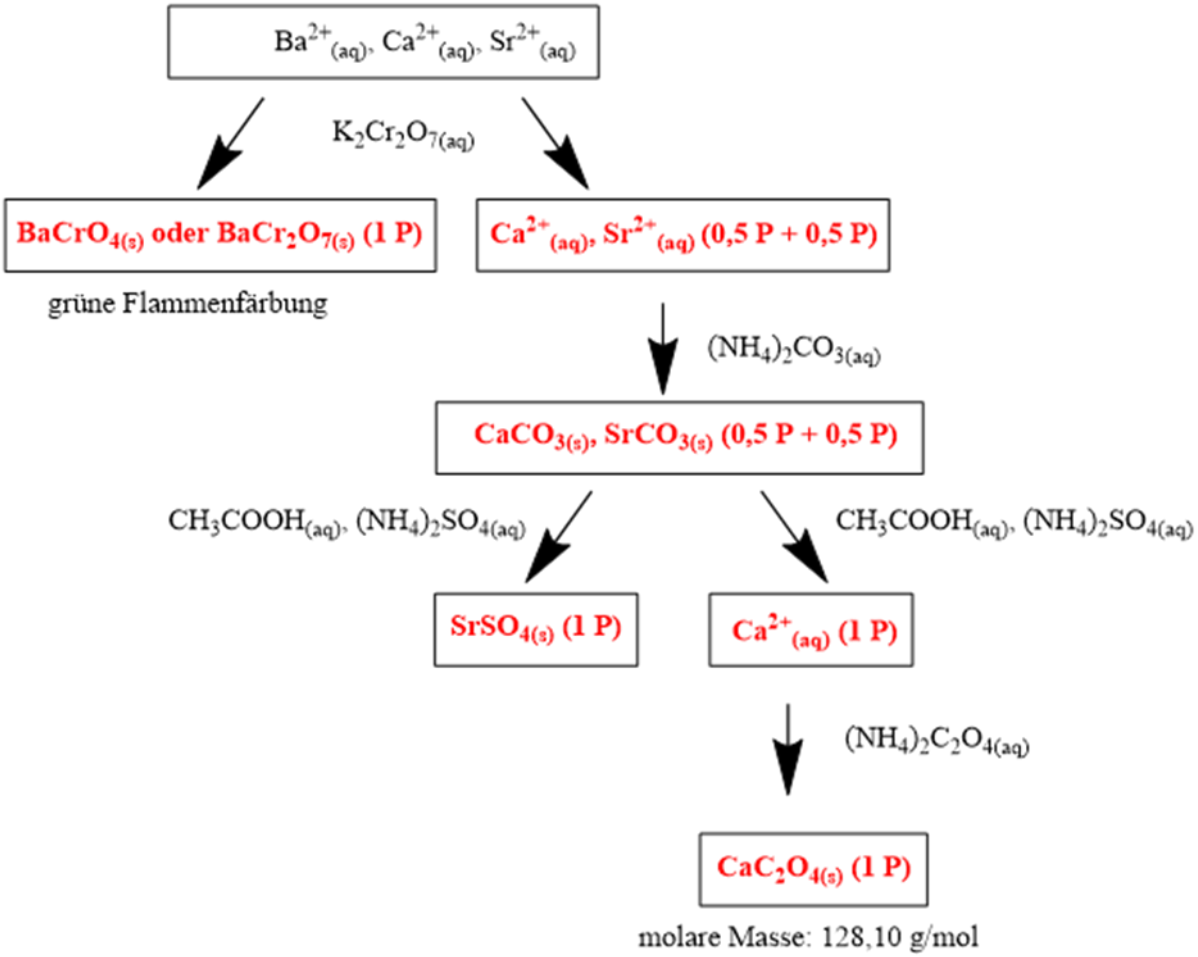
<u>* Näherungen</u>

Im Zuge der obenstehenden pH-Berechnung wurden mehrere Näherungen vorgenommen.

1. K_W wurde vernachlässigt (was bei gegebenem K_S-Wert der Säure und der Konzentrationen in der Mischung eine plausible Näherung darstellt).
2. Die Abhängigkeit von K_W mit der Temperatur wurde vernachlässigt (es wurde keine Temperatur vorgegeben und K_W sowieso vernachlässigt).
3. Die Abhängigkeit von K_S mit der Temperatur wurde vernachlässigt (es wurde nur ein K_S-Wert vorgegeben und dieser soll bei nicht gegebener Temperatur verwendet werden).
4. Es wird angenommen, dass die Protolyse mit NaOH vollständig bezüglich der ersten Stufe abläuft (was in sehr guter Näherung stimmt, allerdings bei Berücksichtigung zu einem anderen Rechenausdruck führte).
5. Aktivitäten wurden als Konzentrationen genähert (was in verdünnten Lösungen eine gute Näherung darstellt).
6. Nur die erste Protolysestufe wurde beachtet (wie gefordert im Aufgabentext).

Bevor man eine quantitative Analyse wie die Titration von bestimmten Ionen durchführt, ist es wichtig zu wissen, welche Ionen in einer Probe vorhanden sind. Dafür ermittelt man anhand einer Reihe von qualitativen Nachweisreaktionen die Präsenz der Ionen. Ein Schema zur Trennung und für den Nachweis von Ionen wird Trennungsgang genannt. Die zu trennenden Ionen werden aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften in verschiedene Gruppen eingeordnet. Im Folgenden wird der Trennungsgang der sogenannten Ammoniumcarbonatgruppe betrachtet.

Ionenlotto - Ammoniumcarbonatgruppe:



e) Vervollständigen Sie das obenstehende Schema mit den Verhältnisformeln der zugehörigen Ionen bzw. Präzipitate, in denen die gesuchten Metalle vorkommen. Markieren Sie dabei jeweils den Aggregatzustand bzw. Lösungszustand, wie im Schema gezeigt.

Wird zu wässrigen Lösungen der Verbindungen $BeCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$ und $SrCl_2$ verdünnte wässrige Natronlauge hinzugegeben, so wird die Bildung eines weißen Niederschlags beobachtet. Bei Zugabe konzentrierter Natronlauge löst sich nur einer der Niederschläge wieder auf.

f) Formulieren Sie eine exemplarische Reaktionsgleichung der Fällungsreaktion mit Angabe des Aggregatzustands/der Solvatation, und geben Sie an, welcher der Niederschläge sich in konz. NaOH löst.

Exemplarische Reaktionsgleichung

$$Mg^{2+}{}_{(aq)} + 2\ OH^{-}{}_{(aq)} \rightarrow Mg(OH)_{2(s)}$$

$Be(OH)_2$ löst sich durch Zugabe der konzentrierten Natronlauge wieder auf.

Nicht nur in Leitungswasser oder in Analyseproben für den Trennungsgang, sondern auch im menschlichen Körper kommen Erdalkaliionen vor. Calciumionen haben im Körper einige wichtige Aufgaben, wie beim Aufbau der Knochen und der Blutgerinnung. Berühmt-berüchtigt in Laboren ist der Umgang mit einer wässrigen Lösung von Fluorwasserstoff, „Flusssäure" genannt, die bei unvorsichtigem Gebrauch die gefährliche Eigenschaft besitzt, Ca^{2+}-Ionen aus dem menschlichen Körper zu fällen.

g) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Fällung von Ca^{2+}-Ionen mit verdünnter Flusssäure mit Angabe des Aggregatzustands/der Solvatation.

$$2\ HF_{(aq)} + Ca^{2+}{}_{(aq)} \rightarrow CaF_{2(s)} + 2\ H^{+}{}_{(aq)}$$

Blutplasma eines gesunden Menschen enthält Ca^{2+}-Ionen. Kommt Flusssäure auf die menschliche Haut, diffundiert sie hindurch und fällt Ca^{2+}-Ionen aus. Nehmen Sie an, dass die Konzentration an Ca^{2+}-Ionen $c(Ca^{2+}) = 1{,}00\ mmol \cdot L^{-1}$ beträgt und nicht unterschritten werden darf. Nehmen Sie für die Permeabilität der F^--Ionen durch die Haut $r_{F^-} = 2{,}00\ \mu mol \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$ an. Das Löslichkeitsprodukt von CaF_2 beträgt $K_L^0(CaF_2) = 3{,}90 \cdot 10^{-11}$.

h) Berechnen Sie den Radius eines kreisrunden $HF_{(aq)}$-Flecks auf der Haut, sodass die Konzentration der Ca^{2+}-Ionen innerhalb von 10 Minuten unterschritten wird. Betrachten Sie das Blutplasma des Menschen als homogene, durchmischende Flüssigkeit mit einem Volumen von 5,25 L.

Zunächst wird die kritische F^--Ionen-Konzentration aus dem Löslichkeitsprodukt bestimmt, die durch Diffusion aus dem HF-Fleck durch die Haut erreicht werden muss.

$$K_L(CaF_2) = c(Ca^{2+}) \cdot c(F^-)^2$$

$$c(F^-_{krit}) = \sqrt{\frac{K_L}{c_{krit}(Ca^{2+})}} = \sqrt{\frac{3{,}90 \cdot 10^{-11} \frac{mol^3}{L^3}}{1{,}00 \cdot 10^{-3} \frac{mol}{L}}} \approx 1{,}97 \cdot 10^{-4} \frac{mol}{L}$$

Dann bestimmt man die Stoffmenge an F^--Ionen, die diese Konzentration im Blutplasma ergibt (HF liegt unter physiologischen Bedingungen nahezu vollständig deprotoniert vor).

$$c = \frac{n}{V} \Rightarrow n(F^-) = c(F^-_{krit}) \cdot V_{Blutplasma} = 1{,}97 \cdot 10^{-4} \frac{mol}{L} \cdot 5{,}25\ L \approx 1{,}03 \cdot 10^{-3}\ mol$$

Für die Diffusionsrate gilt (wie man aus der Einheit ablesen kann)

$$r_{F^-} = \frac{n}{t \cdot A} \Rightarrow A = \frac{n}{t \cdot r_{F^-}} = \frac{1{,}03 \cdot 10^{-3}\ mol}{10{,}0\ min \cdot 2{,}00 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{min\ cm^2}} = 51{,}5\ cm^2.$$

Das Ergebnis wurde mit Zwischenrundungen erhalten. Wird mit weniger Rundungen gerechnet, erhält man 51,8 cm².

Aus der Fläche kann mithilfe der Kreisformel der Radius bestimmt werden.

$$A = \pi \cdot R^2 \Rightarrow R = \sqrt{\frac{A}{\pi}} = \sqrt{\frac{51{,}5\ cm^2}{\pi}} \approx 4{,}05\ cm$$

<u>Alternativer Rechenweg</u>

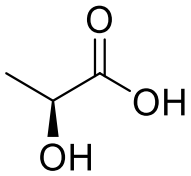
Die Rechnung ohne Zwischenschritte liefert eine zusammengesetzte Formel

$$R = \sqrt{\frac{\sqrt{\frac{K_L}{c_{krit}(Ca^{2+})}} \cdot V_{Blutplasma}}{t \cdot r_{F^-} \cdot \pi}} \approx 4{,}06\ cm$$

und ebenso das korrekte Ergebnis.

Aufgabe 2-06 Milchsäure 15 Punkte

Milchsäure ist ein Bestandteil zahlreicher Lebensmittel wie z.B. Sauerkraut oder Joghurt. In den meisten Lebensmitteln liegt Milchsäure als Racemat vor. Ein Enantiomer der Milchsäure, die sogenannte Fleischmilchsäure, wird als Produkt der Milchsäuregärung erhalten.



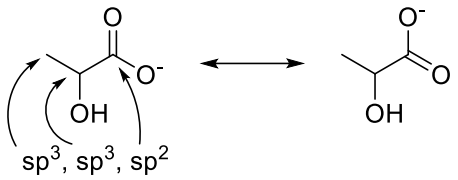
Fleischmilchsäure

a) Benennen Sie das in der Abbildung dargestellte Enantiomer nach der IUPAC-Nomenklatur unter Verwendung der Cahn-Ingold-Prelog Nomenklatur zur Angabe der Konfiguration.

(*S*)-2-Hydroxypropansäure

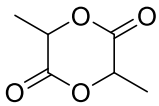
Milchsäure kann in Wasser protolysieren, wobei ein mesomeriestabilisiertes Anion entsteht. Die Hybridisierung des Kohlenstoffatoms der Carbonsäuregruppe beeinflusst hierbei die Stabilität des Anions.

b) Zeichnen Sie alle mesomeren Grenzstrukturen des protolysierten Milchsäure-Anions und geben Sie die Hybridisierung aller Kohlenstoffatome an.

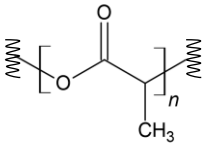


Milchsäure ist eine polyfunktionale Verbindung, die auf unterschiedliche Arten mit sich selbst reagieren kann. Eine Möglichkeit ist die säurekatalysierte Dimerisierung unter wasserfreien Bedingungen.

c) Zeichnen Sie das Reaktionsprodukt der Dimerisierung von Milchsäure ohne Berücksichtigung der Stereochemie.



Eine andere Möglichkeit ist die Bildung von Polymeren mit der allgemeinen Struktur:



Polymilchsäure wird häufig im Gartenbau oder der Landwirtschaft eingesetzt (z.B. als Mulchfolie oder Müllbeutel).

d) Begründen Sie anhand der strukturellen Unterschiede, warum Polymilchsäure, im Gegensatz zu Polyethylen, besonders gut für oben genannte Anwendungen geeignet ist.

- Strukturelle Unterschiede: Polyethylen: lange Kohlenwasserstoffkette, Polymilchsäure: Monomere durch Esterbindungen verknüpft

- Esterbindungen durch Hydrolyse spaltbar → Polymilchsäure ist biologisch abbaubar.

- Polyethylen hat hingegen keine funktionellen Gruppen und ist schwer biologisch abbaubar.

- Zusatz (nicht gefordert): Enzyme (Hydrolasen) können Polymilchsäure spalten, die Monomere (Milchsäure) sind Moleküle des normalen Stoffwechsels und können somit von den Mikroorganismen verwertet ("gefressen") werden.

e) Nennen Sie die Art der Reaktion, die zur Bildung von Polymilchsäure führt.

Polykondensation oder Veresterung

Ein Zwischenprodukt der Polymilchsäureherstellung sind Oligomere. Die Kettenlänge eines unbekannten Oligomers wurde mittels Elementaranalyse bestimmt. Bei der vollständigen Verbrennung der Probe sind 5,384 mg Wasser und 16,91 mg CO_2 entstanden.

f) Berechnen Sie die Summenformel der Verbindung und bestimmen Sie anhand derer die Kettenlänge des Milchsäureoligomers. Stellen Sie dazu die allgemeine Summenformel für Polymilchsäure auf.

1. Schritt: allgemeine Summenformel. $C_{3x}H_{4x+2}O_{2x+1}$

Gedankengang (nicht gefordert): Mit jeder neuen Milchsäureeinheit wird die Anzahl von C um drei größer. Bei einem Polymer mit x Monomeren sind es dementsprechend 3x C-Atome. Da es sich um eine Kondensationsreaktion handelt, wird bei jeder Kettenverlängerung ein H_2O-Molekül abgespalten, womit die Anzahl an H und O nicht einfach die Summe der im Monomer enthaltenen H- und O-Atome ist.

2. Schritt: Verhältnis von H und C bestimmen.

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n_{\mathrm{H}} = \frac{2 \cdot m_{\mathrm{H_2O}}}{M_{\mathrm{H_2O}}} = \frac{2 \cdot 5{,}384 \cdot 10^{-3}\ g}{18{,}01 \frac{g}{\mathrm{mol}}} = 597{,}9\ \mu\mathrm{mol}$$

$$n_{\mathrm{C}} = \frac{m_{\mathrm{CO_2}}}{M_{\mathrm{C}}} = \frac{16{,}91 \cdot 10^{-3}\ g}{44{,}01 \frac{g}{\mathrm{mol}}} = 384{,}2\ \mu\mathrm{mol}$$

$$\frac{n_{\mathrm{H}}}{n_{\mathrm{C}}} = \frac{597{,}9\ \mu\mathrm{mol}}{384{,}2\ \mu\mathrm{mol}} = \frac{1{,}556}{1} = \frac{14}{9}$$

3. Schritt: Berechnung von x.

Bei neun C-Atomen muss x = 3 sein. Oder: bei 14 H-Atomen muss x = 3 sein.

$9 = 3x \;\; => \;\; x = 3$ oder $14 = 4x + 2 \;\; => \;\; x = 3$

Damit handelt es sich um ein Trimer $C_9H_{14}O_7$.

Zum Verständnis, aber nicht gefordert:

4. Schritt: Wäre auch ein Polymer möglich, dessen Anzahl an Monomeren ein ganzzahliges Vielfaches der Zahl 3 ist, da aus der Elementaranalyse nur das Molverhältnis bekannt ist, aber nicht die molare Masse? (nicht gefordert)

Nein. Im Gegensatz zur Anzahl der C-Atome ist die Anzahl der H-Atome kein ganzzahliges Vielfaches der Anzahl der Monomere, da bei jeder Reaktion Wasser abgespalten wird. Damit ist das C/H-Verhältnis zweier Polymere, deren Monomeranzahl ganzzahlige Vielfache voneinander sind, nicht gleich.

Beweis:

Wir haben ein Polymer A, welches x Monomere hat und Polymer B, welches yx Monomere hat. Dabei gilt:

$$x \in \mathbb{N}\,;\; y \in \mathbb{R}$$

und

$$x \neq yx \;\; => \;\; y \neq 1$$

weil bei y = 1 Polymer A und B die gleiche Anzahl an Monomeren hätten und folglich auch das gleiche C/H-Verhältnis haben müssen.

Nun prüfen wir, für welche y das Verhältnis von C und H in Polymer A und B gleich sind:

$$\frac{n_{\mathrm{C,A}}}{n_{\mathrm{H,A}}} = \frac{n_{\mathrm{C,B}}}{n_{\mathrm{H,B}}}$$

$$\frac{3x}{4x+2} = \frac{3yx}{4yx+2} \quad | \div 3x$$

$$\frac{1}{4x+2} = \frac{y}{4yx+2} \quad | \cdot (4x+2)$$

$$1 = \frac{4yx+2y}{4yx+2} \quad | \cdot (4yx+2)$$

$$4yx + 2 = 4yx + 2y \quad | - 4yx \quad | \div 2$$

$$y = 1$$

Das bedeutet: Nur wenn y gleich 1 ist, d.h. wenn zwei Polymere die gleiche Monomeranzahl haben, dann ist das C/H-Verhältnis von Polymer A und B gleich. Oder anders: Wenn zwei Polymere eine unterschiedliche Monomeranzahl besitzen, dann ist das C/H-Verhältnis unterschiedlich. Das steht aber im Widerspruch zu unserer Bedingung, dass y nicht gleich 1 ist und Polymer A und B nicht die gleiche Monomeranzahl haben.

Aufgabe 2-07 Pyridin 30 Punkte

Pyridin ist eine heterocyclische Verbindung mit unangenehmem Geruch, die in großem Umfang als Synthesebaustein für verschiedene Arzneistoffe und Herbizide verwendet wird.

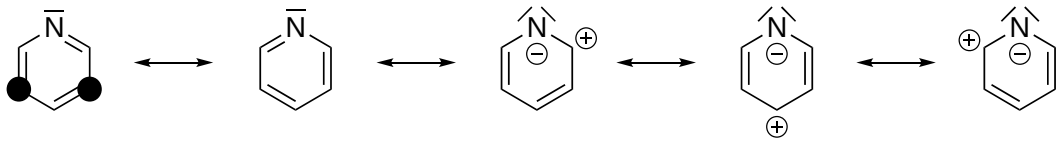
a) Begründen Sie, ob Pyridin aromatisch ist.

Pyridin ist aromatisch,
da es die Hückel-Regel erfüllt:

- cyclisch
- planar
- konjugiert

6 = 4n+2 π-Elektronen

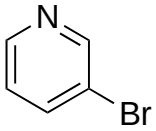
b) Zeichnen Sie fünf sinnvolle mesomere Grenzformeln des Pyridins (mit allen freien Elektronenpaaren). Markieren Sie die elektronenreichsten Kohlenstoffatome des Pyridins.



● elektronenreichstes C-Atom

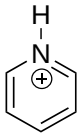
Mit elementarem Brom reagiert Pyridin unter Verwendung von Eisen(III)-bromid als Katalysator, wobei das Produkt **A** erhalten wird.

*c) Geben Sie die Struktur von Verbindung **A** an.*



In vielen organischen Reaktionen reagiert Pyridin als Base.

*d) Geben Sie die Struktur der konjugierten Säure **B** von Pyridin an. Begründen Sie, ob **B** in der oben beschriebenen Reaktion mit Brom reaktiver oder weniger reaktiv als Pyridin ist.*



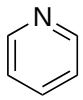
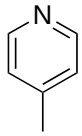
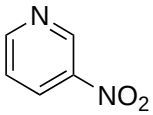
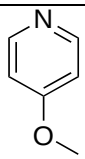
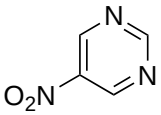
Pyridin reagiert in der Bromierung als Nucleophil.

Durch Protonierung wird das aromatische System elektronenärmer, reagiert somit weniger nucleophil.

B ist somit weniger reaktiv als Pyridin.

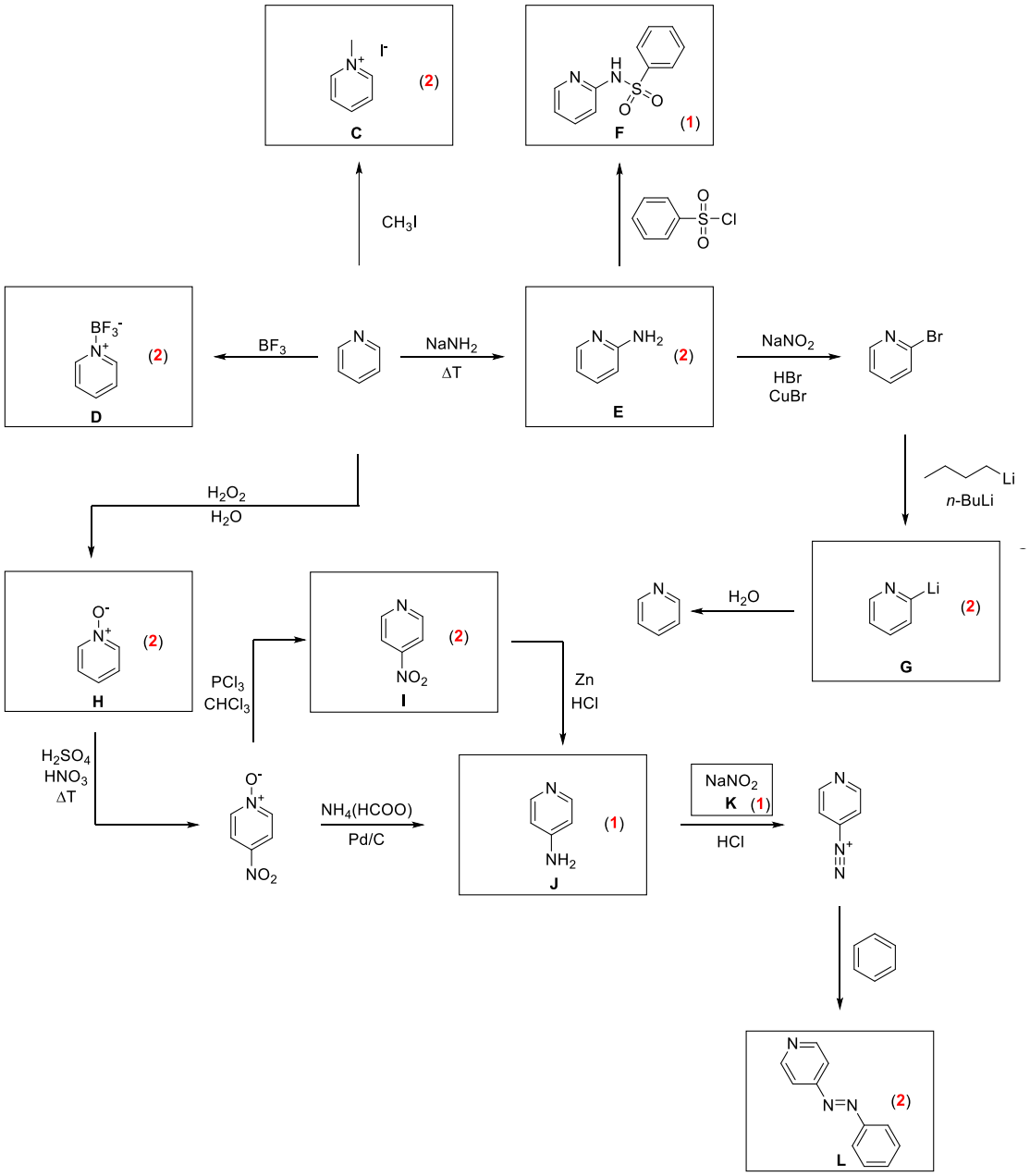
Die Basenstärke von Pyridinderivaten ist stark abhängig von Art und Position von Substituenten am Pyridinring.

e) Sortieren Sie die folgenden Verbindungen nach absteigender Basizität (1: am basischsten, 5: am wenigsten basisch).

				
3 (5,23)	2 (5,98)	4 (1,18)	1 (6,47)	5 (0,7)

Das folgende Syntheseschema zeigt einige Reaktionen von Pyridin und Pyridinderivaten, die in der organischen Synthese Verwendung finden.

*f) Vervollständigen Sie das abgebildete Syntheseschema, indem Sie die Strukturen der Verbindungen C–L angeben. Hinweis: Bei Verbindung **K** handelt es sich um ein Salz.*



Auswahlverfahren 3. Runde 2021 Klausur 1

Vorname: _____

Nachname: _____

Geburtsdatum: _____

Bundesland: _____

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 auf dem **Antwortbogen**, nichts anderes wird korrigiert!
Schmierpapier	Benutzen Sie die freien Rückseiten. Das dort Geschriebene wird allerdings nicht bewertet.

Viel Erfolg!

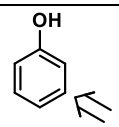
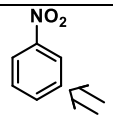
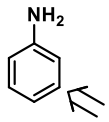
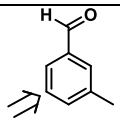
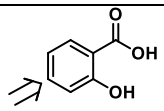
Aufgabe 3-01 Multiple Choice 10 Punkte

Kreuzen Sie die korrekte/n Antwort/en an. Auch wenn die Fragen so formuliert sind, als wäre nur eine Antwort richtig, kann in jeder Teilaufgabe mehr als eine richtige Antwortmöglichkeit gegeben sein.

a) Welches dieser Elemente hat einen kleineren Atomradius als Phosphor?

☐	☐	☐	☐	☐
Bi	Cl	Ge	N	Tl

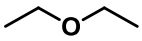
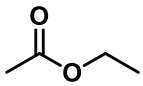
b) Welches der folgenden Benzenderivate reagiert mit einem Elektrophil bevorzugt an der markier-ten Position?

☐	☐	☐	☐	☐
				

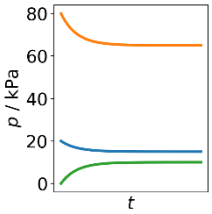
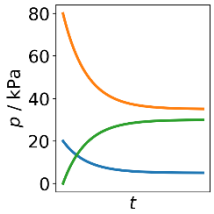
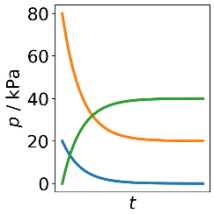
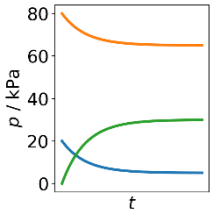
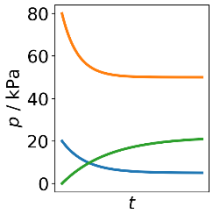
c) Welches dieser Salze ist farblos?

☐	☐	☐	☐	☐
AgI	CuCl	$FeBr_3$	PbS	$ZnSO_4$

d) Welches dieser Lösungsmittel ist protisch?

☐	☐	☐	☐	☐
	H_2O		CH_3OH	

e) Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $N_2 + 3\ H_2 \rightleftharpoons 2\ NH_3$ beträgt unter gegebenen Bedingungen 42,0. Welcher Graph zeigt den Verlauf der Partialdrücke während der Reaktion, ausgehend von einem Gemisch aus 200 mbar N_2 und 800 mbar H_2 bei konstantem Volumen?

☐	☐	☐	☐	☐
				

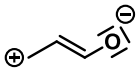
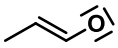
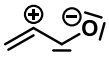
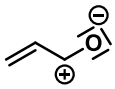
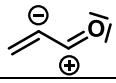
f) Was ist eine Eigenschaft aller spontan ablaufenden Reaktionen?

☐	☐	☐	☐	☐
exergon	exotherm	exerzit	isenthalp	isentrop

g) Natürliches Lithium mit der molaren Masse 6,938 u enthält zwei Isotope: ^6Li (6,015 122 u) und ^7Li (7,016 003 u)? Welchen Stoffmengenanteil hat ^7Li an natürlichem Lithium?

☐	☐	☐	☐	☐
0,882	0,904	0,922	0,931	0,967

h) Welche ist eine mögliche mesomere Grenzformel von Acrolein?

☐	☐	☐	☐	☐
				

i) Wie viele Normalschwingungen gibt es in einem P_4-Molekül?

☐	☐	☐	☐	☐
3	4	5	6	7

j) In welchem pH-Bereich liegt der Äquivalenzpunkt der Titration von Essigsäure mit Natronlauge?

☐	☐	☐	☐	☐
< 2	2–7	7	7–12	> 12

Aufgabe 3-02 Qualitative Analyse – Qualitatives Chaos 24 Punkte

Lisa macht zurzeit eine Ausbildung in der chemischen Industrie. Heute hat ihr Ausbilder für sie eine neue knifflige Aufgabe vorbereitet. Er hat sieben unbekannte ionische Verbindungen in sieben nummerierten Flaschen bereitgestellt. Er teilt Lisa mit, dass folgende Verbindungen enthalten sind:

Ammoniumiodid (NH_4I), Bariumperchlorat ($Ba(ClO_4)_2$), Eisen(III)-chlorid ($FeCl_3$), Kaliumhydroxid (KOH), Kupfer(II)-sulfat ($CuSO_4$), Natriumcarbonat (Na_2CO_3), Silbernitrat ($AgNO_3$)

Lisa soll nun mit einer qualitativen Analyse die einzelnen Verbindungen identifizieren. Sie entnimmt von jedem Salz etwas aus der Flasche und füllt die Proben in separate Schnappdeckelgläser, die sie von **1** bis **7** durchnummeriert. Dann löst sie die Verbindungen vollständig in wenig Wasser. Die Lösungen sind, bis auf **4** (gelb) und **6** (blau), farblos. Mithilfe eines pH-Papierstreifens schätzt sie die ungefähren pH-Werte der einzelnen Lösungen ab. Abschließend testet sie das Reaktionsverhalten der einzelnen Lösungen untereinander. Das Ergebnis ist in der nachfolgenden Tabelle zu sehen. Die Färbungen beziehen sich entweder auf die Lösung (LS) oder den Niederschlag (NS).

	2	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	pH-Papier
1	ge NS		br LS		br LS w NS		SR
2	-	w NS	w NS		w NS	s NS	NR
3	-	-	br NS	w NS	gr NS		BR
4	-	-	-			br NS	SR
5	-	-	-	-	w NS	w NS	NR
6	-	-	-	-	-	bl NS	NR
7	-	-	-	-	-	-	BR

Erklärung der Beobachtungen:
NS – Niederschlag, LS – Lösung, Farbe: w – weiß, ge – gelb, br – braun, s – schwarz, gr – grün, bl – hellblau
pH-Papier: SR -– saure Reaktion, NR – neutrale Reaktion, BR – basische Reaktion
leeres Feld: keine sichtbare Beobachtung

a) *Geben Sie an, für welche Verbindungen Sie eine saure bzw. eine basische Reaktion erwarten. Geben Sie auch, wenn möglich, entsprechende Reaktionsgleichungen an, die diesen Sachverhalt erklären.*

b) Geben Sie an, welche Verbindungen den gefärbten Lösungen zugeordnet werden können und welches Ion für die Farbigkeit verantwortlich ist. Begründen Sie auch kurz, wodurch die Farbigkeit von diesen Ionen zustande kommt.

c) Geben Sie für jede Probe die enthaltene Verbindung an.

*d) Geben Sie für jede beobachtete Farbänderung und jeden Niederschlag eine Reaktionsgleichung an, die die Beobachtung erklärt. Beginnen Sie dabei mit Beobachtungen, die mit der Verbindung **1** zusammenhängen und fahren Sie in aufsteigender Reihenfolge fort.*

Aufgabe 3-03 Wasseranalytik – mal etwas anders 32 Punkte

Aufgrund einer starken Verkalkung ihrer Rohrleitungen beschließt Lara, eine Trinkwasserprobe auf ihre Härte hin zu untersuchen. Dazu legt sie eine Probe von 50,0 mL in einem Erlenmeyerkolben vor, gibt 5,0 mL einer Ammoniak-Pufferlösung (pH 10) und eine Spatelspitze Indikatorverreibung hinzu. Diese sorgt für einen Farbumschlag, sobald keine freien Calcium- und Magnesiumionen mehr in der Lösung vorhanden sind. Anschließend titriert sie mit Na_2H_2EDTA-Lösung der Konzentration 0,010 mol L^{-1} bis zum Farbumschlag von pink zu blau. $EDTA^{4-}$ (Ethylendiamintetraacetat) bildet dabei stabile Komplexe mit den Calcium- und Magnesiumionen in der Probe. Dieses titrimetrische Verfahren ist auch als Komplexometrie bekannt.

a) *Zeichnen Sie die Struktur des Calcium-EDTA-Komplexes und geben Sie die Koordinationsgeometrie am Zentralion an.*

In der Komplexometrie wird häufig der Azofarbstoff Calmagit als Indikator eingesetzt. Ein Molekül des Farbstoffs bildet mit genau einem Calcium- oder Magnesiumion einen Komplex, der eine andere Farbe als das freie Molekül hat.

b) *Markieren Sie in der gegebenen Struktur von Calmagit, welche Atome im Komplex an das Calcium- oder Magnesiumion koordinieren.*

c) Geben Sie eine mögliche Erklärung, warum vor der Titration eine Pufferlösung mit pH 10 zugegeben werden muss.

Zur Herstellung des Ammoniak-Puffers löst Lara 1,34 g Ammoniumchlorid in 50,0 mL Wasser und gibt so viel Natriumhydroxid hinzu, bis der pH-Wert der Lösung 10 beträgt. Der pK_S-Wert von Ammoniumionen liegt bei 9,24.

d) Berechnen Sie die Masse an Natriumhydroxid, die Lara hinzugeben muss, damit der pH-Wert der Lösung 10 beträgt.

Der durchschnittliche Verbrauch an Na_2H_2EDTA-Maßlösung bei der Titration der vorbereiteten Probe beträgt 10,7 mL.

e) Berechnen Sie die Gesamtkonzentration an Calcium- und Magnesiumionen in der Probe. Nehmen Sie an, dass $EDTA^{4-}$ mit keinen Ionen außer Ca^{2+} und Mg^{2+} Komplexe bildet.

Durch weitere im Wasser gelöste Ionen, welche ebenfalls mit $EDTA^{4-}$ Komplexe bilden, kann es zu einem systematischen Messfehler kommen.

f) Begründen Sie, ob die Gesamtkonzentration an Calcium- und Magnesiumionen dadurch über- oder unterschätzt wird.

Aufgrund möglicher Ungenauigkeiten bei der Titration und der Tatsache, dass Lara durch die oben genannte Methode nicht die Einzelkonzentrationen von Calcium- und Magnesiumionen bestimmen kann, will sie ein anderes Verfahren nutzen. Zufällig findet sie im Chemikalienlager Calmagit-Indikatorverreibung mit einem Calmagit-Massenanteil von 10% ($M_{Calmagit}$ = 358,37 $gmol^{-1}$) und H_4EGTA. Bei Letzterem handelt es sich um einen weiteren Komplexbildner, welcher eine dem $EDTA^{4-}$sehr ähnliche Struktur aufweist, allerdings 2 weitere Koordinationsstellen aufweist. Für ihre Untersuchung gibt sie zu zwei weiteren 50,00 mL-Leitungswasserproben, welche zuvor um den Faktor 10 mit reinem Wasser verdünnt wurden, jeweils 39,42 mg Indikatorverreibung und puffert diese erneut mit 5,000 mL Ammoniak-Puffer ab. Zudem gibt sie zu der zweiten Probe noch einen geringen Überschuss an H_4EGTA hinzu. Nun misst sie die Absorbanz beider Proben in einem Photometer. Die gebildeten Komplexe besitzen folgende Komplexbildungskonstanten:

Kation	$lg(K_B)$ $EGTA^{4-}$-Komplex	$lg(K_B)$ Calmagit-Komplex
Mg^{2+}	5,2	8,1
Ca^{2+}	11,0	6,1

g) Kreuzen Sie an, in welchem Komplex die Magnesium- und Calciumionen in den beiden Proben jeweils hauptsächlich vorliegen.

	Mg^{2+}			**Ca^{2+}**		
Probe 1	Aquakomplex	Calmagit-Komplex	$EGTA^{4-}$-Komplex	Aquakomplex	Calmagit-Komplex	$EGTA^{4-}$-Komplex
	☐	☐	☐	☐	☐	☐
Probe 2	Aquakomplex	Calmagit-Komplex	$EGTA^{4-}$-Komplex	Aquakomplex	Calmagit-Komplex	$EGTA^{4-}$-Komplex
	☐	☐	☐	☐	☐	☐

Aus einer anderen Messung sind für freies Calmagit und die beiden Calmagit-Komplexe folgende Extinktionskoeffizienten bei 650 nm bekannt:

	Calmagit	Magnesium-Calmagit-Komplex	Calcium-Calmagit-Komplex
Extinktionskoeffizient	640,0 $Lmol^{-1}cm^{-1}$	1630 $Lmol^{-1}cm^{-1}$	1420 $Lmol^{-1}cm^{-1}$

EGTA und EGTA-Komplexe zeigen bei dieser Wellenlänge keine Absorption. In einer 1 cm dicken Küvette wird für Probe 1 eine Absorbanz von 0,2772 und für Probe 2 eine Absorbanz von 0,1722 gemessen.

h) Berechnen Sie die Konzentrationen an Calcium- und Magnesiumionen in der Probe. Nehmen Sie hierbei an, dass nur Calmagit und dessen Komplexe Licht dieser Wellenlänge absorbieren und dass sich nur Calcium- und Magnesiumionen in der Probe befinden. Gehen Sie davon aus, dass die Metallionen jeweils vollständig in ihrem stabilsten Komplex vorliegen.

Der Härtegrad von Wasser wird meist in Grad deutsche Härte (°dH) angegeben. Für die Berechnung des Härtegrads gilt dabei: $\text{Härtegrad} \approx \left(0{,}14 \cdot \left(\frac{\beta_{Ca}}{1\ \text{mgL}^{-1}}\right) + 0{,}23 \cdot \left(\frac{\beta_{Mg}}{1\ \text{mgL}^{-1}}\right)\right)\text{°dH}$

Verwenden Sie für die folgenden Aufgaben c_{Mg} = 0,4900 mmolL^{-1}, c_{Ca} = 1,4800 mmolL^{-1} und c_{ind} = 0,0002 molL^{-1} falls Sie Aufgabenteil h) nicht gelöst haben.

i) Berechnen Sie den Härtegrad der Wasserprobe.

Nach weiterem Nachdenken fällt Lara ein, dass sie bei der Berechnung der Wasserhärte die Komplexbildungskonstanten völlig vernachlässigt hat. Um zu überprüfen, ob der dadurch entstandene Fehler vernachlässigbar ist, ermittelt sie auf Basis der Messung von Probe 2, welche relative Abweichung dadurch für die Magnesiumkonzentration entstanden ist.

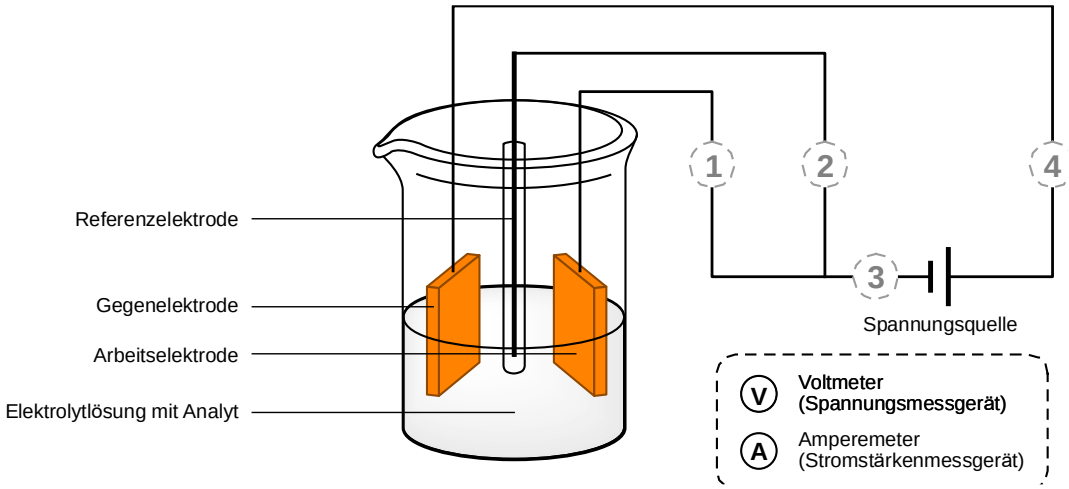
j) Berechnen Sie diesen Fehler in Prozent und entscheiden Sie, ob er vernachlässigbar ist.

Aufgabe 3-04 Elektronen auf Achterbahnfahrt - Cyclovoltammetrie 39 Punkte

Binäre Schwefel-Stickstoff-Verbindungen sind eine interessante Verbindungsklasse, die zwar noch keine kommerzielle Anwendung besitzt, jedoch zunehmend dahingehend erforscht wird. Die besterforschte Verbindung dieser Art ist Tetraschwefeltetranitrid (S_4N_4), die im 19. Jahrhundert zufällig bei der Reaktion von Dischwefeldichlorid mit Ammoniak entdeckt wurde. Elementarer Schwefel entsteht dabei als Nebenprodukt.

a) *Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung für die Bildung von S_4N_4. Begründen Sie, dass es sich um eine Redoxreaktion handelt.*

Ein wichtiges Verfahren zur Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften von Verbindungen wie S_4N_4 ist die Cyclovoltammetrie. Dabei wird der Analyt in einer Elektrolytlösung vorgelegt, in die drei Elektroden tauchen: Eine Arbeitselektrode, eine Gegenelektrode und eine Referenzelektrode, die ein konstantes Potential besitzt. Während der Messung wird an der Arbeitselektrode ein bestimmtes Potential angelegt, das gegenüber der Referenzelektrode gemessen wird. Durch dieses Potential laufen an der Arbeitselektrode Redoxprozesse ab, wodurch es zu einem Stromfluss zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode kommt, der ebenfalls gemessen wird. Die Abbildung zeigt schematisch den Aufbau einer solchen Messapparatur.



b) *Geben Sie jeweils alle der möglichen Positionen **1** – **4** an, an denen im vorliegenden Versuchsaufbau das Voltmeter und das Amperemeter angeschlossen werden können.*

Eine häufig verwendete Referenzelektrode ist die Silber-Silberchlorid-Elektrode. Sie besteht aus einem mit Silberchlorid beschichtetem Silberdraht, der in eine gesättigte Kaliumchlorid-Lösung taucht, die über ein Diaphragma mit der Elektrolytlösung verbunden ist. Die Reaktionsgleichung dieses Halbelements und das zugehörige Standardpotential bei 20 °C lauten:

$$\mathrm{Ag(s)} + \mathrm{Cl^-(aq)} \rightarrow \mathrm{AgCl}(s) + \mathrm{e^-}; \qquad E° = 0{,}230\ \mathrm{V}$$

Die Löslichkeit von Kaliumchlorid in Wasser beträgt bei 20 °C 347 $g \cdot L^{-1}$.

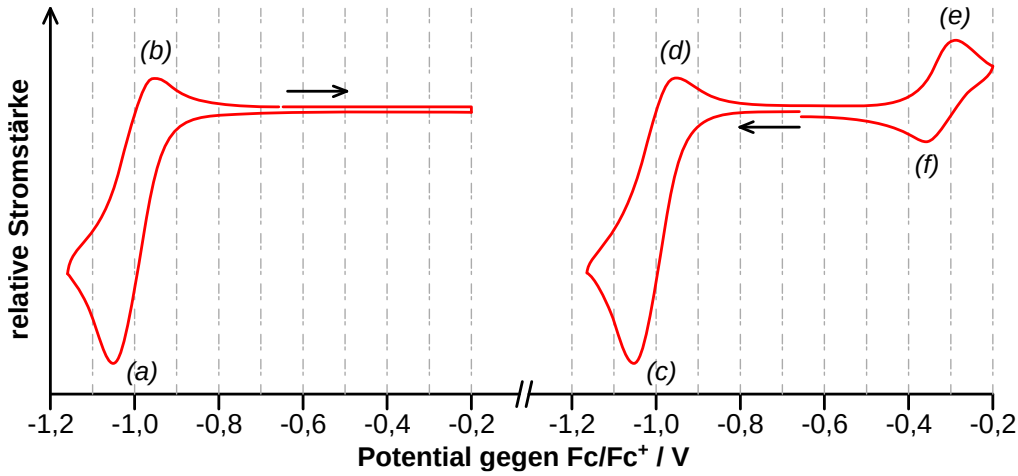
c) *Berechnen Sie das Potential der Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode bei 20 °C unter der Annahme, dass die Konzentration von Chlorid der Aktivität entspricht.*

Da die Messung mit S_4N_4 in dem organischen Lösungsmittel CH_2Cl_2 durchgeführt werden soll, ist die auf einer wässrigen Lösung basierende Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode hier nur bedingt geeignet. Stattdessen soll eine Ferrocen-Ferrocenium-Halbzelle (Fc/Fc^+) als Referenzelektrode verwendet werden. Daher beziehen sich im Folgenden alle Potentiale auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ als Referenz.

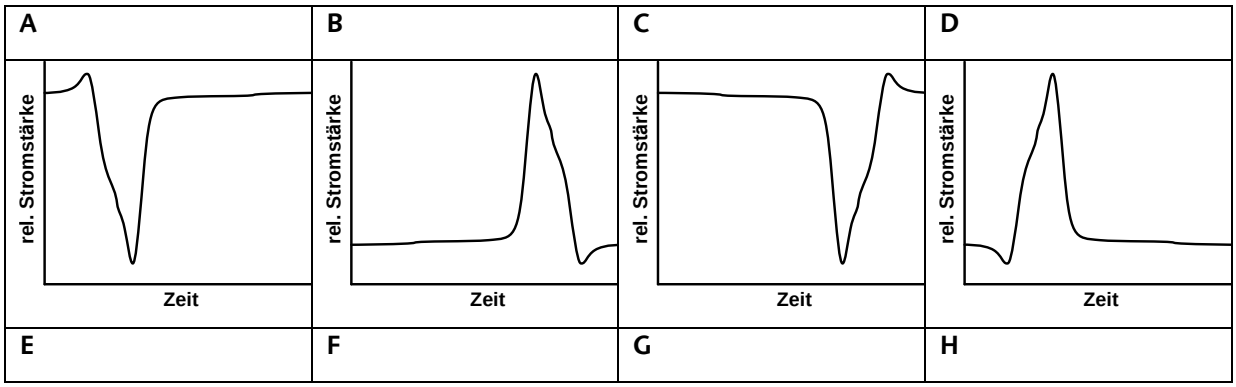
Das besondere an der Cyclovoltammetrie ist, dass das Potential der Arbeitselektrode zeitlich variabel ist. Ausgehend von einem Startwert wird das Potential also erst größer bzw. kleiner, bis es ein Maximum bzw. Minimum erreicht, wird dann rückläufig bis es wiederum ein Extremum erreicht und kehrt schließlich zum Ausgangswert zurück. Die Änderungsrate des Potentials ist dabei konstant und wird als Scangeschwindigkeit bezeichnet. Im vorliegenden Fall beträgt der Startwert –0,65 V, die beiden Umkehrwerte sind –1,15 V und –0,20 V und die Scangeschwindigkeit beträgt 0,20 $V \cdot s^{-1}$.

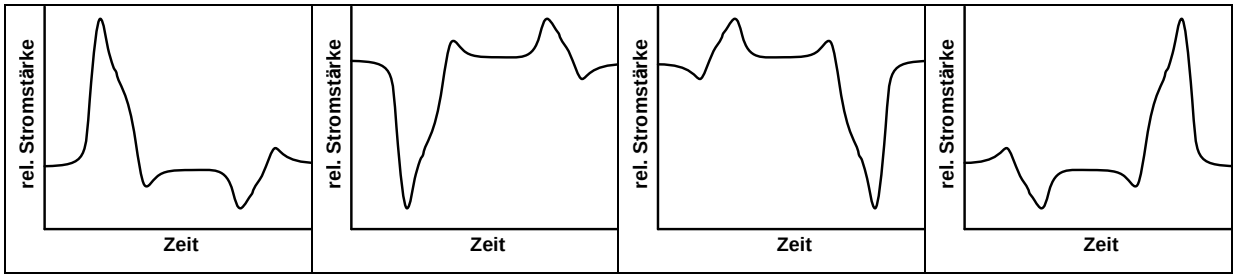
d) *Skizzieren Sie in einem beschrifteten Diagramm beide möglichen Verläufe des Potentials der Arbeitselektrode für einen vollständigen Durchlauf des Messbereichs. Wie lange dauert die vollständige Messung?*

Zur Darstellung der Messergebnisse wird in einem Cyclovoltammogramm die gemessene Stromstärke über der eingestellten Spannung aufgetragen. Im vorliegenden Beispiel führt dies interessanterweise abhängig von der Scanrichtung zu zwei verschiedenen Cyclovoltammogrammen:



e) *Geben Sie an, welche beiden der folgenden Zeit-Stromstärke-Diagramme **A** – **H** zu den beiden abgebildeten Cyclovoltammogrammen gehören.*





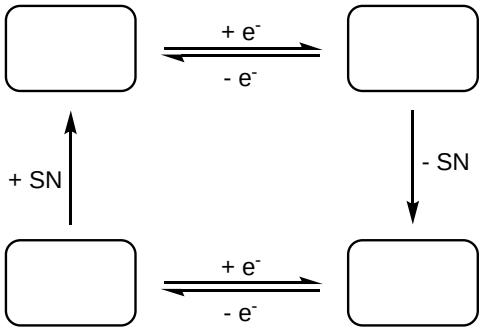
In den Cyclovoltammogrammen sind Peaks erkennbar, von denen jeder mit einem Reduktions- oder Oxidationsprozess verbunden ist. Peaks, die bei zunehmender Spannung auftreten, gehören dabei zu Oxidationsprozessen.

f) Erläutern Sie anhand der Nernst-Gleichung, warum Peaks, die bei zunehmender Spannung auftreten, durch Oxidationsprozesse hervorgerufen werden.

Unmittelbar benachbarte Peaks in Cyclovoltammogrammen gehören meist zu Reduktion und Oxidation desselben Redoxpaars. Dessen Standardpotential gegenüber der Referenzelektrode ergibt sich dabei als der Mittelwert der Spannungswerte der beiden Peaks.

g) Geben Sie die Standardpotentiale der beiden Redoxpaare, die in der vorliegenden Messung aktiv sind, an. Geben Sie die Werte mit zwei Dezimalstellen an.

Durch weitere Messungen können die redoxaktiven Spezies hier als S_3N_3, $S_3N_3^-$, S_4N_4, und $S_4N_4^-$ identifiziert werden. Diese können durch Abgabe und Aufnahme von Elektronen und Monoschwefelmononitrid (SN) ineinander umgewandelt werden, wie folgendes Schema zeigt.



h) Übertragen Sie das Schema und vervollständigen es, indem Sie in die Spezies S_3N_3, $S_3N_3^-$, S_4N_4, und $S_4N_4^-$ eintragen.

i) Ordnen Sie den Peaks (a) – (f) folgende Redoxprozesse zu: Reduktion von S_3N_3, Reduktion von S_4N_4, Oxidation von $S_3N_3^-$, Oxidation von $S_4N_4^-$. Erklären Sie zudem, warum in einem Cyclovoltammogramm zwei Peaks, in dem anderen jedoch vier Peaks sichtbar sind.

Im Cyclovoltammogramm von Dischwefeldinitrid (S_2N_2) können zusätzlich zu dem Redoxpaar $S_2N_2/S_2N_2^-$ zugehörigen Peaks auch Peaks, die wiederum durch die Redoxpaare $S_4N_4/S_4N_4^-$ und $S_3N_3/S_3N_3^-$ entstehen, beobachtet werden. Sowohl S_2N_2, als auch S_3N_3 und S_4N_4 bestehen aus einem Ring aus alternierenden S- und N-Atomen.

j) Zeichnen Sie jeweils eine mesomere Grenzstruktur der Verbindungen S_2N_2, S_3N_3 und S_4N_4 mit allen freien Elektronenpaaren.

k) Geben Sie für jede der Verbindungen S_2N_2, $S_2N_2^-$, S_3N_3, $S_3N_3^-$, S_4N_4 und $S_4N_4^-$ an, ob sie ein Radikal ist, wie viele π-Elektronen sie besitzt und ob sie demzufolge pseudoaromatisch ist. Ordnen Sie die Standardpotentiale der Redoxpaare $S_2N_2/S_2N_2^-$, $S_3N_3/S_3N_3^-$ und $S_4N_4/S_4N_4^-$ nach aufsteigendem Wert.

Aufgabe 3-05 Butangas – wie heiß ist das denn? 33 Punkte

In Feuerzeugen und Bunsenbrennern wird häufig Butan, auch gemischt mit Propan, als Brenngas verwendet. Für Butan und dessen vollständige Oxidation sind folgende Werte gegeben:

Tabelle 1: Thermodynamische Daten von Butan bei 298 K [1]

	C_4H_{10} (g)	O_2 (g)	N_2 (g)	CO_2 (g)	H_2O (g)
$\Delta_f H^0$ in kJ/mol	–124,7	0	0	–393,5	–241,8
C_p in J/(mol·K)	97,45	29,36	29,13	37,11	33,58
S^0 in J/(mol·K)	310,0	205,0	191,5	213,7	188,7

$\Delta_f H^0$ bezeichnet die molare Standardbildungsenthalpie, C_p die Wärmekapazität bei konstantem Druck und S^0 die molare Standardentropie.

Die Verbrennung kann dabei modellhaft als Verbrennung bei Umgebungstemperatur und anschließende Erwärmung des Gasgemisches aufgefasst werden. Luft soll in der gesamten Aufgabe als Gemisch aus 80 % N_2 und 20 % O_2 (Volumenprozent) aufgefasst werden.

a) *Geben Sie die Reaktionsgleichung für die vollständige Oxidation von Butan an. Berechnen Sie die molare Standardreaktionsenthalpie.*

b) *Berechnen Sie die maximale Flammentemperatur einer idealen Butangasflamme in Luft (d.h. des Gasgemisches aus Stickstoff und den Reaktionsprodukten) der Temperatur T_L = 298 K. Hinweis: Sollten Sie a) nicht gelöst haben, verwenden Sie $\Delta_R H^0$ = –3000 kJ/mol (bezogen auf 1 mol Butan).*

Eine Berechnung von Reaktions- bzw. Bildungsenthalpien für andere Umgebungstemperaturen ist unter Verwendung von Wärmekapazitäten möglich. Dabei wird angenommen, dass nur die Wärmekapazität eines Stoffes temperaturunabhängig ist. Für die Enthalpie gilt dann folgender Zusammenhang:

$$\triangle_f H = \triangle_f H^0 + C_p \cdot \triangle T \quad (1)$$

c) *Berechnen Sie die maximale Flammentemperatur einer idealen Butangasflamme in Luft der Temperatur T_L = 260 K. Berechnen Sie dazu zunächst die molare Reaktionsenthalpie der vollständigen Verbrennung von Butan bei T_L = 260 K.*

Hinweis: Sollten Sie a) nicht gelöst haben, verwenden Sie $\triangle_R H^0$ = –3000 kJ/mol (bezogen auf 1 mol Butan).

Butan kann auch unvollständig zu CO verbrennen. Dazu sind folgende Reaktionsgleichungen bei 298 K gegeben: [1]

C_4H_{10} (g) + 4,5 O_2 → 4 CO + 5 H_2O (g) $\triangle_{R1} H^0$ = ?

CO + 3 H_2 → CH_4 + H_2O (l) $\triangle_{R2} H^0$ = –250,1 kJ/mol

C_2H_5OH (l) + CH_4 + 5 O_2 → 3 CO_2 + 5 H_2O (g) $\triangle_{R3} H^0$ = –2037,1 kJ/mol

H_2O (l) + C_2H_4 → C_2H_5OH (l) $\triangle_{R4} H^0$ = –44,1 kJ/mol

C_2H_4 + 2 O_2 → 2 CO + 2 H_2O (g) $\triangle_{R5} H^0$ = –757,0 kJ/mol

d) Berechnen Sie die Standardreaktionsenthalpie der unvollständigen Verbrennung von Butan. Sie können dazu auch die am Anfang der Aufgabe angegebenen Bildungsenthalpien verwenden. Nutzen Sie keine Ergebnisse vorheriger Teilaufgaben.

e) Unter welchen Reaktionsbedingungen einer Verbrennung entsteht viel CO im Verhältnis zu CO_2? Beziehen Sie sich auf Eduktverhältnis, Druck und Temperatur.

Bei der Butanverbrennung in Luft können auch Stickoxide als Nebenprodukt gebildet werden.

f) Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von NO an. Begründen Sie, ob die Nebenreaktion die Flammentemperatur erhöht oder erniedrigt.

Butan wird meist flüssig gelagert. Für diese Aufgabe soll eine Verflüssigung durch Abkühlung auf den Siedepunkt angenommen werden, wo der Phasenübergang einen reversiblen Prozess darstellt. Folgende Werte sind zusätzlich gegeben: [2,3]

$C_p(C_4H_{10}, l)$ = 131,4 J/(mol·K)
$S^0(C_4H_{10}, g)$ = 310,0 J/(mol·K) für T^0 = 298 K
$S^0(C_4H_{10}, l)$ = 232,8 J/(mol·K) für T^0 = 298 K
$\triangle_v H^0(C_4H_{10})$ = 21,00 kJ/mol für T^0 = 298 K

$\triangle_v H^0$ bezeichnet die molare Verdampfungsenthalpie.

g) Berechnen Sie den Siedepunkt von Butan unter der Annahme, dass Enthalpien und Entropien temperaturunabhängig sind. Geben Sie das Ergebnis mit einer Nachkommastelle in Kelvin an.

Wird bei der Berechnung nur die Wärmekapazität als konstant betrachtet, aber die Entropien und Enthalpien als temperaturabhängig, ergibt sich folgende Gleichung für den Siedepunkt T_v, welche drei Konstanten k_1, k_2 und k_3 enthält:

$$0 = k_1 - T_v \cdot \left(k_2 + k_3 \cdot \ln\left(\frac{T_v}{T^0}\right)\right) \quad (2)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Entropie gilt:

$$S = S^0 + C_p \cdot \ln\frac{T}{T^0} \qquad (3)$$

h) Leiten Sie die Terme für die Konstanten k_1, k_2 und k_3 und die obige Beziehung (Gleichung (2)) für den Siedepunkt her. Berechnen Sie k_1, k_2 und k_3 und geben Sie diese mit vier signifikanten Stellen an.

i) Zeigen Sie nachvollziehbar anhand von Formel (2) und dem Ergebnis aus h), ob das Ergebnis für den Siedepunkt unter Beachtung der Temperaturabhängigkeit der Enthalpien und Entropien höher oder niedriger ausfällt als das Ergebnis aus g). Verwenden Sie ihre Ergebnisse aus h) mit genau den vier dort angegebenen Stellen.

Hinweis: Sie müssen Ihre Lösung nicht herleiten. Es reicht zu beweisen, dass eine gefundene Lösung die richtige Lösung ist.

Hinweis: Sollten Sie g) nicht gelöst haben, nehmen Sie als Ergebnis T_v = 272,3 K an. Sollten Sie h) nicht gelöst haben, verwenden Sie k_1 = 31,10 kJ/mol, k_2 = 110,0 J/(mol·K) und k_3 = –34,00 J/(mol·K).

Quellen:

[1] A. Heintz, *Thermodynamik der Mischungen*, Springer-Verlag GmbH, Deutschland, **2017**.

[2] https://www.dvfg.de/fileadmin/user_upload/downloads/technische-merkblaetter/Factsheet_Fluessiggas_2019-10-14.pdf.

[3] http://www.periodensystem-online.de/index.php?el=1&id=compound&cpid=1557.

Aufgabe 3-06 Silber 26 Punkte

Silber mit dem Elementsymbol Ag (abgeleitet vom lateinischen Wort *argentum* für „Silber") gehört zusammen mit Kupfer und Gold zur Gruppe der Münzmetalle. Es ist ein relativ weiches Schwermetall mit der höchsten elektrischen Leitfähigkeit aller Elemente im „unmodifizierten" Zustand.

a) *Geben Sie die Elektronenkonfiguration von elementarem Silber an.*

Silber kommt in der Natur meist gediegen oder in Form von sulfidischen Mineralien vor. Dadurch, dass Gold häufig mit Silber legiert vorkommt, wird Silber oft als Nebenprodukt der Cyanidlaugerei von Gold gewonnen.
Die Cyanidlaugerei beruht auf der Oxidation des im Gestein fein verteilten Goldes oder Silbers durch Luftsauerstoff in einer cyanidhaltigen alkalisch-wässrigen Lösung. Aus den dabei entstehenden $[M(CN)_2]^-$-Komplexen werden durch Zugabe von elementarem Zink Silber bzw. Gold gewonnen.

b) *Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen zur Gewinnung von elementarem Silber ausgehend von fein verteiltem* Ag *und* Ag_2S *durch Cyanidlaugerei und anschließende Zugabe von Zinkstaub. Geben Sie die Oxidationszahlen an, die sich im Laufe der Reaktion ändern.*

Hinweis: Es bilden sich keine gasförmigen Nebenprodukte.

Silberbesteck wird üblicherweise nicht zum Verzehr von Eiern genutzt.

c) *Beschreiben Sie, was dabei passieren könnte und formulieren Sie die dazugehörige Reaktionsgleichung.*

Hinweis: In der Reaktion bildet sich Wasser als Nebenprodukt.

Silbernitratlösung ist ein beliebtes Reagenz, um im Labor Halogenidionen nachzuweisen.

d) Sortieren Sie die nicht-radioaktiven Silberhalogenide nach absteigender Löslichkeit in Wasser.

e) Berechnen Sie, wie viele Liter Wasser man benötigt, um 1 g AgCl *vollständig zu lösen.*

$(K_L(\mathrm{AgCl}) = 1{,}7 \cdot 10^{-10})$

Durch Zugabe von Ammoniaklösung lässt sich Silberchlorid deutlich leichter in Lösung bringen, da sich dabei ein linearer Komplex bildet.

f) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung von Silberchlorid mit Ammoniak.

Die Komplexbildungskonstante für $[\mathrm{Ag(NH_3)_2}]^+$ beträgt $\beta = 1{,}6 \cdot 10^7$.

g) Berechnen Sie, welche Anfangskonzentration (in mol/L*) eine Ammoniaklösung mindestens haben muss, damit man in einem Liter davon* 1,00 g AgCl *auflösen kann. Vernachlässigen Sie die Säure-Base-Eigenschaften von* NH_3.

Möchte man Halogenid-Ionen mithilfe von Silbernitrat nachweisen, muss die Analysenlösung zuerst angesäuert werden, um die Bildung von Silberhydroxid zu vermeiden. Silberhydroxid steht zudem im Gleichgewicht mit Ag_2O und unter stark basischen Bedingungen bildet sich das Komplexion $[Ag(OH)_2]^-$.

$$Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H^+ \qquad K_1 = 10^{-6,29}$$

$$2\ AgOH \rightleftharpoons Ag_2O + H_2O$$

$$Ag_2O + H_2O + 2\ OH^- \rightleftharpoons 2\ [Ag(OH)_2]^- \qquad K_2 = 10^{-7,44}$$

h) Bestimmen Sie K_L von AgOH.

i) Berechnen Sie den pH-Wert, ab dem AgOH *aus einer* 1 M $AgNO_3$*-Lösung ausfällt.*

j) Bestimmen Sie die Komplexbildungskonstante von $[Ag(OH)_2]^-$. Hinweis: *Sollten Sie Aufgabe h) nicht gelöst haben, verwenden Sie* $K_L(AgOH) = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$.

k) Benennen Sie die Komplexionen $[Ag(NH_3)_2]^+$ *und* $[Ag(OH)_2]^-$ *nach IUPAC.*

Die Konzentration von Silberionen lässt sich durch Titration nach Volhard bestimmen. Dabei titriert man eine Silber-Analysenlösung mit einer Thiocyanat Maßlösung, wobei das schwerlösliche Silberthiocyanat ausfällt. Als Indikator wird Fe^{3+} verwendet, sodass sich am Ende der Titration das leuchtend rote $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$ bildet.

Bei der Titration von 50 mL einer Silbernitrat-Lösung (mit 0,1 mmol Fe^{3+} als Indikator) verpassen Sie den Umschlagspunkt und stoppen die Titration nach Zugabe von 20,8 mL ihrer 0,1 M Thiocyanat-Maßlösung. Sie entscheiden sich, die Menge an $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$ in ihrer Lösung durch UV/VIS-Spektroskopie zu bestimmen, um damit auf die Silberkonzentration zurückzurechnen. Sie messen eine Absorbanz von 2,516 (d = 1 cm).

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+} \qquad K = 10^3$$

Zuerst müssen Sie den Extinktionskoeffizienten für $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$ bestimmen. Dafür erstellen Sie folgende Messreihe (d = 1 cm):

c($[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$) / (mmol/L)	0,0050	0,010	0,020	0,050	0,100
Absorbanz	0,028	0,066	0,115	0,312	0,589

l) Bestimmen Sie den Extinktionskoeffizienten für $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$ *grafisch.*

m) Berechnen Sie die Masse an Silbernitrat (in g) in den 50 mL *Silbernitrat-Lösung. Berücksichtigen Sie dabei das Bildungsgleichgewicht von* $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$.

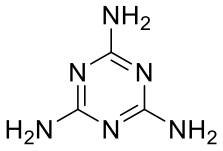
Aufgabe 3-07 Melamin, Melanin oder doch Melatonin? 28,5 Punkte

Melamin, Melanin und Melatonin sind drei ähnlich klingende Substanzen, die stickstoffhaltige Heterocyclen als Grundbaustein besitzen. Trotz ihrer ähnlich klingenden Namen haben sie unterschiedliche Eigenschaften und Verwendungen.

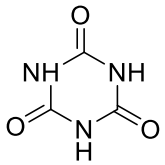
Melamin **1** ist ein weißes Pulver, das als Basischemikalie zahlreiche Anwendungen in der Industrie findet. Es wird durch Trimerisierung eines bekannten Naturstoffes **A** hergestellt. Wird der Naturstoff in Gegenwart von Wasser sehr hoch erhitzt, zersetzt sich der Naturstoff vollständig zu zwei farblosen Gasen **B** und **C**. Gas **B** löst sich gut in Wasser und bildet mit Cu(II)-Ionen tiefblaue Lösungen. **C** bildet mit Kalkwasser oder $Ca(OH)_2$-Lösung einen farblosen Niederschlag. Die Elementaranalyse des Naturstoffs ergibt, dass dieser neben einem nicht bestimmten Element 20,00 % C, 6,710 % H und 46,65 % N enthält.

a) *Leiten Sie aus der Elementaranalyse die Strukturformel des Naturstoffes **A**, sowie die Summenformeln der Gase **B** und **C** ab.*

Im Jahr 2008 gab es in der Volksrepublik China einen großen Melamin-Skandal. Milch wurde im industriellen Maßstab gestreckt. Melamin wurde zugegeben, um dies zu vertuschen, wobei der im Melamin enthaltene Stickstoff einen höheren Proteingehalt vortäuschte. Hinzu kam, dass minderwertiges, mit Isocyanursäure **2** verunreinigtes Melamin verwendet wurde. Diese bildet mit Melamin stabile Addukte. Das Addukt ist schlecht wasserlöslich weshalb tausende Kleinkinder Nierensteine entwickelten.



Melamin **1**



Isocyanursäure **2**

b) Zeichnen Sie das Addukt und kennzeichnen sie die Wechselwirkungen durch gestrichelte Bindungen.

Isocyanursäure steht in Lösung im tautomeren Gleichgewicht mit Cyanursäure.

c) Zeichnen Sie die Strukturformel von Cyanursäure und kennzeichnen Sie die aciden Protonen.

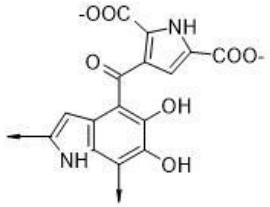
*d) Entscheiden Sie begründet, ob Melamin **1** und der Naturstoff **A** aromatische Verbindungen sind.*

Als Melanin wird eine Reihe von Stoffen bezeichnet, die in Menschen und vielen Tieren als Haut- und Haarpigmente fungieren. Ein konkretes Beispiel ist das braune bis schwarze Eumelanin **3**. Wird **3** durch Licht angeregt, weist es eine sehr schnelle innere Umwandlung (Internal Conversion) auf.

In verschiedenen Studien wurde die Pigmentierung der Haut in einen Zusammenhang mit dem Auftreten von Hautkrebs gebracht. Krebs entsteht vorwiegend durch eine Schädigung der DNA durch freie Radikale.

e) Stellen Sie vor diesem Hintergrund eine Hypothese auf, warum bei stark pigmentierten Menschen durch Sonnenstrahlung weniger Hautkrebs beobachtet wird, als bei weniger stark pigmentierten Menschen.

Bei Melanin handelt sich um Heteropolymere, deren Bausteine substituierte stickstoffhaltige Heteroaromaten sind. Ein solcher bedeutender Heterocyclus ist Pyrrol **4**.



Eumelanin 3 (Strukturfragment)

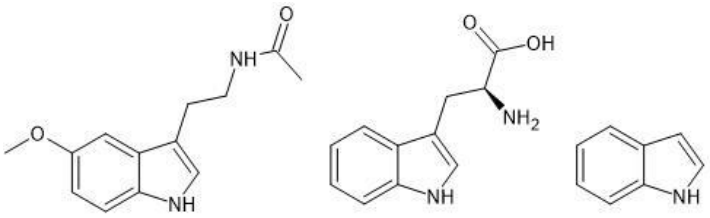
Pyrrol 4

Pfeile kennzeichnen die Stellen, an denen das Polymer fortgesetzt wird.

f) Formulieren Sie den Mechanismus der Nitrierung von Pyrrol und begründen Sie die Regioselektivität der Reaktion anhand mesomerer Grenzstrukturen.

g) Erläutern Sie, ob Pyrrol ein desaktivierter oder ein aktivierter Aromat ist.

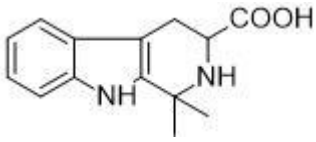
Melatonin **5** ist ein Hormon, welches den Tag-Nacht-Rhythmus im Körper regelt. Seine Biosynthese erfolgt aus der aromatischen Aminosäure *L*-Tryptophan **6**. Beide Verbindungen besitzen Indol **7** als Grundstruktur.



Melatonin **5** *L*-Tryptophan **6** Indol **7**

h) Kennzeichnen und benennen Sie jeweils drei funktionelle Gruppen oder Strukturmotive im Melatonin und L-Tryptophan.

L-Tryptophan **6** kann genutzt werden, um Alkaloide wie **8** herzustellen. Dazu wird eine sogenannte Pictet-Spengler-Reaktion durchgeführt.

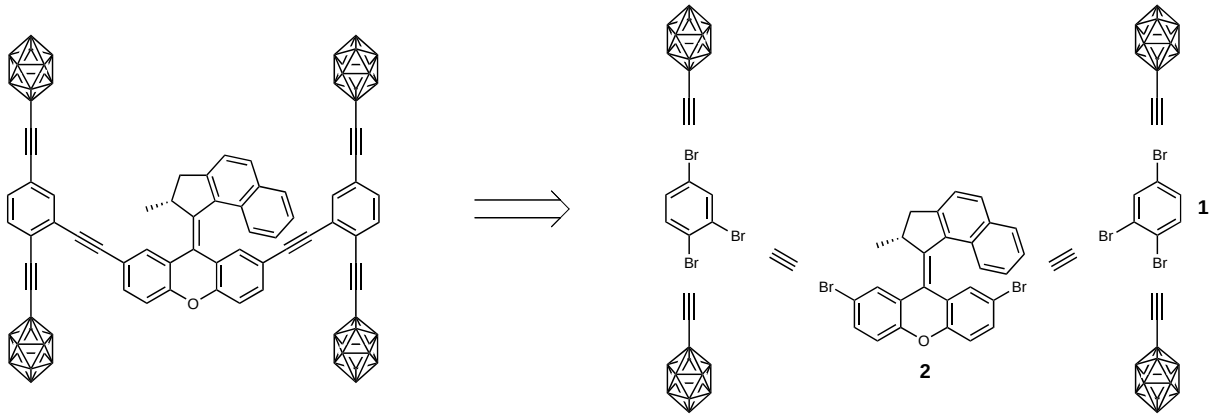


Alkaloid **8**

*i) Zeichnen Sie ohne Berücksichtigung der Stereochemie den Reaktionsmechanismus der Umsetzung von **6** zu **8**. Markieren Sie alle Stereozentren im Produkt.*

Aufgabe 3-08 Ganz schön smart: Nanocars 40 Punkte

2017 fand in Toulouse in Frankreich das erste internationale Nanocar-Rennen statt – doch nicht erst seitdem sind molekulare Autos von wissenschaftlichem Interesse. Nanocars sind molekulare Maschinen, die darauf ausgelegt sind, sich auf Oberflächen fortzubewegen und daher häufig echten Autos nachempfunden sind. So besteht auch folgendes Nanocar aus einem Motor und Achsen mit Rädern:



In der Synthese des Nanocars spielen die Bausteine **1** (die Achse) und **2** (der Motor) eine Schlüsselrolle. Baustein **1** entsteht zusammen mit weiteren isomeren Tribrombenzolen bei der dreifachen elektrophilen Bromierung von Benzol mit *N*-Bromsuccinimid (1-Brom-2,5-pyrrolidindion). In welcher Ausbeute die einzelnen Tribrombenzole entstehen, hängt mit dem dirigierenden Effekt der Bromsubstituenten zusammen.

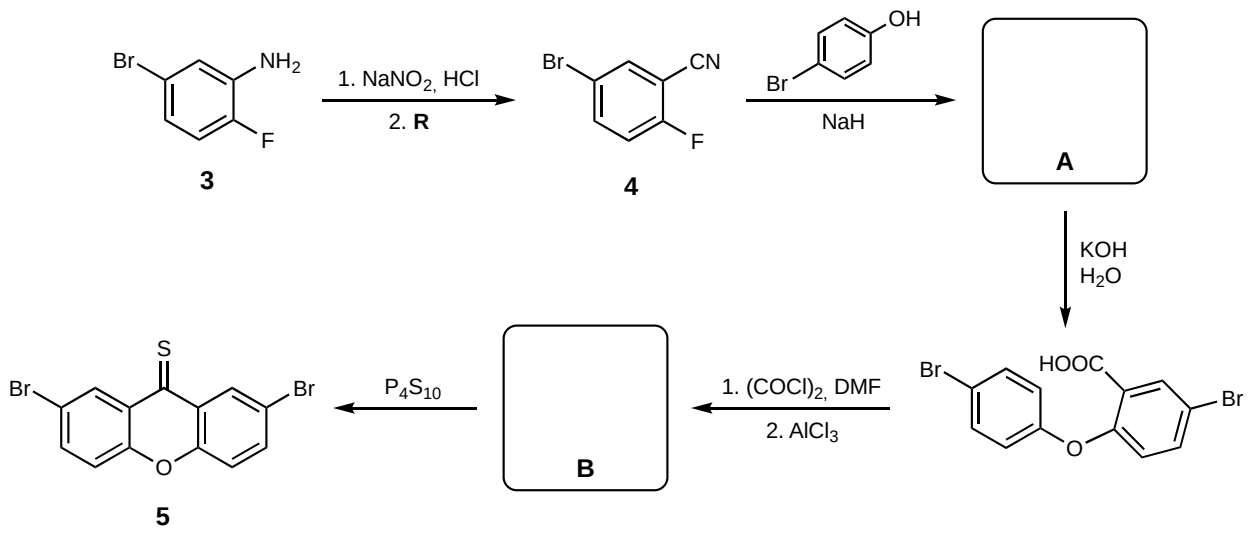
a) *Kreuzen Sie alle Faktoren an, durch die beeinflusst wird, an welchem C-Atom in Monobrombenzol bevorzugt eine elektrophile aromatische Zweitsubstitution abläuft.*

☐	☐	☐	☐	☐
+M-Effekt	*–M-Effekt*	*+I-Effekt*	*–I-Effekt*	*Sterische Hinderung*

b) *Zeichnen Sie die Strukturformeln aller weiteren Tribrombenzole neben **1** und ordnen Sie diese und **1** in aufsteigender Reihenfolge nach der Ausbeute, in der sie in der oben beschriebenen Reaktion gebildet werden.*

c) Zeichnen Sie die Strukturformel von N-Bromsuccinimid und erläutern Sie, warum das Bromatom in N-Bromsuccinimid elektrophil reagiert.

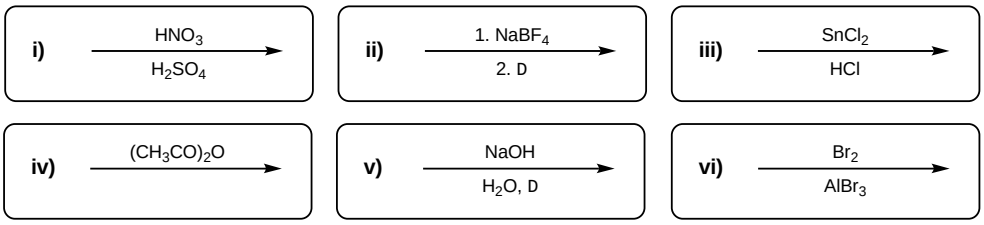
Der Motor des Nanocars besteht aus einem mit den Achsen verbundenen Stator und einem beweglichen Rotor, der das Nanocar antreibt. Bei der Synthese von Baustein **2** werden zunächst der Stator (**5**) und Rotor (**8**) getrennt hergestellt und am Ende miteinander verkuppelt. Die Synthese des Stators geht dabei vom Fluorbenzolderivat **3** aus:



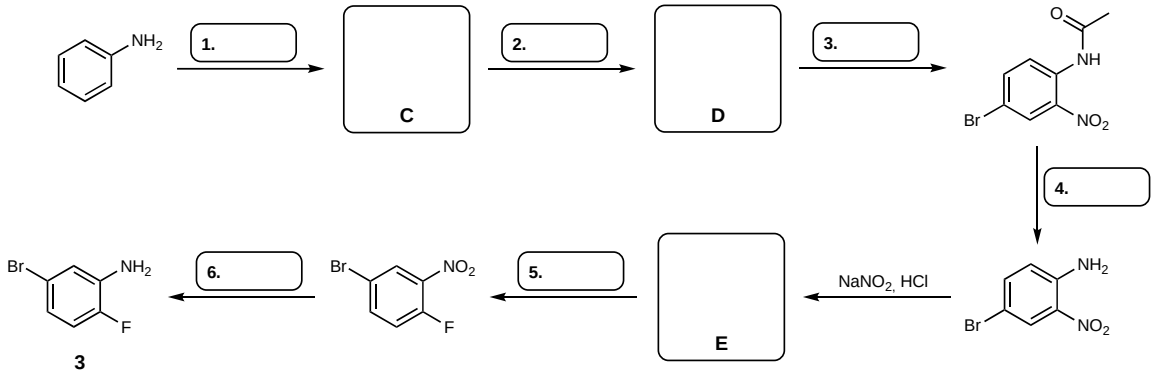
*d) Zeichnen Sie die Strukturformeln von Verbindungen **A** und **B** und schlagen Sie ein sinnvolles Reagenz **R** vor.*

*e) Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus der Umsetzung von **4** zu **A**. Erklären Sie basierend darauf die beobachtete Regioselektivität der Reaktion.*

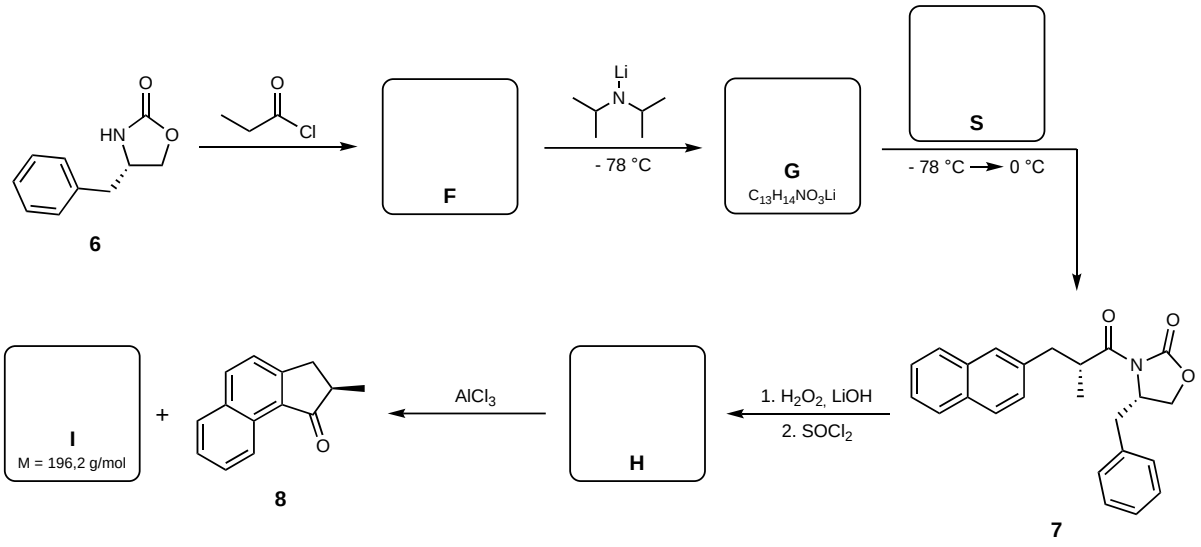
Fluorbenzole sind aufgrund der hohen Reaktivität von Fluor nicht direkt durch elektrophile Substitution am Aromaten zugänglich. Trotzdem kann die für die Synthese benötigte Verbindung **3** aus Anilin hergestellt werden. Dafür werden folgende Reagenzien bzw. Reaktionsbedingungen benötigt:



*f) Entwerfen Sie eine möglichst selektive Syntheseroute für **3** ausgehend von Anilin, indem Sie den Reaktionen **1** – **6** aus untenstehendem Schema die jeweils benötigten Reagenzien bzw. Reaktionsbedingungen **i)** – **vi)** zuordnen. Zeichnen Sie zudem die Strukturformeln der Zwischenprodukte **C**, **D** und **E**.*



Die Darstellung des Rotors (**8**) des Motors erfolgt ausgehend von der chiralen Verbindung *4-Benzyl-2-oxazolidinon* (**6**), einem Evans-Auxiliar. ***6*** wird dabei enantiomerenrein eingesetzt.



*g) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **F**, **G**, **H** und **I** unter Angabe der Stereochemie. Schlagen Sie eine mögliche Strukturformel für Verbindung **S** vor.*

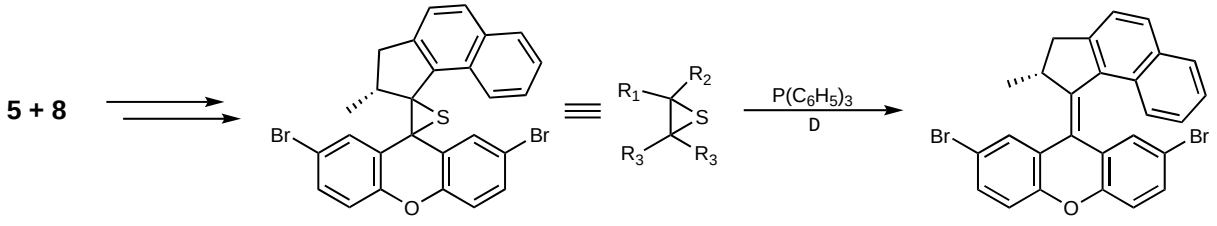
Der Syntheseweg über das chirale Evans-Auxiliar ermöglicht die stereoselektive Darstellung des abgebildeten Stereoisomers von Intermediat **7**. Das andere Stereoisomer von **7**, das theoretisch ebenfalls entstehen kann, wird nur in einer um den Faktor 200 geringeren Ausbeute gebildet.

*h) Übertragen Sie die Strukturformel des abgebildeten Stereoisomers von **7**, markieren Sie alle Stereozentren mit einem Sternchen und bestimmen Sie jeweils deren Konfiguration nach CIP-Nomenklatur. Zeichnen Sie zudem die Struktur des anderen Stereoisomers von **7**, das als Nebenprodukt entsteht, und geben Sie an, in welchem stereochemischen Verhältnis die beiden Isomere stehen.*

*i) Kreuzen Sie alle Faktoren an, die die bevorzugte Bildung des abgebildeten Stereoisomers von **7** erklären.*

☐	Bei der Reaktion von **F** mit LDA (Lithiumdiisopropylamid) entstehen das (E)- und (Z)-Enolat in gleichen Mengen. Im Schritt **F** → **G** wird also keine stereochemische Information eingeführt.
☐	Die Reaktion von **F** mit LDA ist kinetisch kontrolliert und führt bevorzugt zum (Z)-Enolat.
☐	Bei der Reaktion von **F** mit LDA entsteht bevorzugt das thermodynamisch stabilere (E)-Enolat.
☐	Bei der Umsetzung **G** → **7** handelt es sich um eine S_N2-Reaktion, bei der die Konfiguration des elektrophilen Zentrums invertiert wird.
☐	Bei der Umsetzung **G** → **7** reagiert bevorzugt eine Seite des nucleophilen Enolats mit dem Elektrophil, da die andere Seite durch die voluminöse Benzylgruppe abgeschirmt wird.
☐	Bei der Umsetzung **G** → **7** reagiert bevorzugt eine Seite des nucleophilen Enolats mit dem Elektrophil, da zwischen dem aromatischen Rest des Elektrophils und der Benzylgruppe stabilisierende π-Wechselwirkungen ausgebildet werden.
☐	Der nucleophile Angriff bei der Umsetzung **G** → **7** ist ausgehend von beiden Seiten gleich günstig. Im Schritt **G** → **7** wird also keine stereochemische Information eingeführt.

Verbindungen **5** und **8** werden schließlich zur Zielverbindung **2** umgesetzt. Dabei entsteht zunächst in einer Reihe komplizierter Reaktionen das Zwischenprodukt **9**, das im letzten Schritt mit Triphenylphosphan in einer Reaktion, die mechanistisch der Wittig-Reaktion ähnelt, zum Endprodukt **2** reagiert.



9 **2**

*j) Schlagen Sie einen Mechanismus für die Reaktion von **9** mit Triphenylphosphan vor. Verwenden Sie dabei, wie im Schema verdeutlicht, Abkürzungen für an der Reaktion unbeteiligte Molekülteile.*

Internationale ChemieOlympiade

Musterlösung 3. Runde 2021 Klausur 1

Vorname: _____

Nachname: _____

Geburtsdatum: _____

Bundesland: _____

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 auf dem **Antwortbogen**, nichts anderes wird korrigiert!
Schmierpapier	Benutzen Sie die freien Rückseiten. Das dort Geschriebene wird allerdings nicht bewertet.

Viel Erfolg!

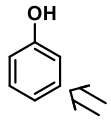
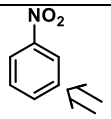
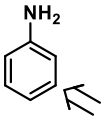
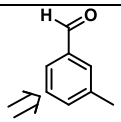
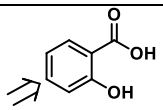
Aufgabe 3-01 Multiple Choice 10 Punkte

Kreuzen Sie die korrekte/n Antwort/en an. Auch wenn die Fragen so formuliert sind, als wäre nur eine Antwort richtig, kann in jeder Teilaufgabe mehr als eine richtige Antwortmöglichkeit gegeben sein.

a) Welches dieser Elemente hat einen kleineren Atomradius als Phosphor?

☐	X	☐	X	☐
Bi	Cl	Ge	N	Tl

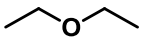
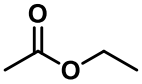
b) Welches der folgenden Benzenderivate reagiert mit einem Elektrophil bevorzugt an der markier-ten Position?

☐	X	☐	X	☐
				

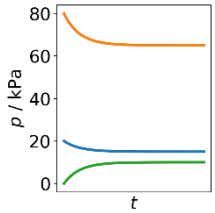
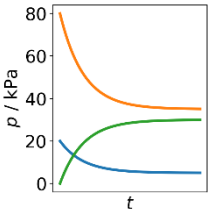
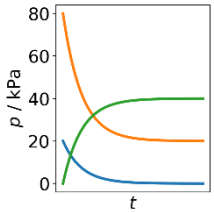
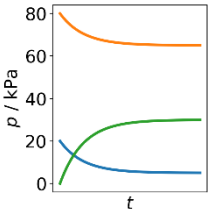
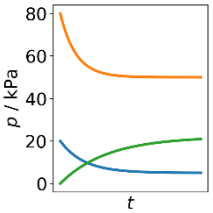
c) Welches dieser Salze ist farblos?

☐	X	☐	☐	X
AgI	CuCl	$FeBr_3$	PbS	$ZnSO_4$

d) Welches dieser Lösungsmittel ist protisch?

☐	X	☐	X	☐
	H_2O		CH_3OH	

e) Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $N_2 + 3\ H_2 \rightleftharpoons 2\ NH_3$ *beträgt unter gegebenen Bedingungen 42,0. Welcher Graph zeigt den Verlauf der Partialdrücke während der Reaktion, ausgehend von einem Gemisch aus 200 mbar* N_2 *und 800 mbar* H_2 *bei konstantem Volumen?*

☐	X	☐	☐	☐
				

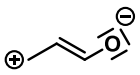
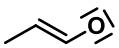
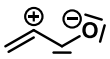
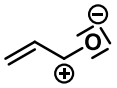
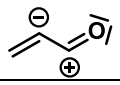
f) Was ist eine Eigenschaft aller spontan ablaufenden Reaktionen?

X	☐	☐	☐	☐
exergon	exotherm	exerzit	isenthalp	isentrop

g) Natürliches Lithium mit der molaren Masse 6,938 u enthält zwei Isotope: ^6Li *(6,015 122 u) und* ^7Li *(7,016 003 u)? Welchen Stoffmengenanteil hat* ^7Li *an natürlichem Lithium?*

☐	☐	X	☐	☐
0,882	0,904	0,922	0,931	0,967

h) Welche ist eine mögliche mesomere Grenzformel von Acrolein?

X	☐	☐	X	☐
				

i) Wie viele Normalschwingungen gibt es in einem P_4*-Molekül?*

☐	☐	☐	X	☐
3	4	5	6	7

j) In welchem pH-Bereich liegt der Äquivalenzpunkt der Titration von Essigsäure mit Natronlauge?

☐	☐	☐	X	☐
< 2	2–7	7	7–12	> 12

Aufgabe 3-02 Qualitative Analyse – Qualitatives Chaos 24 Punkte

Lisa macht zurzeit eine Ausbildung in der chemischen Industrie. Heute hat ihr Ausbilder für sie eine neue knifflige Aufgabe vorbereitet. Er hat sieben unbekannte ionische Verbindungen in sieben nummerierten Flaschen bereitgestellt. Er teilt Lisa mit, dass folgende Verbindungen enthalten sind:

Ammoniumiodid (NH_4I), Bariumperchlorat ($Ba(ClO_4)_2$), Eisen(III)-chlorid ($FeCl_3$), Kaliumhydroxid (KOH), Kupfer(II)-sulfat ($CuSO_4$), Natriumcarbonat (Na_2CO_3), Silbernitrat ($AgNO_3$)

Lisa soll nun mit einer qualitativen Analyse die einzelnen Verbindungen identifizieren. Sie entnimmt von jedem Salz etwas aus der Flasche und füllt die Proben in separate Schnappdeckelgläser, die sie von **1** bis **7** durchnummeriert. Dann löst sie die Verbindungen vollständig in wenig Wasser. Die Lösungen sind, bis auf **4** (gelb) und **6** (blau), farblos. Mithilfe eines pH-Papierstreifens schätzt sie die ungefähren pH-Werte der einzelnen Lösungen ab. Abschließend testet sie das Reaktionsverhalten der einzelnen Lösungen untereinander. Das Ergebnis ist in der nachfolgenden Tabelle zu sehen. Die Färbungen beziehen sich entweder auf die Lösung (LS) oder den Niederschlag (NS).

	2	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	pH-Papier
1	ge NS		br LS		br LS w NS		SR
2	-	w NS	w NS		w NS	s NS	NR
3	-	-	br NS	w NS	gr NS		BR
4	-	-	-			br NS	SR
5	-	-	-	-	w NS	w NS	NR
6	-	-	-	-	-	bl NS	NR
7	-	-	-	-	-	-	BR

Erklärung der Beobachtungen:
NS – Niederschlag, LS – Lösung, Farbe: w – weiß, ge – gelb, br – braun, s – schwarz, gr – grün, bl – hellblau
pH-Papier: SR -– saure Reaktion, NR – neutrale Reaktion, BR – basische Reaktion
leeres Feld: keine sichtbare Beobachtung

a) *Geben Sie an, für welche Verbindungen Sie eine saure bzw. eine basische Reaktion erwarten. Geben Sie auch, wenn möglich, entsprechende Reaktionsgleichungen an, die diesen Sachverhalt erklären.*

saure Reaktion:	NH_4I:	$NH_4^+ + H_2O$	$\rightarrow NH_3 + H_3O^+$
	$FeCl_3$:	$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O$	$\rightarrow [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$
basische Reaktion:	Na_2CO_3:	$CO_3^{2-} + H_2O$	$\rightarrow HCO_3^- + OH^-$
	KOH	(Hier ist keine Reaktionsgleichung nötig.)	

b) *Geben Sie an, welche Verbindungen den gefärbten Lösungen zugeordnet werden können und welches Ion für die Farbigkeit verantwortlich ist. Begründen Sie auch kurz, wodurch die Farbigkeit von diesen Ionen zustande kommt.*

1: NH_4I	**2**: $AgNO_3$
3: Na_2CO_3	**4**: $FeCl_3$
5: $Ba(ClO_4)_2$	**6**: $CuSO_4$
7: KOH	

c) Geben Sie für jede Probe die enthaltene Verbindung an.

1+2: $Ag^+ + I^- \rightarrow AgI$

1+4: $2\ Fe^{3+} + 2\ I^- \rightarrow 2\ Fe^{2+} + I_2$

1+6: $2\ Cu^{2+} + 4\ I^- \rightarrow 2\ CuI + I_2$ (oder $2\ Cu^{2+} + 5\ I^- \rightarrow 2\ CuI + I_3^-$)

2+3: $2\ Ag^+ + CO_3^{2-} \rightarrow Ag_2CO_3$

2+4: $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$

2+6: $2\ Ag^+ + SO_4^{2-} \rightarrow Ag_2SO_4$

2+7: $2\ Ag^+ + 2\ OH^- \rightarrow Ag_2O + H_2O$

3+4: $Fe^{3+} + 3\ OH^- \rightarrow FeO(OH) + H_2O$ (oder $Fe^{3+} + 3\ OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$)

3+5: $Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3$

3+6: $2\ Cu^{2+} + 2\ OH^- + CO_3^{2-} \rightarrow CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$

4+7: $Fe^{3+} + 3\ OH^- \rightarrow FeO(OH) + H_2O$ (oder $Fe^{3+} + 3\ OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$)

5+6: $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$

5+7: $K^+ + ClO_4^- \rightarrow KClO_4$

6+7: $Cu^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow Cu(OH)_2$

*d) Geben Sie für jede beobachtete Farbänderung und jeden Niederschlag eine Reaktionsgleichung an, die die Beobachtung erklärt. Beginnen Sie dabei mit Beobachtungen, die mit der Verbindung **1** zusammenhängen und fahren Sie in aufsteigender Reihenfolge fort.*

gelbe Lösung: $FeCl_3$ (Fe^{3+} - Ionen)

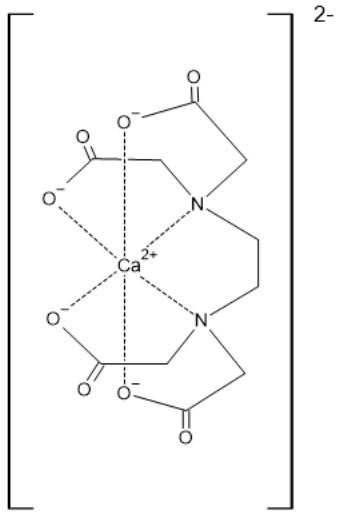
blaue Lösung: $CuSO_4$ (Cu^{2+} - Ionen)

Die Ionen liegen als Komplex vor (z. B. Hexaaquakomplex). Im Ligandenfeld erfolgt eine Aufspaltung der d-Energieniveaus. Die Farbigkeit der Komplexionen kommt durch Übergänge von Elektronen zwischen diesen Niveaus (sogenannte d-d-Übergänge) zustande, wobei Licht, dessen Wellenlänge dem Energieunterschied entspricht, absorbiert wird. Die Energiedifferenz eines solchen Überganges liegt für 3d-Metalle oft im sichtbaren Bereich, sodass ihre Lösungen farbig erscheinen.

Aufgabe 3-03 Wasseranalytik – mal etwas anders 32 Punkte

Aufgrund einer starken Verkalkung ihrer Rohrleitungen beschließt Lara, eine Trinkwasserprobe auf ihre Härte hin zu untersuchen. Dazu legt sie eine Probe von 50,0 mL in einem Erlenmeyerkolben vor, gibt 5,0 mL einer Ammoniak-Pufferlösung (pH 10) und eine Spatelspitze Indikatorverreibung hinzu. Diese sorgt für einen Farbumschlag, sobald keine freien Calcium- und Magnesiumionen mehr in der Lösung vorhanden sind. Anschließend titriert sie mit Na_2H_2EDTA-Lösung der Konzentration 0,010 mol L^{-1} bis zum Farbumschlag von pink zu blau. $EDTA^{4-}$ (Ethylendiamintetraacetat) bildet dabei stabile Komplexe mit den Calcium- und Magnesiumionen in der Probe. Dieses titrimetrische Verfahren ist auch als Komplexometrie bekannt.

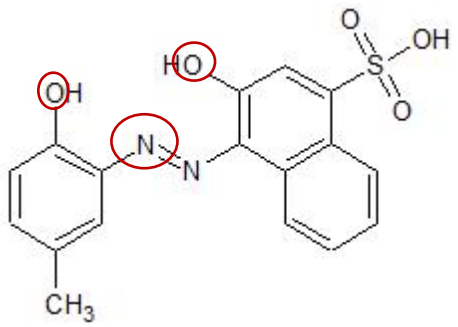
a) *Zeichnen Sie die Struktur des Calcium-EDTA-Komplexes und geben Sie die Koordinationsgeometrie am Zentralion an.*



oktaedrische Koordination

In der Komplexometrie wird häufig der Azofarbstoff Calmagit als Indikator eingesetzt. Ein Molekül des Farbstoffs bildet mit genau einem Calcium- oder Magnesiumion einen Komplex, der eine andere Farbe als das freie Molekül hat.

b) *Markieren Sie in der gegebenen Struktur von Calmagit, welche Atome im Komplex an das Calcium- oder Magnesiumion koordinieren.*



Hinweis: Statt an dem rechten Stickstoff kann auch an den Linken koordiniert werden!

c) Geben Sie eine mögliche Erklärung, warum vor der Titration eine Pufferlösung mit pH 10 zugegeben werden muss.

Der bei der Titration gebildete Komplex ist deutlich stabiler, wenn EDTA in diesem deprotoniert ($EDTA^{4-}$) vorliegt. Damit sich die Komplexstabilität während der Titration nicht verändert, muss durch einen alkalischen Puffer sichergestellt sein, dass während der gesamten Titration $EDTA^{4-}$ vorhanden ist. (weitere Möglichkeiten: Da Indikator protische Wasserstoffatome abgeben kann, liegt er bei falschem pH-Wert in einer falschen Form vor und es wird kein Farbumschlag beobachtet. Bei zu hohem pH-Wert könnten zudem Magnesium- und Calcium als Hydroxide ausfallen.)

Zur Herstellung des Ammoniak-Puffers löst Lara 1,34 g Ammoniumchlorid in 50,0 mL Wasser und gibt so viel Natriumhydroxid hinzu, bis der pH-Wert der Lösung 10 beträgt. Der pK_S-Wert von Ammoniumionen liegt bei 9,24.

d) Berechnen Sie die Masse an Natriumhydroxid, die Lara hinzugeben muss, damit der pH-Wert der Lösung 10 beträgt.

$$c_{0\mathrm{HA}} = \frac{m_{\mathrm{HA}}}{M_{\mathrm{HA}} * v} = \frac{1{,}34\ \mathrm{g}}{53{,}49\ \mathrm{gmol^{-1}} * 0{,}05\ \mathrm{L}} = 0{,}501\ \mathrm{molL^{-1}}$$

$$pH = pKs - \lg\left(\frac{[\mathrm{HA}]}{[\mathrm{A^-}]}\right) \qquad 10 = 9{,}24 - \lg\left(\frac{[\mathrm{HA}]}{[\mathrm{A^-}]}\right) = 9{,}24 - \lg(x)$$

$$x = \frac{[\mathrm{HA}]}{[\mathrm{A^-}]} = \frac{c_{0\mathrm{HA}} - [\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{A^-}]} = \frac{c_{0\mathrm{HA}}}{[\mathrm{A^-}]} - 1 \qquad 10 = 9{,}24 - \lg\left(\frac{c_{0\mathrm{HA}}}{[\mathrm{A^-}]} - 1\right)$$

$$10^{-0{,}76} + 1 = \frac{c_{0\mathrm{HA}}}{[\mathrm{A^-}]} \qquad [\mathrm{A^-}] = \frac{c_{0\mathrm{HA}}}{10^{-0{,}76} + 1} = \frac{0{,}501\ \mathrm{molL^{-1}}}{10^{-0{,}76} + 1} = 0{,}427\ \mathrm{molL^{-1}}$$

$$m_{\mathrm{NaOH}} = [\mathrm{A^-}] * v * M_{\mathrm{NaOH}} = 0{,}427\ \mathrm{molL^{-1}} * 0{,}05\ \mathrm{L} * 39{,}99\ \mathrm{gmol^{-1}} = 0{,}85\ \mathrm{g}$$

Der durchschnittliche Verbrauch an Na_2H_2EDTA-Maßlösung bei der Titration der vorbereiteten Probe beträgt 10,7 mL.

e) Berechnen Sie die Gesamtkonzentration an Calcium- und Magnesiumionen in der Probe. Nehmen Sie an, dass $EDTA^{4-}$ mit keinen Ionen außer Ca^{2+} und Mg^{2+} Komplexe bildet.

$$c = \frac{n}{v} \qquad c_{\mathrm{Probe}} = \frac{c_{\mathrm{Maßlösung}} * v_{\mathrm{Maßlösung}}}{v_{\mathrm{Probe}}} =$$

$$\frac{0{,}010\ \mathrm{molL^{-1}} * 0{,}0107\ \mathrm{L}}{0{,}050\ \mathrm{L}} = 0{,}00214\ \mathrm{molL^{-1}} = 2{,}14\ \mathrm{mmolL^{-1}}$$

Durch weitere im Wasser gelöste Ionen, welche ebenfalls mit $EDTA^{4-}$ Komplexe bilden, kann es zu einem systematischen Messfehler kommen.

f) Begründen Sie, ob die Gesamtkonzentration an Calcium- und Magnesiumionen dadurch über- oder unterschätzt wird.

Der Wert wird überschätzt. Dies liegt daran, dass durch die zusätzlichen Ionen zusätzliches Na_2H_2EDTA verbraucht wird, wodurch der Na_2H_2EDTA-Verbrauch höher ist, als wenn keine Störionen enthalten wären. Der höhere Na_2H_2EDTA-Verbrauch führt in der Rechnung dann zu einer scheinbar höheren Konzentration.

Aufgrund möglicher Ungenauigkeiten bei der Titration und der Tatsache, dass Lara durch die oben genannte Methode nicht die Einzelkonzentrationen von Calcium- und Magnesiumionen bestimmen kann, will sie ein anderes Verfahren nutzen. Zufällig findet sie im Chemikalienlager Calmagit-Indikatorverreibung mit einem Calmagit-Massenanteil von 10% ($M_{Calmagit}$ = 358,37 $gmol^{-1}$) und H_4EGTA. Bei Letzterem handelt es sich um einen weiteren Komplexbildner, welcher eine dem $EDTA^{4-}$ sehr ähnliche Struktur aufweist, allerdings 2 weitere Koordinationsstellen aufweist. Für ihre Untersuchung gibt sie zu zwei weiteren 50,00 mL-Leitungswasserproben, welche zuvor um den Faktor 10 mit reinem Wasser verdünnt wurden, jeweils 39,42 mg Indikatorverreibung und puffert diese erneut mit 5,000 mL Ammoniak-Puffer ab. Zudem gibt sie zu der zweiten Probe noch einen geringen Überschuss an H_4EGTA hinzu. Nun misst sie die Absorbanz beider Proben in einem Photometer. Die gebildeten Komplexe besitzen folgende Komplexbildungskonstanten:

Kation	$lg(K_B)$ $EGTA^{4-}$-Komplex	$lg(K_B)$ Calmagit-Komplex
Mg^{2+}	5,2	8,1
Ca^{2+}	11,0	6,1

g) Kreuzen Sie an, in welchem Komplex die Magnesium- und Calciumionen in den beiden Proben jeweils hauptsächlich vorliegen.

	Mg^{2+}			**Ca^{2+}**		
Probe 1	Aquakomplex	Calmagit-Komplex	$EGTA^{4-}$-Komplex	Aquakomplex	Calmagit-Komplex	$EGTA^{4-}$-Komplex
	☐	X	☐	☐	X	☐
Probe 2	Aquakomplex	Calmagit-Komplex	$EGTA^{4-}$-Komplex	Aquakomplex	Calmagit-Komplex	$EGTA^{4-}$-Komplex
	☐	X	☐	☐	☐	X

Aus einer anderen Messung sind für freies Calmagit und die beiden Calmagit-Komplexe folgende Extinktionskoeffizienten bei 650 nm bekannt:

	Calmagit	Magnesium-Calmagit-Komplex	Calcium-Calmagit-Komplex
Extinktionskoeffizient	640,0 $Lmol^{-1}cm^{-1}$	1630 $Lmol^{-1}cm^{-1}$	1420 $Lmol^{-1}cm^{-1}$

EGTA und EGTA-Komplexe zeigen bei dieser Wellenlänge keine Absorption. In einer 1 cm dicken Küvette wird für Probe 1 eine Absorbanz von 0,2772 und für Probe 2 eine Absorbanz von 0,1722 gemessen.

h) Berechnen Sie die Konzentrationen an Calcium- und Magnesiumionen in der Probe. Nehmen Sie hierbei an, dass nur Calmagit und dessen Komplexe Licht dieser Wellenlänge absorbieren und dass sich nur Calcium- und Magnesiumionen in der Probe befinden. Gehen Sie davon aus, dass die Metallionen jeweils vollständig in ihrem stabilsten Komplex vorliegen.

Berechnung A_0 (Absorbanz vor Komplexierung):

$$c_{\text{ind}} = \frac{m_{\text{ind}} * \omega_{\text{ind}}}{M_{\text{ind}} * v} = \frac{0{,}03942\ \text{g} * 0{,}01}{358{,}37\ \text{gmol}^{-1} * 0{,}05500\ \text{L}} = 0{,}0002000\ \text{molL}^{-1}$$

$$A_0 = c_{\text{ind}} * l * \varepsilon_{\text{ind}} = 0{,}0002000\ \text{molL}^{-1} * 1{,}0\ \text{cm} * 640{,}0\ \text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} = 0{,}1280$$

Probe 2:

$$\Delta A_2 = A_{\text{Probe2}} - A_{\text{ind}} = 0{,}1722 - 0{,}1280 = 0{,}0442$$

$$\Delta\varepsilon_2 = \varepsilon_{\text{Mg-ind}} - \varepsilon_{\text{ind}} = 1630\ \text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} - 640{,}0\ \text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} = 990{,}0\ \text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

$$c_{\text{Mg,Probe}} = \frac{\Delta A_2}{\Delta\varepsilon_2 * l} = \frac{0{,}0442}{990{,}0\ \text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} * 1{,}0\ \text{cm}} = 0{,}00004460\ \text{molL}^{-1} = 0{,}04460\ \text{mmolL}^{-1}$$

Probe 1:

$$A' = A_{\text{Probe1}} - \Delta A_2 = 0{,}2772 - 0{,}0442 = 0{,}2330$$

$$\Delta A_1 = A' - A_{\text{ind}} = 0{,}2330 - 0{,}1280 = 0{,}1050$$

$$\Delta\varepsilon_1 = \varepsilon_{\text{Ca-ind}} - \varepsilon_{\text{ind}} = 1420{,}0\ \text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} - 640{,}0\ \text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} = 780{,}0\ \text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

$$c_{\text{Ca,Probe}} = \frac{\Delta A_1}{\Delta\varepsilon_1 * l} = \frac{0{,}1050}{780{,}0\ \text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} * 1{,}0\ \text{cm}} = 0{,}0001346\ \text{molL}^{-1} = 0{,}1346\ \text{mmolL}^{-1}$$

Korrektur der Konzentration da Ammoniakzugabe und Verdünnung:

$$n = \frac{v_1}{v_0} * 10 = \frac{55\ \text{ml}}{50\ \text{ml}} * 10 = 11$$

$$c_{\text{Mg}} = c_{\text{Mg,Probe}} * n = 0{,}0446\ \text{mmolL}^{-1} * 11 = 0{,}4906\ \text{mmolL}^{-1}$$

$$c_{\text{Ca}} = c_{\text{Ca,Probe}} * n = 0{,}1346\ \text{mmolL}^{-1} * 11 = 1{,}4806\ \text{mmolL}^{-1}$$

Der Härtegrad von Wasser wird meist in Grad deutsche Härte (°dH) angegeben. Für die Berechnung des Härtegrads gilt dabei: Härtegrad $\approx \left(0{,}14 \cdot \left(\frac{\beta_{Ca}}{1\ \text{mgL}^{-1}}\right) + 0{,}23 \cdot \left(\frac{\beta_{Mg}}{1\ \text{mgL}^{-1}}\right)\right)$ °dH

Verwenden Sie für die folgenden Aufgaben c_{Mg} = 0,4900 mmolL^{-1}, c_{Ca} = 1,4800 mmolL^{-1} und c_{ind} = 0,0002 molL^{-1} falls Sie Aufgabenteil h) nicht gelöst haben.

i) Berechnen Sie den Härtegrad der Wasserprobe.

$$\beta_{\text{Mg}} = c_{\text{Mg}} * M_{\text{Mg}} = 0{,}4906\ \text{mmolL}^{-1} * 24{,}305\ \text{gmol}^{-1} = 11{,}924\ \text{mgL}^{-1}$$

$$\beta_{\text{Ca}} = c_{\text{Ca}} * M_{\text{Ca}} = 1{,}4806\ \text{mmolL}^{-1} * 40{,}078\ \text{gmol}^{-1} = 59{,}339\ \text{mgL}^{-1}$$

$$\left(0{,}14 * \frac{59{,}339\ \text{mgL}^{-1}}{1\ \text{mgL}^{-1}} + 0{,}23 * \frac{11{,}924\ \text{mgL}^{-1}}{1\ \text{mgL}^{-1}}\right)\text{°dH} \approx 11{,}05\ \text{°dH}\ (\text{Mit Zwischenergebnis: } 11{,}04\ \text{°dH})$$

Nach weiterem Nachdenken fällt Lara ein, dass sie bei der Berechnung der Wasserhärte die Komplexbildungskonstanten völlig vernachlässigt hat. Um zu überprüfen, ob der dadurch entstandene Fehler vernachlässigbar ist, ermittelt sie auf Basis der Messung von Probe 2, welche relative Abweichung dadurch für die Magnesiumkonzentration entstanden ist.

j) Berechnen Sie diesen Fehler in Prozent und entscheiden Sie, ob er vernachlässigbar ist.

$$K = \frac{[\text{Mg-ind}] * 1\ \text{molL}^{-1}}{[\text{ind}] * [\text{Mg}]} = \frac{x * 1\ \text{molL}^{-1}}{(c_{0\text{ind}} - x) * (c_{0\text{Mg}} - x)}$$

$x = 0{,}0000446\ \text{molL}^{-1}$ (siehe Aufgabe h)

$$c_{0\text{Mg}} = x + \frac{x * 1\ \text{molL}^{-1}}{K * (c_{0ind} - x)} = 0{,}0000446\ \text{molL}^{-1} + \frac{0{,}0000447\ \text{molL}^{-1} * 1\ \text{molL}^{-1}}{10^{8{,}1} * (0{,}0002\ \text{molL}^{-1} - 0{,}0000446\ \text{molL}^{-1})}$$
$$= 0{,}0000447023\ \text{molL}^{-1}$$

$$\frac{0{,}0000446\ \text{molL}^{-1} - 0{,}0000447023\ \text{molL}^{-1}}{0{,}0000447023\ \text{molL}^{-1}} * 100\ \% = -0{,}0051\ \%$$

(Hinweis: Ergebnis bleibt bei der Berechnung aus den gegebenen Zwischenwerten gleich!)

Dieser Fehler ist geringer als die Genauigkeit der Messung. Er ist also nicht zu berücksichtigen.

Aufgabe 3-04 Elektronen auf Achterbahnfahrt - Cyclovoltammetrie 39 Punkte

Binäre Schwefel-Stickstoff-Verbindungen sind eine interessante Verbindungsklasse, die zwar noch keine kommerzielle Anwendung besitzt, jedoch zunehmend dahingehend erforscht wird. Die besterforschte Verbindung dieser Art ist Tetraschwefeltetranitrid (S_4N_4), die im 19. Jahrhundert zufällig bei der Reaktion von Dischwefeldichlorid mit Ammoniak entdeckt wurde. Elementarer Schwefel entsteht dabei als Nebenprodukt.

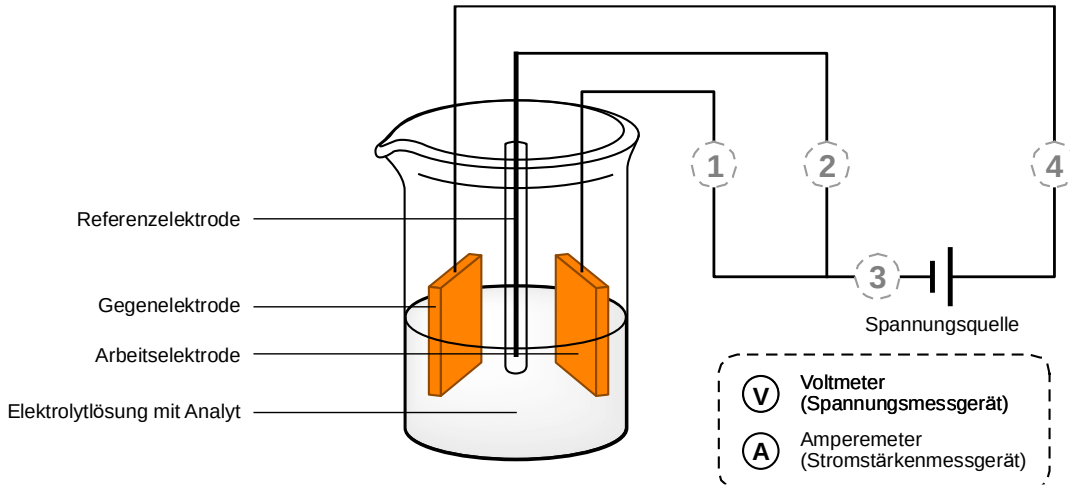
a) *Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung für die Bildung von S_4N_4. Begründen Sie, dass es sich um eine Redoxreaktion handelt.*

$6\ S_2Cl_2 + 16\ NH_3 \rightarrow S_4N_4 + 12\ NH_4Cl + 8\ S\ /\ S_8$ *oder*

$6\ S_2Cl_2 + 4\ NH_3 \rightarrow S_4N_4 + 12\ HCl + 8\ S\ /\ S_8$

Es muss sich um eine Redoxreaktion handeln, da sich die Oxidationsstufen der Schwefelatome verändern: +I in S_2Cl_2 wird zu 0 in $S\ /\ S_8$ und +III in S_4N_4.

Ein wichtiges Verfahren zur Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften von Verbindungen wie S_4N_4 ist die Cyclovoltammetrie. Dabei wird der Analyt in einer Elektrolytlösung vorgelegt, in die drei Elektroden tauchen: Eine Arbeitselektrode, eine Gegenelektrode und eine Referenzelektrode, die ein konstantes Potential besitzt. Während der Messung wird an der Arbeitselektrode ein bestimmtes Potential angelegt, das gegenüber der Referenzelektrode gemessen wird. Durch dieses Potential laufen an der Arbeitselektrode Redoxprozesse ab, wodurch es zu einem Stromfluss zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode kommt, der ebenfalls gemessen wird. Die Abbildung zeigt schematisch den Aufbau einer solchen Messapparatur.



b) *Geben Sie jeweils alle der möglichen Positionen **1** – **4** an, an denen im vorliegenden Versuchsaufbau das Voltmeter und das Amperemeter angeschlossen werden können.*

Voltmeter: 2

Amperemeter: 1, 3, 4

Eine häufig verwendete Referenzelektrode ist die Silber-Silberchlorid-Elektrode. Sie besteht aus einem mit Silberchlorid beschichtetem Silberdraht, der in eine gesättigte Kaliumchlorid-Lösung taucht, die über ein Diaphragma mit der Elektrolytlösung verbunden ist. Die Reaktionsgleichung dieses Halbelements und das zugehörige Standardpotential bei 20 °C lauten:

$$\mathrm{Ag(s) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl}(s) + \mathrm{e^-}; \qquad E° = 0{,}230\ \mathrm{V}$$

Die Löslichkeit von Kaliumchlorid in Wasser beträgt bei 20 °C 347 $g \cdot L^{-1}$.

c) *Berechnen Sie das Potential der Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode bei 20 °C unter der Annahme, dass die Konzentration von Chlorid der Aktivität entspricht.*

Für das Potential gilt die Nernst-Gleichung:

$$E = E° + \frac{RT}{F} \cdot \ln\left(\frac{1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}}{c_{\mathrm{Cl^-}}}\right)$$

Weiterhin gilt für $c_{\mathrm{Cl^-}}$:

$$c_{\mathrm{Cl^-}} = \frac{347\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}}{M(\mathrm{KCl})} = \frac{347\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}}{74{,}551\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}} \approx 4{,}65\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

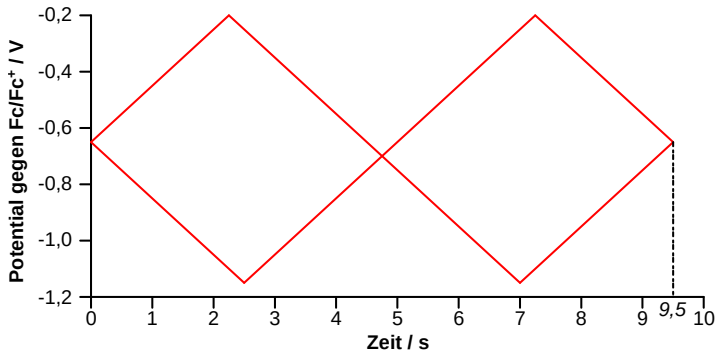
Eingesetzt in die Nernst-Gleichung folgt damit:

$$E = 0{,}230\ \mathrm{V} + \frac{R \cdot 293\ \mathrm{K}}{F} \cdot \ln\left(\frac{1}{4{,}65}\right) \approx 0{,}191\ \mathrm{V}$$

Da die Messung mit S_4N_4 in dem organischen Lösungsmittel CH_2Cl_2 durchgeführt werden soll, ist die auf einer wässrigen Lösung basierende Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode hier nur bedingt geeignet. Stattdessen soll eine Ferrocen-Ferrocenium-Halbzelle (Fc/Fc^+) als Referenzelektrode verwendet werden. Daher beziehen sich im Folgenden alle Potentiale auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ als Referenz.

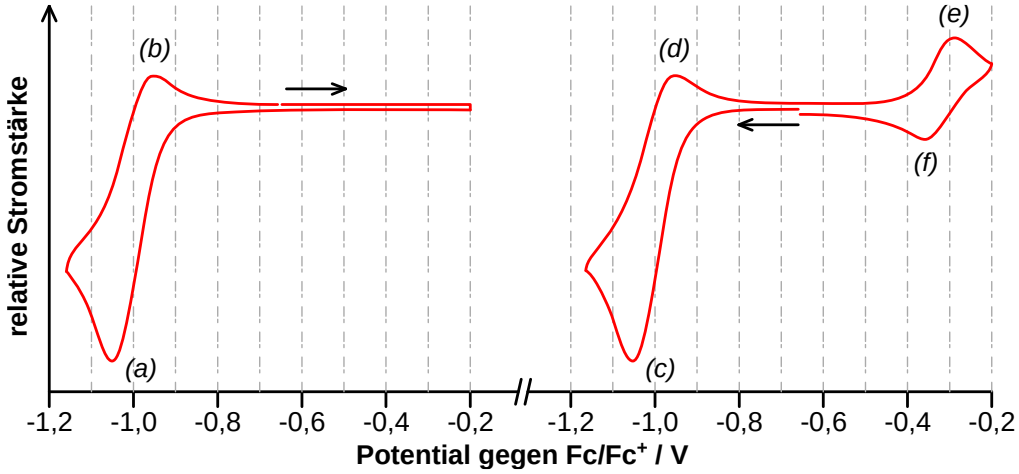
Das besondere an der Cyclovoltammetrie ist, dass das Potential der Arbeitselektrode zeitlich variabel ist. Ausgehend von einem Startwert wird das Potential also erst größer bzw. kleiner, bis es ein Maximum bzw. Minimum erreicht, wird dann rückläufig bis es wiederum ein Extremum erreicht und kehrt schließlich zum Ausgangswert zurück. Die Änderungsrate des Potentials ist dabei konstant und wird als Scangeschwindigkeit bezeichnet. Im vorliegenden Fall beträgt der Startwert –0,65 V, die beiden Umkehrwerte sind –1,15 V und –0,20 V und die Scangeschwindigkeit beträgt 0,20 $V \cdot s^{-1}$.

d) *Skizzieren Sie in einem beschrifteten Diagramm beide möglichen Verläufe des Potentials der Arbeitselektrode für einen vollständigen Durchlauf des Messbereichs. Wie lange dauert die vollständige Messung?*

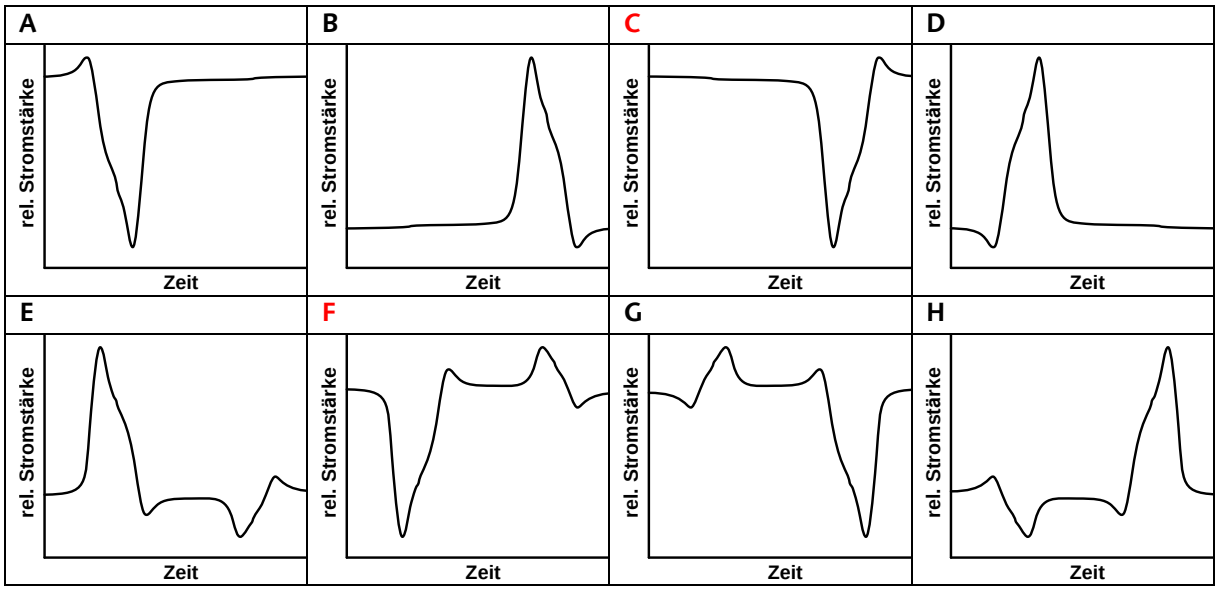


Eine vollständige Messung dauert 9,5 Sekunden.

Zur Darstellung der Messergebnisse wird in einem Cyclovoltammogramm die gemessene Stromstärke über der eingestellten Spannung aufgetragen. Im vorliegenden Beispiel führt dies interessanterweise abhängig von der Scanrichtung zu zwei verschiedenen Cyclovoltammogrammen:



*e) Geben Sie an, welche beiden der folgenden Zeit-Stromstärke-Diagramme **A** – **H** zu den beiden abgebildeten Cyclovoltammogrammen gehören.*



In den Cyclovoltammogrammen sind Peaks erkennbar, von denen jeder mit einem Reduktions- oder Oxidationsprozess verbunden ist. Peaks, die bei zunehmender Spannung auftreten, gehören dabei zu Oxidationsprozessen.

f) Erläutern Sie anhand der Nernst-Gleichung, warum Peaks, die bei zunehmender Spannung auftreten, durch Oxidationsprozesse hervorgerufen werden.

Die Nernst-Gleichung lautet:

$$E = E° + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{c_{Ox}}{c_{Red}}\right) \rightarrow \ln\left(\frac{c_{Ox}}{c_{Red}}\right) = \frac{zF}{RT}(E - E°)$$

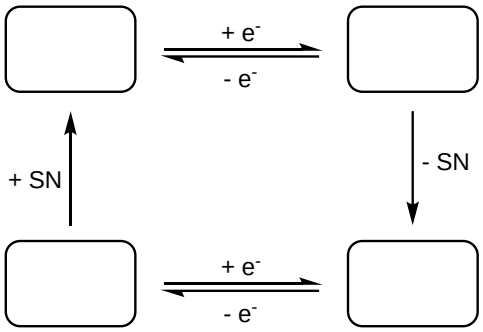
Wenn das Elektrodenpotential größer wird, wird der rechte Teil der Gleichung größer und auch der linke Teil der Gleichung wird größer, um wieder ein elektrochemisches Gleichgewicht herzustellen. Dazu muss c_{Ox} zunehmen und c_{Red} abnehmen, was mit einer Oxidation verbunden ist.

Unmittelbar benachbarte Peaks in Cyclovoltammogrammen gehören meist zu Reduktion und Oxidation desselben Redoxpaars. Dessen Standardpotential gegenüber der Referenzelektrode ergibt sich dabei als der Mittelwert der Spannungswerte der beiden Peaks.

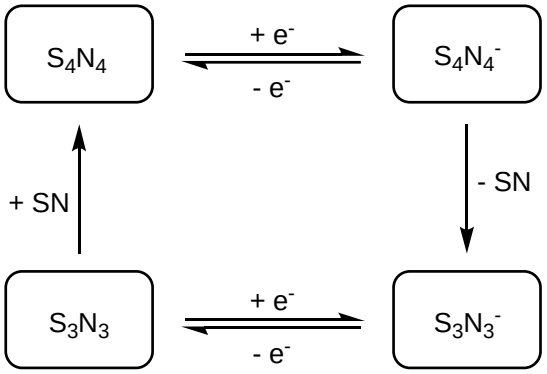
g) *Geben Sie die Standardpotentiale der beiden Redoxpaare, die in der vorliegenden Messung aktiv sind, an. Geben Sie die Werte mit zwei Dezimalstellen an.*

Aus der Abbildung kann abgelesen werden, dass die Standardpotentiale bei -0,32 V und -1,00 V liegen.

Durch weitere Messungen können die redoxaktiven Spezies hier als S_3N_3, $S_3N_3^-$, S_4N_4, und $S_4N_4^-$ identifiziert werden. Diese können durch Abgabe und Aufnahme von Elektronen und Monoschwefelmononitrid (SN) ineinander umgewandelt werden, wie folgendes Schema zeigt.



h) *Übertragen Sie das Schema und vervollständigen es, indem Sie in die Spezies S_3N_3, $S_3N_3^-$, S_4N_4, und $S_4N_4^-$ eintragen.*



i) Ordnen Sie den Peaks (a) – (f) folgende Redoxprozesse zu: Reduktion von S_3N_3, Reduktion von S_4N_4, Oxidation von $S_3N_3^-$, Oxidation von $S_4N_4^-$. Erklären Sie zudem, warum in einem Cyclovoltammogramm zwei Peaks, in dem anderen jedoch vier Peaks sichtbar sind.

Reduktion von S_4N_4: (a), (c)

Reduktion von S_3N_3: (f)

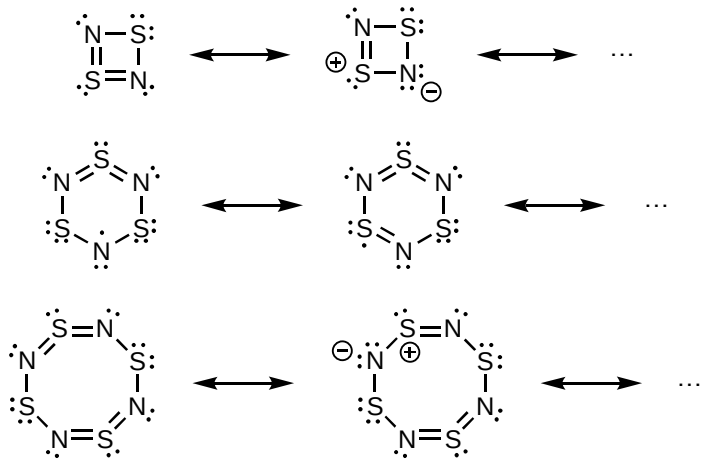
Oxidation von $S_4N_4^-$: (b), (d)

Oxidation von $S_3N_3^-$: (e)

In der linken Messung ist beim Durchlaufen des Spannungsbereichs, in dem $S_3N_3/S_3N_3^-$ aktiv ist, nur S_4N_4 in der Lösung vorhanden, weswegen im linken Cyclovoltammogramm nur die zwei Peaks, die zum Redoxpaar $S_4N_4/S_4N_4^-$ gehören, sichtbar sind. Wird die Laufrichtung der Spannung jedoch invertiert, wird S_4N_4 zuerst reduziert, bevor der Spannungsbereich durchlaufen wird, in dem $S_3N_3/S_3N_3^-$ aktiv ist. Das reduzierte $S_4N_4^-$ zerfällt, bevor es wieder oxidiert wird, teilweise zu $S_3N_3^-$, das dann oxidiert und wieder reduziert werden kann. Dadurch entstehen zwei zusätzliche Peaks, die dem Redoxpaar $S_3N_3/S_3N_3^-$ zuzuordnen sind.

Im Cyclovoltammogramm von Dischwefeldinitrid (S_2N_2) können zusätzlich zu dem Redoxpaar $S_2N_2/S_2N_2^-$ zugehörigen Peaks auch Peaks, die wiederum durch die Redoxpaare $S_4N_4/S_4N_4^-$ und $S_3N_3/S_3N_3^-$ entstehen, beobachtet werden. Sowohl S_2N_2, als auch S_3N_3 und S_4N_4 bestehen aus einem Ring aus alternierenden S- und N-Atomen.

j) Zeichnen Sie jeweils eine mesomere Grenzstruktur der Verbindungen S_2N_2, S_3N_3 und S_4N_4 mit allen freien Elektronenpaaren.



k) *Geben Sie für jede der Verbindungen S_2N_2, $S_2N_2^-$, S_3N_3, $S_3N_3^-$, S_4N_4 und $S_4N_4^-$ an, ob sie ein Radikal ist, wie viele π-Elektronen sie besitzt und ob sie demzufolge pseudoaromatisch ist. Ordnen Sie die Standardpotentiale der Redoxpaare $S_2N_2/S_2N_2^-$, $S_3N_3/S_3N_3^-$ und $S_4N_4/S_4N_4^-$ nach aufsteigendem Wert.*

	S_2N_2	**$S_2N_2^-$**	**S_3N_3**			**$S_3N_3^-$**	**S_4N_4**	**$S_4N_4^-$**
Radikal?	☐	☐	☐		☐	☐	☐	☐
Anzahl π-Elektronen	6	7	9	oder	10	10	12	13
Aromat?	☐	☐	☐		☐	☐	☐	☐

Anm.: Je nachdem, ob man das ungepaarte Elektron in S_3N_3 einem p-Orbital oder einem Hybridorbital zuordnet, ist die Verbindung aromatisch oder nicht. Beide Lösungen werden akzeptiert.

Da bei der Reduktion von S_3N_3 eine stabile Closed-Shell-Verbindung entsteht, die zudem pseudoaromatisch ist, ist die Reduktion hier günstig. In den anderen beiden Fällen entsteht jeweils eine Open-Shell-Verbindung, weswegen die Reduktion hier ungünstiger ist. Da das $S_4N_4^-$-Radikal jedoch noch besser mesomeriestabilisiert ist als $S_2N_2^-$ und bei der Reduktion von S_2N_2 die Pseudoaromatizität zerstört wird, ist die Reduktion von S_4N_4 noch etwas günstiger als die von S_2N_2. Demzufolge gilt für die Standardpotentiale:

$E°(S_2N_2/S_2N_2^-) < E°(S_4N_4/S_4N_4^-) < E°(S_3N_3/S_3N_3^-)$

Anm.: Die Standardpotentiale von $S_3N_3/S_3N_3^-$ und $S_4N_4/S_4N_4^-$ betragen, wie oben betrachtet, etwa –0,3 V und –1,0 V. Das Standardpotential von $S_2N_2/S_2N_2^-$ ist etwa –1,4 V.

Aufgabe 3-05 Butangas – wie heiß ist das denn? 33 Punkte

In Feuerzeugen und Bunsenbrennern wird häufig Butan, auch gemischt mit Propan, als Brenngas verwendet. Für Butan und dessen vollständige Oxidation sind folgende Werte gegeben:

Tabelle 1: Thermodynamische Daten von Butan bei 298 K [1]

	C_4H_{10} (g)	O_2 (g)	N_2 (g)	CO_2 (g)	H_2O (g)
$\Delta_f H^0$ in kJ/mol	–124,7	0	0	–393,5	–241,8
C_p in J/(mol·K)	97,45	29,36	29,13	37,11	33,58
S^0 in J/(mol·K)	310,0	205,0	191,5	213,7	188,7

$\Delta_f H^0$ bezeichnet die molare Standardbildungsenthalpie, C_p die Wärmekapazität bei konstantem Druck und S^0 die molare Standardentropie.

Die Verbrennung kann dabei modellhaft als Verbrennung bei Umgebungstemperatur und anschließende Erwärmung des Gasgemisches aufgefasst werden. Luft soll in der gesamten Aufgabe als Gemisch aus 80 % N_2 und 20 % O_2 (Volumenprozent) aufgefasst werden.

a) *Geben Sie die Reaktionsgleichung für die vollständige Oxidation von Butan an. Berechnen Sie die molare Standardreaktionsenthalpie.*

$C_4H_{10} + 6{,}5\ O_2 \rightarrow 4\ CO_2 + 5\ H_2O$ (g)

$$\Delta_R H^0 = 4\,\Delta_f H^0(CO_2, g) + 5\,\Delta_f H^0(H_2O, g) - 6{,}5\ \Delta_f H^0(O_2, g) - \Delta_f H^0(C_4H_{10}, g)$$

$$\Delta_R H^0 = 4 \cdot \left(-393{,}5\,\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 5 \cdot \left(-241{,}8\,\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(-124{,}7\,\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$$

$\underline{\underline{\Delta_R H^0 = -2658\,\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}}$ Oder: $\underline{\underline{\Delta_R H^0 = -5317\,\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}}$ wenn Reaktionsgleichung mit 2 multipliziert wurde;

b) *Berechnen Sie die maximale Flammentemperatur einer idealen Butangasflamme in Luft (d.h. des Gasgemisches aus Stickstoff und den Reaktionsprodukten) der Temperatur T_L = 298 K. Hinweis: Sollten Sie a) nicht gelöst haben, verwenden Sie $\Delta_R H^0$ = –3000 kJ/mol (bezogen auf 1 mol Butan).*

$$0 = \Delta_R H^0 + Q$$

$$0 = \Delta_R H^0 + \Delta T \cdot \left(5 \cdot C_p(H_2O, g) + 4 \cdot C_p(CO_2, g) + 26 \cdot C_p(N_2, g)\right)$$

Nicht geforderte Erläuterung: Es werden 26 mol Stickstoff mit erwärmt, da es vier Mal so viel Stickstoff wie Sauerstoff in der Luft gibt (80 % zu 20 %) und in der Reaktionsgleichung aus a) abgelesen werden kann, dass 6,5 mol Sauerstoff benötigt werden: 6,5·4 = 26

$$\Delta T = -\frac{\Delta_R H^0}{5 \cdot C_p(H_2O, g) + 4 \cdot C_p(CO_2, g) + 26 \cdot C_p(N_2, g)}$$

$$\Delta T = -\frac{-2658\,\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{5 \cdot 33{,}58\,\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + 4 \cdot 37{,}11\,\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + 26 \cdot 29{,}13\,\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}}$$

$\underline{\Delta T = 2476\ \text{K}}$

$T_F = \Delta T + T_L = 2476\ \text{K} + 298\ \text{K}$ $\underline{T_F = 2774\ \text{K}}$ Mit $\Delta_R H^0$ = –3000 kJ/mol: $\underline{T_F = 3092\ \text{K;}}$

Eine Berechnung von Reaktions- bzw. Bildungsenthalpien für andere Umgebungstemperaturen ist unter Verwendung von Wärmekapazitäten möglich. Dabei wird angenommen, dass nur die Wärmekapazität eines Stoffes temperaturunabhängig ist. Für die Enthalpie gilt dann folgender Zusammenhang:

$$\triangle_f H = \triangle_f H^0 + C_p \cdot \triangle T \quad (1)$$

c) *Berechnen Sie die maximale Flammentemperatur einer idealen Butangasflamme in Luft der Temperatur T_L = 260 K. Berechnen Sie dazu zunächst die molare Reaktionsenthalpie der vollständigen Verbrennung von Butan bei T_L = 260 K.*

Hinweis: Sollten Sie a) nicht gelöst haben, verwenden Sie $\triangle_R H^0$ = –3000 kJ/mol (bezogen auf 1 mol Butan).

$$\triangle_R H = \triangle_R H^0 + (T_L - T^0) \cdot \left(4 \cdot C_p(CO_2, g) + 5 \cdot C_p(H_2O, g) - 6{,}5 \cdot C_p(O_2, g) - C_p(C_4H_{10}, g)\right)$$

$$\triangle_R H = -2658 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + (260\ \text{K} - 298\ \text{K}) \cdot \left(4 \cdot 37{,}11 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + 5 \cdot 33{,}58 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} - 6{,}5 \cdot 29{,}36 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} - 97{,}45 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)$$

$$\underline{\triangle_R H = -2659 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}$$

Aus Aufgabenteil b)

$$\triangle T = -\frac{\triangle_R H}{5 \cdot C_p(H_2O, g) + 4 \cdot C_p(CO_2, g) + 26 \cdot C_p(N_2, g)}$$

$$\triangle T = -\frac{-2659 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{5 \cdot 33{,}58 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + 4 \cdot 37{,}11 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + 26 \cdot 29{,}13 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}}$$

$\underline{\triangle T = 2477\ \text{K}}$

$T_F = \triangle T + T_L = 2477\ \text{K} + 260\ \text{K}$

$\underline{T_F = 2737\ \text{K}}$

Mit $\triangle_R H^0$ = –3000 kJ/mol: $\underline{T_F = 3054\ \text{K}}$;

Butan kann auch unvollständig zu CO verbrennen. Dazu sind folgende Reaktionsgleichungen bei 298 K gegeben: [1]

C_4H_{10} (g) + 4,5 O_2 → 4 CO + 5 H_2O (g)	$\triangle_{R1} H^0$ = ?
CO + 3 H_2 → CH_4 + H_2O (l)	$\triangle_{R2} H^0$ = –250,1 kJ/mol
C_2H_5OH (l) + CH_4 + 5 O_2 → 3 CO_2 + 5 H_2O (g)	$\triangle_{R3} H^0$ = –2037,1 kJ/mol
H_2O (l) + C_2H_4 → C_2H_5OH (l)	$\triangle_{R4} H^0$ = –44,1 kJ/mol
C_2H_4 + 2 O_2 → 2 CO + 2 H_2O (g)	$\triangle_{R5} H^0$ = –757,0 kJ/mol

d) Berechnen Sie die Standardreaktionsenthalpie der unvollständigen Verbrennung von Butan. Sie können dazu auch die am Anfang der Aufgabe angegebenen Bildungsenthalpien verwenden. Nutzen Sie keine Ergebnisse vorheriger Teilaufgaben.

(2)+(3)+(4)-(5) ergibt:

$CO + 3\ H_2 + C_2H_6O\ (l) + CH_4 + 5\ O_2 + H_2O\ (l) + C_2H_4 + 2\ CO + 2\ H_2O\ (g)$

$\rightarrow CH_4 + H_2O\ (l) + 3\ CO_2 + 5\ H_2O\ (g) + C_2H_6O\ (l) + C_2H_4 + 2\ O_2$

$\Delta_{R6} H^0 = \Delta_{R2} H^0 + \Delta_{R3} H^0 + \Delta_{R4} H^0 - \Delta_{R5} H^0 \Leftrightarrow 3\ CO + 3\ H_2 + 3\ O_2 \rightarrow 3\ H_2O\ (g) + 3\ CO_2$

$$\Delta_{R6} H^0 = \Delta_{R2} H^0 + \Delta_{R3} H^0 + \Delta_{R4} H^0 - \Delta_{R5} H^0$$

$$\Delta_{R6} H^0 = -250{,}1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 2037{,}1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 44{,}1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 757 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\underline{\Delta_{R6} H^0 = -1574 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}$$

$$\Delta_f H^0(CO) = \frac{3 \cdot \Delta_f H^0(H_2O, g) + 3 \cdot \Delta_f H^0(CO_2) - \Delta_{R6} H^0 - 3 \cdot \Delta_f H^0(H_2) - 3 \cdot \Delta_f H^0(O_2)}{3}$$

$$\Delta_f H^0(CO) = \frac{-3 \cdot 241{,}8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 3 \cdot 393{,}5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 1574 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{3}$$

$$\underline{\Delta_f H^0(CO) = -110{,}5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}$$

$$\Delta_{R1} H^0 = 4 \cdot \Delta_f H^0(CO) + 5 \cdot \Delta_f H^0(H_2O, g) - 4{,}5 \cdot \Delta_f H^0(O_2) - \Delta_f H^0(C_4H_{10}, g)$$

$$\Delta_{R1} H^0 = -4 \cdot 110{,}5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 5 \cdot 241{,}8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 124{,}7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\underline{\underline{\Delta_{R1} H^0 = -1526 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}}$$

e) Unter welchen Reaktionsbedingungen einer Verbrennung entsteht viel CO im Verhältnis zu CO_2? Beziehen Sie sich auf Eduktverhältnis, Druck und Temperatur.

Edukte: Bei einem Sauerstoffmangel entsteht viel CO, da nicht genügend Sauerstoff für die vollständige Verbrennung vorliegt.

Temperatur: Bei hoher Temperatur entsteht mehr CO, da die unvollständige Verbrennung eine größere Entropiezunahme aufweist (Es wird weniger Sauerstoff verbraucht, während gleich viele gasförmige Produkte gebildet werden.) und nach $\Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S$ somit bei höheren Temperaturen begünstigt wird.
Oder: Die Reaktion $CO + ½\ O_2 \rightarrow CO_2$ ist exotherm, dadurch wird das ihr zugrunde liegende Gleichgewicht bei höheren Temperaturen mehr auf die Eduktseite verschoben, d.h. es bildet sich mehr CO.

Druck: Die unvollständige Verbrennung ist mit einer größeren Volumenzunahme verbunden, deshalb läuft sie bei niedrigem Druck begünstigt ab.

Bei der Butanverbrennung in Luft können auch Stickoxide als Nebenprodukt gebildet werden.

f) Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von NO an. Begründen Sie, ob die Nebenreaktion die Flammentemperatur erhöht oder erniedrigt.

$N_2 + O_2 \rightarrow 2\ NO$

Da die Bildung von Stickoxiden endotherm ist, verringert diese Nebenreaktion die reale Flammentemperatur gegenüber der idealen Flammentemperatur.

Butan wird meist flüssig gelagert. Für diese Aufgabe soll eine Verflüssigung durch Abkühlung auf den Siedepunkt angenommen werden, wo der Phasenübergang einen reversiblen Prozess darstellt. Folgende Werte sind zusätzlich gegeben: [2,3]

$C_p(C_4H_{10}, l)$ = 131,4 J/(mol·K)
$S^0(C_4H_{10}, g)$ = 310,0 J/(mol·K) für T^0 = 298 K
$S^0(C_4H_{10}, l)$ = 232,8 J/(mol·K) für T^0 = 298 K
$\triangle_v H^0(C_4H_{10})$ = 21,00 kJ/mol für T^0 = 298 K

$\triangle_v H^0$ bezeichnet die molare Verdampfungsenthalpie.

g) Berechnen Sie den Siedepunkt von Butan unter der Annahme, dass Enthalpien und Entropien temperaturunabhängig sind. Geben Sie das Ergebnis mit einer Nachkommastelle in Kelvin an.

$$0 = \triangle_v G^0 = \triangle_v H^0 - T_v \cdot \triangle_v S^0$$

$$0 = \triangle_v H^0 - T_v \cdot \left(S_g^0 - S_l^0\right)$$

$$T_v = \frac{\triangle_v H^0}{S_g^0 - S_l^0}$$

$$T_v = \frac{21000\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}}{310{,}0\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K}} - 232{,}8\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K}}}$$

$$\underline{\underline{T_v = 272{,}0\ \mathrm{K}}}$$

Wird bei der Berechnung nur die Wärmekapazität als konstant betrachtet, aber die Entropien und Enthalpien als temperaturabhängig, ergibt sich folgende Gleichung für den Siedepunkt T_v, welche drei Konstanten k_1, k_2 und k_3 enthält:

$$0 = k_1 - T_v \cdot \left(k_2 + k_3 \cdot \ln\left(\frac{T_v}{T^0}\right)\right) \quad (2)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Entropie gilt:

$$S = S^0 + C_p \cdot \ln\frac{T}{T^0} \qquad (3)$$

h) Leiten Sie die Terme für die Konstanten k_1, k_2 und k_3 und die obige Beziehung (Gleichung (2)) für den Siedepunkt her. Berechnen Sie k_1, k_2 und k_3 und geben Sie diese mit vier signifikanten Stellen an.

$$0 = \triangle_v G = \triangle_v H - T_v \cdot \triangle_v S$$

$$\triangle_v H = \triangle_f H(g) - \triangle_f H(l)$$

$$0 = \triangle_v H^0 + (T_v - T^0) \cdot \left(C_p(g) - C_p(l)\right) - T_v \cdot \left(S_g - S_l\right)$$

$$0 = \triangle_v H^0 + (T_v - T^0) \cdot \left(C_p(g) - C_p(l)\right) - T_v \cdot \left(S_g^0 + C_p(g) \cdot \ln\frac{T_v}{T^0} - S_l^0 - C_p(l) \cdot \ln\frac{T_v}{T^0}\right)$$

$$0 = \triangle_v H^0 + T_v \cdot C_p(g) - T_v \cdot C_p(l) - T^0 \cdot C_p(g) + T^0 \cdot C_p(l) - T_v \cdot \left(S_g^0 - S_l^0 + C_p(g) \cdot \ln\frac{T_v}{T^0} - C_p(l) \cdot \ln\frac{T_v}{T^0}\right)$$

$$0 = \triangle_v H^0 - T^0 \cdot C_p(g) + T^0 \cdot C_p(l) - T_v \cdot \left(C_p(l) - C_p(g) + S_g^0 - S_l^0 + \left(C_p(g) - C_p(l)\right) \cdot \ln\frac{T_v}{T^0}\right)$$

Nun kann vereinfacht werden:

$$\triangle_v H^0 - T^0 \cdot C_p(g) + T^0 \cdot C_p(l) = k_1$$

$$C_p(l) - C_p(g) + S_g^0 - S_l^0 = k_2$$

$$C_p(g) - C_p(l) = k_3$$

Dann ergibt sich:

$$\underline{\underline{0 = k_1 - T_v \cdot \left(k_2 + k_3 \cdot \ln\left(\frac{T_v}{T^0}\right)\right)}}$$

Für die Konstanten gilt:

$$k_1 = 21000\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}} - 298\,\mathrm{K} \cdot 97{,}45\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}} + 298\,\mathrm{K} \cdot 131{,}4\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}} = \underline{\underline{31{,}12\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}}}$$

$$k_2 = 131{,}4\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}} - 97{,}45\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}} + 310{,}0\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}} - 232{,}8\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}} = \underline{\underline{111{,}2\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}}}}$$

$$k_3 = 97{,}45\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}} - 131{,}4\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}} = \underline{\underline{-33{,}95\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}}}}$$

i) Zeigen Sie nachvollziehbar anhand von Formel (2) und dem Ergebnis aus h), ob das Ergebnis für den Siedepunkt unter Beachtung der Temperaturabhängigkeit der Enthalpien und Entropien höher oder niedriger ausfällt als das Ergebnis aus g). Verwenden Sie ihre Ergebnisse aus h) mit genau den vier dort angegebenen Stellen.

Hinweis: Sie müssen Ihre Lösung nicht herleiten. Es reicht zu beweisen, dass eine gefundene Lösung die richtige Lösung ist.

Hinweis: Sollten Sie g) nicht gelöst haben, nehmen Sie als Ergebnis T_v = 272,3 K an. Sollten Sie h) nicht gelöst haben, verwenden Sie k_1 = 31,10 kJ/mol, k_2 = 110,0 J/(mol·K) und k_3 = –34,00 J/(mol·K).

Die Änderung von Enthalpie und Entropie bei einer kleinen Temperaturänderung (für Ergebnis aus g): $|T_v - T^0| = 26$ K) ist gering, somit liegt auch der berechnete Siedepunkt unter Beachtung dieser Änderung nahe dem bereits berechneten Wert. Folglich ist die Nullstelle nahe *T* = 272 K die gesuchte Lösung.

Da bei der Herleitung nur äquivalente Umformungen verwendet wurden, existieren keine darauf zurückzuführenden Scheinlösungen. Weil Butan bei gleichbleibendem Druck genau eine Siedetemperatur hat, muss eine Nullstelle im realistischen Temperaturbereich die gesuchte Lösung sein. (Anmerkung: Es gibt eine zweite Lösung bei 6890 K, welche offensichtlich nicht gesucht ist und mathematisch aus dem Term der temperaturabhängigen Entropie folgt. Diese Nullstelle stellt keine „zweite Siedetemperatur" dar, da bei so hohen Temperaturen die Wärmekapazität nicht mehr, wie bei der Herleitung von (2), als konstant genähert werden kann.).

Hinweis: Es wird eine Begründung gefordert, warum die aufgezeigte Nullstelle die richtige Lösung für T_v sein muss, d.h. warum nicht noch eine andere Nullstelle die Lösung sein kann. Dafür reicht eine der beiden eben aufgeführten Begründungen oder eine andere nachvollziehbare Begründung.

Bei der Einsetzung von geeigneten Werten für *T* in (2) ergibt sich:

T = 270 K: 0 = 192 J/mol
T = 272,0 K: 0 = 30,6 J/mol
(*T* = 272,3 K: 0 = 6,5 J/mol)
T = 275 K: 0 = –199 J/mol

Für eine Rechnung mit den Alternativwerten ergibt sich analog:

T = 270 K: 0 = 494 J/mol
(*T* = 272,0 K: 0 = 336 J/mol)
T = 272,3 K: 0 = 312 J/mol
T = 280 K: 0 = –293 J/mol

Da ein Vorzeichenwechsel nur an einer Nullstelle passiert, muss die Nullstelle zwischen 272 K und 275 K liegen, d.h. das Ergebnis für den Siedepunkt mit Formel (2) fällt höher aus als das Ergebnis bei Teilaufgabe g).

Anmerkung: Die auf eine Nachkommastelle genauen Ergebnisse anhand dieser Formel wären: T_v = 272,5 K (für Alternativwerte: T_v = 276,3 K).

Quellen:

[1] A. Heintz, *Thermodynamik der Mischungen*, Springer-Verlag GmbH, Deutschland, **2017**.
[2] https://www.dvfg.de/fileadmin/user_upload/downloads/technische-merkblaetter/Factsheet_Fluessiggas_2019-10-14.pdf.
[3] http://www.periodensystem-online.de/index.php?el=1&id=compound&cpid=1557.

Aufgabe 3-06 Silber 26 Punkte

Silber mit dem Elementsymbol Ag (abgeleitet vom lateinischen Wort *argentum* für „Silber") gehört zusammen mit Kupfer und Gold zur Gruppe der Münzmetalle. Es ist ein relativ weiches Schwermetall mit der höchsten elektrischen Leitfähigkeit aller Elemente im „unmodifizierten" Zustand.

a) *Geben Sie die Elektronenkonfiguration von elementarem Silber an.*

$[Kr]4d^{10}5s^{1}$

Silber kommt in der Natur meist gediegen oder in Form von sulfidischen Mineralien vor. Dadurch, dass Gold häufig mit Silber legiert vorkommt, wird Silber oft als Nebenprodukt der Cyanidlaugerei von Gold gewonnen.

Die Cyanidlaugerei beruht auf der Oxidation des im Gestein fein verteilten Goldes oder Silbers durch Luftsauerstoff in einer cyanidhaltigen alkalisch-wässrigen Lösung. Aus den dabei entstehenden $[M(CN)_2]^-$-Komplexen werden durch Zugabe von elementarem Zink Silber bzw. Gold gewonnen.

b) *Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen zur Gewinnung von elementarem Silber ausgehend von fein verteiltem Ag <u>und</u> Ag_2S durch Cyanidlaugerei und anschließende Zugabe von Zinkstaub. Geben Sie die Oxidationszahlen an, die sich im Laufe der Reaktion ändern.*

<u>Hinweis:</u> Es bilden sich keine gasförmigen Nebenprodukte.

$$4\,\overset{0}{Ag} + 8\,CN^- + 2\,H_2O + \overset{0}{O_2} \rightarrow 4\,[\overset{+1}{Ag}(CN)_2]^- + 4\,\overset{-2}{O}H^-$$

$$\overset{-2}{Ag_2S} + 4\,CN^- + 2\,\overset{0}{O_2} \rightarrow 2\,[Ag(CN)_2]^- + \overset{+4}{S}\overset{-2}{O_4^{2-}}$$

$$2\,[\overset{+1}{Ag}(CN)_2]^- + \overset{0}{Zn} \rightarrow [\overset{+2}{Zn}(CN)_4]^{2-} + 2\,\overset{0}{Ag}$$

Silberbesteck wird üblicherweise nicht zum Verzehr von Eiern genutzt.

c) *Beschreiben Sie, was dabei passieren könnte und formulieren Sie die dazugehörige Reaktionsgleichung.*

<u>Hinweis:</u> In der Reaktion bildet sich Wasser als Nebenprodukt.

Es findet eine Reaktion mit H_2S und O_2 statt, wobei schwarzes Silbersulfid gebildet wird:

$$4\,Ag + 2\,H_2S + O_2 \rightarrow 2\,Ag_2S + 2\,H_2O$$

Silbernitratlösung ist ein beliebtes Reagenz, um im Labor Halogenidionen nachzuweisen.

d) *Sortieren Sie die nicht-radioaktiven Silberhalogenide nach absteigender Löslichkeit in Wasser.*

AgF > AgCl > AgBr > AgI

e) *Berechnen Sie, wie viele Liter Wasser man benötigt, um 1 g* AgCl *vollständig zu lösen.*

($K_L(\mathrm{AgCl}) = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$)

$$n(\mathrm{AgCl}) = \frac{m(\mathrm{AgCl})}{M(\mathrm{AgCl})} = \frac{1{,}00\ \mathrm{g}}{143{,}32\ \mathrm{g/mol}} = 6{,}98\ \mathrm{mmol}$$

$$\mathrm{K_L} \cdot (1\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}})^2 = [\mathrm{Ag^+}] \cdot [\mathrm{Cl^-}] \quad \Rightarrow \quad [\mathrm{Ag^+}] = \sqrt{\mathrm{K_L}\,\frac{\mathrm{mol^2}}{\mathrm{L^2}}} = \frac{\mathrm{n}}{\mathrm{V}}$$

$$\rightarrow \ \mathrm{V} = \frac{\mathrm{n}}{\sqrt{\mathrm{K_L}}\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}} = \frac{6{,}98 \cdot 10^{-3}\mathrm{mol}}{\sqrt{1{,}7 \cdot 10^{-10}}\mathrm{mol/L}} = \ 535\ \mathrm{L}$$

Durch Zugabe von Ammoniaklösung lässt sich Silberchlorid deutlich leichter in Lösung bringen, da sich dabei ein linearer Komplex bildet.

f) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung von Silberchlorid mit Ammoniak.

$$\mathrm{AgCl} \ + \ 2\ \mathrm{NH_3} \rightarrow \ [\mathrm{Ag(NH_3)_2}]^+ \ + \ \mathrm{Cl^-}$$

Die Komplexbildungskonstante für $[\mathrm{Ag(NH_3)_2}]^+$ beträgt $\beta = 1{,}6 \cdot 10^7$.

g) Berechnen Sie, welche Anfangskonzentration (in mol/L*) eine Ammoniaklösung mindestens haben muss, damit man in einem Liter davon* 1,00 g AgCl *auflösen kann. Vernachlässigen Sie die Säure-Base-Eigenschaften von* NH_3.

$$c \ = \ 6{,}98\ \mathrm{mmol/L} \ = \ [\mathrm{Cl^-}] \ = \ [\mathrm{Ag(NH_3)_2}]^+$$

$$[\mathrm{NH_3}] \ = \ [\mathrm{NH_3}]_0 - 2c$$

$$K = K_L \cdot \beta = 2{,}72 \cdot 10^{-3} = \frac{[\mathrm{Cl^-}] \cdot [[\mathrm{Ag(NH_3)_2}]^+]}{[\mathrm{NH_3}]^2} = \frac{c^2}{([\mathrm{NH_3}]_0 - 2c)^2}$$

$$[\mathrm{NH_3}]_0 = 2c + \frac{c}{\sqrt{K}} = 148\ \mathrm{mmol/L}$$

Möchte man Halogenid-Ionen mithilfe von Silbernitrat nachweisen, muss die Analysenlösung zuerst angesäuert werden, um die Bildung von Silberhydroxid zu vermeiden. Silberhydroxid steht zudem im Gleichgewicht mit Ag_2O und unter stark basischen Bedingungen bildet sich das Komplexion $[\mathrm{Ag(OH)_2}]^-$.

$$\mathrm{Ag^+ + H_2O \ \rightleftharpoons AgOH + H^+} \qquad K_1 = 10^{-6{,}29}$$

$$\mathrm{2\ AgOH \ \rightleftharpoons Ag_2O + H_2O}$$

$$\mathrm{Ag_2O + H_2O + 2\ OH^- \rightleftharpoons 2\ [Ag(OH)_2]^-} \qquad K_2 = 10^{-7{,}44}$$

h) *Bestimmen Sie K_L von* AgOH.

$$K_1 = \frac{[H^+]}{[\mathrm{Ag}^+]} = \frac{K_w}{[\mathrm{Ag}^+]\cdot[\mathrm{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_L} \quad \rightarrow \quad K_L = \frac{K_w}{K_1} = 1{,}95\cdot 10^{-8}$$

i) *Berechnen Sie den pH-Wert, ab dem* AgOH *aus einer* 1 M $AgNO_3$*-Lösung ausfällt.*

$$[\mathrm{OH}^-] = \frac{K_L}{[\mathrm{Ag}^+]} \quad \rightarrow \quad pH = 14 + \log_{10}[\mathrm{OH}^-] = 6{,}29$$

Alternativ ohne Verwendung K_L aus Aufgabe h):

$$K_1 = \frac{[H^+]}{[\mathrm{Ag}^+]} \quad \rightarrow \quad pH = -\log_{10}(K_1\cdot[\mathrm{Ag}^+]) = 6{,}29$$

j) *Bestimmen Sie die Komplexbildungskonstante von* $[\mathrm{Ag(OH)_2}]^-$. Hinweis: *Sollten Sie Aufgabe h) nicht gelöst haben, verwenden Sie* $K_L(\mathrm{AgOH}) = 2{,}5\cdot 10^{-8}$.

$$\beta = \frac{[[\mathrm{Ag(OH)_2}]^-]}{[\mathrm{Ag}^+]\cdot[\mathrm{OH}^-]^2} = \frac{\sqrt{K_2}}{K_L} = 9{,}77\cdot 10^3$$

Ergebnis mit alternativem K_L: $\beta = 7{,}62\cdot 10^3$

k) *Benennen Sie die Komplexionen* $[\mathrm{Ag(NH_3)_2}]^+$ *und* $[\mathrm{Ag(OH)_2}]^-$ *nach IUPAC.*

$[\mathrm{Ag(NH_3)_2}]^+$: Diamminsilber(I)

$[\mathrm{Ag(OH)_2}]^-$: Dihydroxoargentat(I)

Die Konzentration von Silberionen lässt sich durch Titration nach Volhard bestimmen. Dabei titriert man eine Silber-Analysenlösung mit einer Thiocyanat Maßlösung, wobei das schwerlösliche Silberthiocyanat ausfällt. Als Indikator wird Fe^{3+} verwendet, sodass sich am Ende der Titration das leuchtend rote $[\mathrm{Fe(SCN)(H_2O)_5}]^{2+}$ bildet.

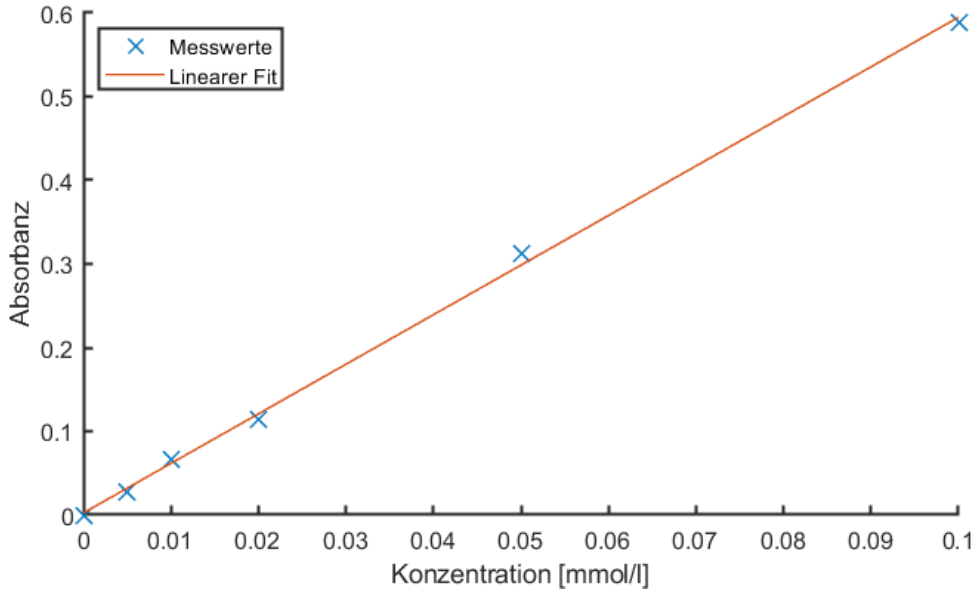
Bei der Titration von 50 mL einer Silbernitrat-Lösung (mit 0,1 mmol Fe^{3+} als Indikator) verpassen Sie den Umschlagspunkt und stoppen die Titration nach Zugabe von 20,8 mL ihrer 0,1 M Thiocyanat-Maßlösung. Sie entscheiden sich, die Menge an $[\mathrm{Fe(SCN)(H_2O)_5}]^{2+}$ in ihrer Lösung durch UV/VIS-Spektroskopie zu bestimmen, um damit auf die Silberkonzentration zurückzurechnen. Sie messen eine Absorbanz von 2,516 (d = 1 cm).

$$[\mathrm{Fe(H_2O)_6}]^{3+} + \mathrm{SCN}^- \rightleftharpoons [\mathrm{Fe(SCN)(H_2O)_5}]^{2+} \qquad K = 10^3$$

Zuerst müssen Sie den Extinktionskoeffizienten für $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$ bestimmen. Dafür erstellen Sie folgende Messreihe (d = 1 cm):

c($[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$) / (mmol/L)	0,0050	0,010	0,020	0,050	0,100
Absorbanz	0,028	0,066	0,115	0,312	0,589

l) *Bestimmen Sie den Extinktionskoeffizienten für* $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$ *grafisch.*



m) *Berechnen Sie die Masse an Silbernitrat (in g) in den 50 mL Silbernitrat-Lösung. Berücksichtigungen Sie dabei das Bildungsgleichgewicht von* $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$.

$[[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}] = \frac{A}{\varepsilon d} = 0{,}423\,\frac{\text{mmol}}{\text{L}} = c$

$[Fe^{3+}]_0 = \frac{0{,}1\text{ mmol}}{70{,}8\text{ mL}} = 1{,}412\text{ mmol/L}$

$K = 10^3 = \frac{c}{([Fe^{3+}]_0 - c)\cdot([SCN^-]_0 - c)}$

$\rightarrow [SCN^-]_0 = 0{,}424\text{ mmol/L}$

$V = \frac{[SCN^-]_0 \cdot 0{,}0708\text{ L}}{0{,}1\frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 0{,}300\text{ mL}$

$\rightarrow$ Umschlagspunkt bei 20,8 mL − 0,3 mL = 20,5 mL

$n(AgNO_3) = 20{,}5\text{ mL} \cdot 0{,}1\,\frac{\text{mol}}{\text{L}} = 2{,}05\text{ mmol}$

$m(AgNO_3) = 2{,}05\text{ mmol} \cdot 170\,\frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0{,}349\text{ g}$

Aufgabe 3-07 Melamin, Melanin oder doch Melatonin? 28,5 Punkte

Melamin, Melanin und Melatonin sind drei ähnlich klingende Substanzen, die stickstoffhaltige Heterocyclen als Grundbaustein besitzen. Trotz ihrer ähnlich klingenden Namen haben sie unterschiedliche Eigenschaften und Verwendungen.

Melamin **1** ist ein weißes Pulver, das als Basischemikalie zahlreiche Anwendungen in der Industrie findet. Es wird durch Trimerisierung eines bekannten Naturstoffes **A** hergestellt. Wird der Naturstoff in Gegenwart von Wasser sehr hoch erhitzt, zersetzt sich der Naturstoff vollständig zu zwei farblosen Gasen **B** und **C**. Gas **B** löst sich gut in Wasser und bildet mit Cu(II)-Ionen tiefblaue Lösungen. **C** bildet mit Kalkwasser oder $Ca(OH)_2$-Lösung einen farblosen Niederschlag. Die Elementaranalyse des Naturstoffs ergibt, dass dieser neben einem nicht bestimmten Element 20,00 % C, 6,710 % H und 46,65 % N enthält.

*a) Leiten Sie aus der Elementaranalyse die Strukturformel des Naturstoffes **A**, sowie die Summenformeln der Gase **B** und **C** ab.*

Berechnung der Verhältnisformel

$$C_aH_bN_cA_d$$

Das Verhältnis C, H und N lässt sich aus den gegebenen Daten bestimmen:

$$a = \frac{PW(\mathrm{C})}{M(\mathrm{C})} = \frac{20{,}00\ [\%]}{12{,}011\ [\mathrm{g}\cdot\mathrm{mol}^{-1}]} = 1{,}665$$

$$b = \frac{PW(\mathrm{H})}{M(\mathrm{H})} = \frac{6{,}71\ [\%]}{1{,}008\ [\mathrm{g}\cdot\mathrm{mol}^{-1}]} = 6{,}657$$

$$c = \frac{PW(\mathrm{N})}{M(\mathrm{N})} = \frac{46{,}65\ [\%]}{14{,}007\ [\mathrm{g}\cdot\mathrm{mol}^{-1}]} = 3{,}330$$

Mit a = 1 lautet die Verhältnisformel

$$C_1H_4N_2A_d$$

Bestimmung des weiteren Elements durch Ausprobieren:

Bei Sauerstoff ergibt sich

$$PW(A) = 100\ \% - 20{,}00\ \% - 6{,}71\ \% - 46{,}65\ \% = 26{,}64\ \%$$

$$d = \frac{PW(\mathrm{A})}{M(\mathrm{O})} = \frac{26{,}64\ [\%]}{15{,}999\ [\mathrm{g}\cdot\mathrm{mol}^{-1}]} = 1{,}665$$

Bei Schwefel ergibt sich

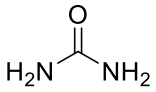
$$d = \frac{PW(\mathrm{A})}{M(\mathrm{S})} = \frac{26{,}64\ [\%]}{32{,}06\ [\mathrm{g}\cdot\mathrm{mol}^{-1}]} = 0{,}831$$

Sowohl Schwefel als auch Sauerstoff kommen prinzipiell in Frage. Die Unterscheidung erfolgt beispielsweise über den Hinweis auf die Gase. Bei **B** handelt es sich um Ammoniak (NH_3), das mit Cu(II)-Ionen einen blauen Tetrammin-Komplex bildet. Sowohl SO_2 als auch CO_2 werden in Wasser solvatisiert und bilden einen Niederschlag mit Kalkwasser. Im 2. Gas muss Kohlenstoff enthalten sein, weshalb es sich bei Gas **C** um CO_2 handelt.

Damit lautet die Verhältnisformel

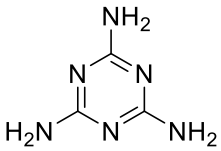
$$C_1H_4N_2O_1$$

Strukturformel des Naturstoffes **A**

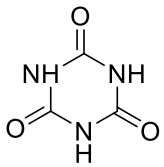


Harnstoff oder Urea

Im Jahr 2008 gab es in der Volksrepublik China einen großen Melamin-Skandal. Milch wurde im industriellen Maßstab gestreckt. Melamin wurde zugegeben, um dies zu vertuschen, wobei der im Melamin enthaltene Stickstoff einen höheren Proteingehalt vortäuschte. Hinzu kam, dass minderwertiges, mit Isocyanursäure **2** verunreinigtes Melamin verwendet wurde. Diese bildet mit Melamin stabile Addukte. Das Addukt ist schlecht wasserlöslich, weshalb tausende Kleinkinder Nierensteine entwickelten.

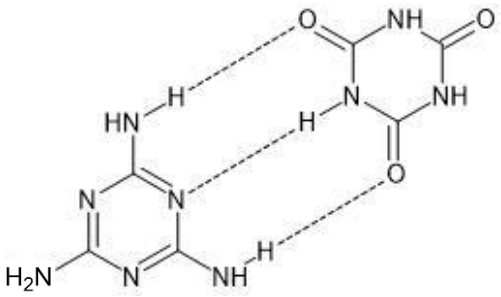


Melamin **1**



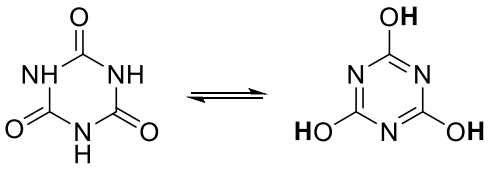
Isocyanursäure **2**

b) Zeichnen Sie das Addukt und kennzeichnen sie die Wechselwirkungen durch gestrichelte Bindungen.



Isocyanursäure steht in Lösung im tautomeren Gleichgewicht mit Cyanursäure.

c) Zeichnen Sie die Strukturformel von Cyanursäure und kennzeichnen Sie die aciden Protonen.



Cyanursäure

*d) Entscheiden Sie begründet, ob Melamin **1** und der Naturstoff **A** aromatische Verbindungen sind.*

Melamin ist aromatisch (cyclisch, planar, vollständig konjugiert, 6 π-Elektronen bzw. Hückelregel).

Harnstoff ist nicht aromatisch (nicht cyclisch!)

Als Melanin wird eine Reihe von Stoffen bezeichnet, die in Menschen und vielen Tieren als Haut- und Haarpigmente fungieren. Ein konkretes Beispiel ist das braune bis schwarze Eumelanin **3**. Wird **3** durch Licht angeregt, weist es eine sehr schnelle innere Umwandlung (Internal Conversion) auf.

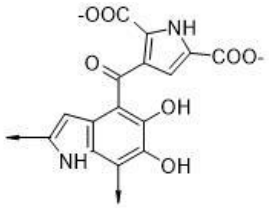
In verschiedenen Studien wurde die Pigmentierung der Haut in einen Zusammenhang mit dem Auftreten von Hautkrebs gebracht. Krebs entsteht vorwiegend durch eine Schädigung der DNA durch freie Radikale.

e) Stellen Sie vor diesem Hintergrund eine Hypothese auf, warum bei stark pigmentierten Menschen durch Sonnenstrahlung weniger Hautkrebs beobachtet wird, als bei weniger stark pigmentierten Menschen.

Eine schnelle innere Umwandlung (Internal Conversion) führt zu einer kurzen Lebensdauer der angeregten Zustände. Bei der inneren Umwandlung wird die eingestrahlte Energie in harmlose Wärme umgesetzt. Bei einer längeren Lebensdauer der angeregten Spezies wird eine Übertragung von Elektronen oder die Bildung von Triplettzuständen wahrscheinlicher, wobei freie Radikale entstehen können, die die Zellen der Haut schädigen können.

Je stärker die Haut pigmentiert ist, desto mehr Photonen werden absorbiert und desto weniger Photonen stehen für die Anregung anderer Moleküle zur Verfügung, wodurch die Entstehung freier Radikale weiter verringert wird.

Bei Melanin handelt sich um Heteropolymere, deren Bausteine substituierte stickstoffhaltige Heteroaromaten sind. Ein solcher bedeutender Heterocyclus ist Pyrrol **4**.

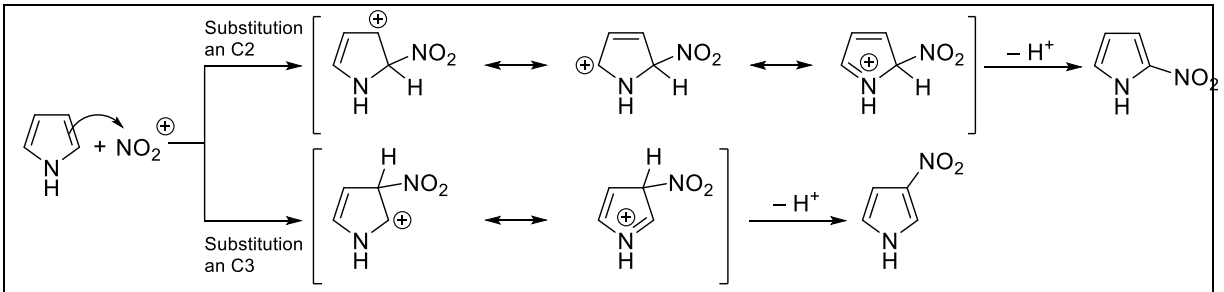


Eumelanin 3 (Strukturfragment)

Pyrrol 4

Pfeile kennzeichnen die Stellen, an denen das Polymer fortgesetzt wird.

f) Formulieren Sie den Mechanismus der Nitrierung von Pyrrol und begründen Sie die Regioselektivität der Reaktion anhand mesomerer Grenzstrukturen.

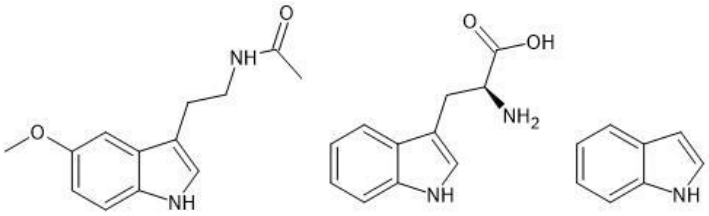


Die Substitution am C2 ist bevorzugt, da der gebildete σ-Komplex stabiler ist. Das lässt sich daran erkennen, dass sich dafür drei mesomere Grenzformeln zeichnen lassen, für den am C3 substituierten hingegen nur zwei.

g) Erläutern Sie, ob Pyrrol ein desaktivierter oder ein aktivierter Aromat ist.

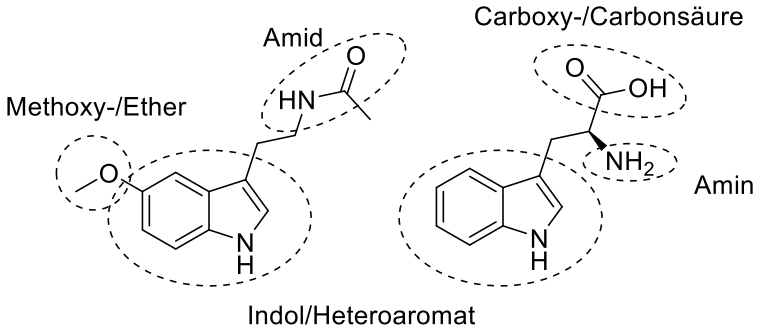
Benzol hat sechs π-Elektronen bei sechs Ringatomen, bei Pyrrol kommen hingegen sechs π-Elektronen auf fünf Ringatome. Entsprechend ist die Elektronendichte im Pyrrolring erhöht und somit stärker nucleophil. Deshalb ist Pyrrol ein aktivierter Aromat.

Melatonin **5** ist ein Hormon, welches den Tag-Nacht-Rhythmus im Körper regelt. Seine Biosynthese erfolgt aus der aromatischen Aminosäure *L*-Tryptophan **6**. Beide Verbindungen besitzen Indol **7** als Grundstruktur.

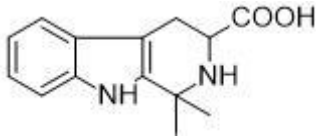


Melatonin **5** *L*-Tryptophan **6** Indol **7**

h) Kennzeichnen und benennen Sie jeweils drei funktionelle Gruppen oder Strukturmotive im Melatonin und L-Tryptophan.

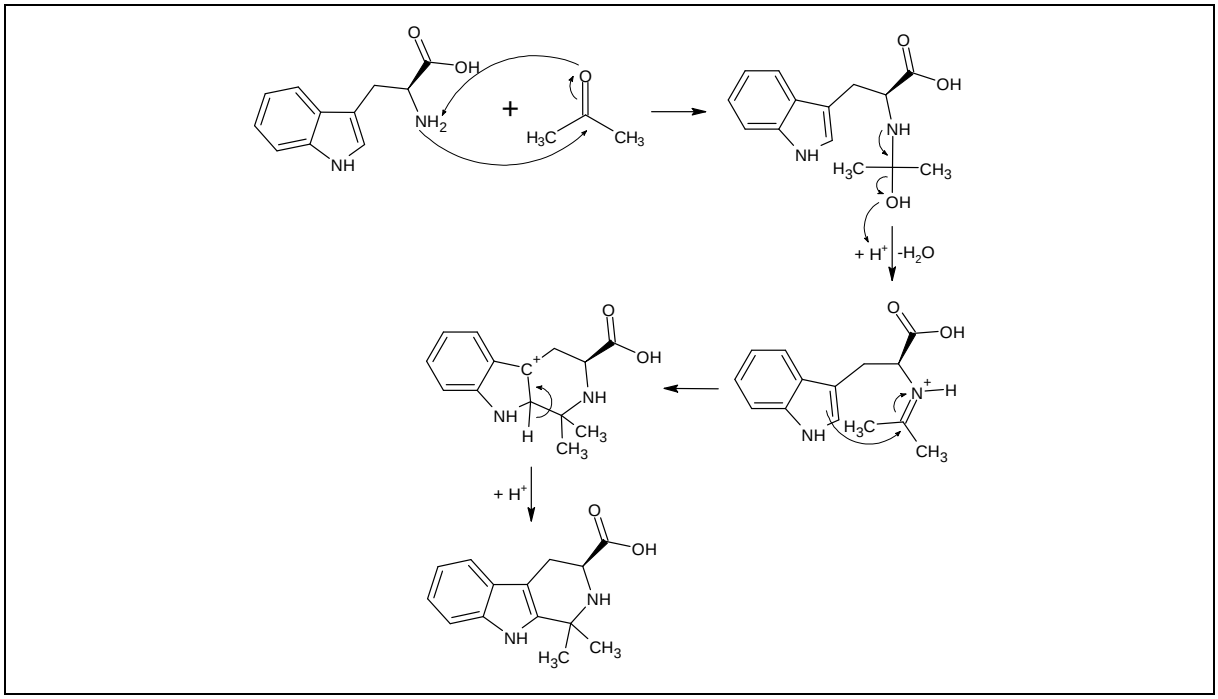


L-Tryptophan **6** kann genutzt werden, um Alkaloide wie **8** herzustellen. Dazu wird eine sogenannte Pictet-Spengler-Reaktion durchgeführt.



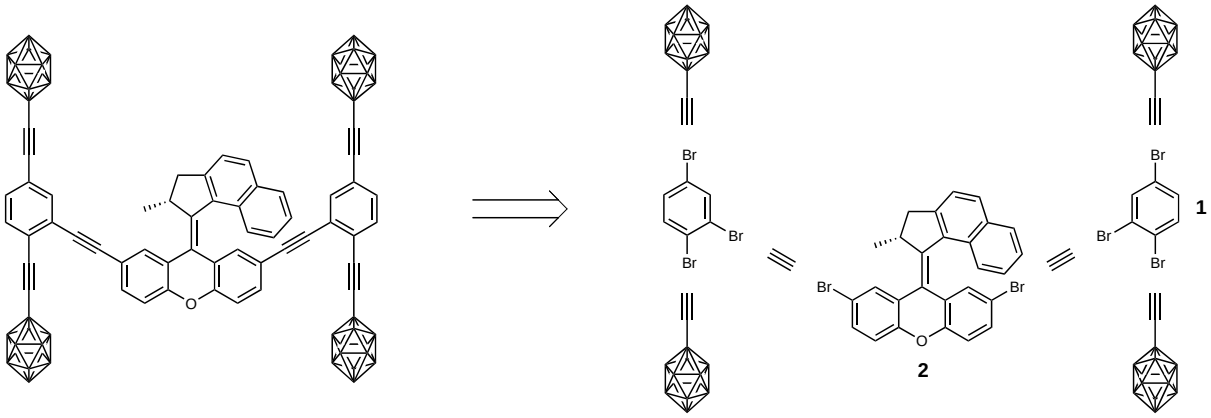
Alkaloid **8**

*i) Zeichnen Sie ohne Berücksichtigung der Stereochemie den Reaktionsmechanismus der Umsetzung von **6** zu **8**. Markieren Sie alle Stereozentren im Produkt.*



Aufgabe 3-08 Ganz schön smart: Nanocars 40 Punkte

2017 fand in Toulouse in Frankreich das erste internationale Nanocar-Rennen statt – doch nicht erst seitdem sind molekulare Autos von wissenschaftlichem Interesse. Nanocars sind molekulare Maschinen, die darauf ausgelegt sind, sich auf Oberflächen fortzubewegen und daher häufig echten Autos nachempfunden sind. So besteht auch folgendes Nanocar aus einem Motor und Achsen mit Rädern:

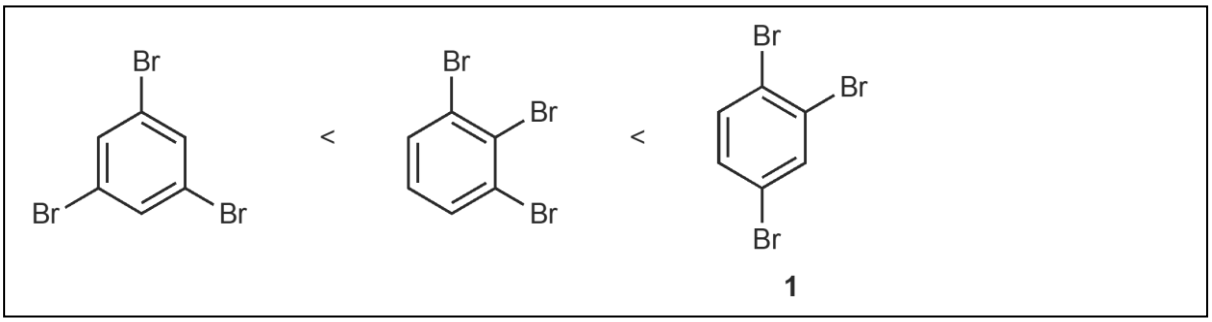


In der Synthese des Nanocars spielen die Bausteine **1** (die Achse) und **2** (der Motor) eine Schlüsselrolle. Baustein **1** entsteht zusammen mit weiteren isomeren Tribrombenzolen bei der dreifachen elektrophilen Bromierung von Benzol mit *N*-Bromsuccinimid (1-Brom-2,5-pyrrolidindion). In welcher Ausbeute die einzelnen Tribrombenzole entstehen, hängt mit dem dirigierenden Effekt der Bromsubstituenten zusammen.

a) *Kreuzen Sie alle Faktoren an, durch die beeinflusst wird, an welchem C-Atom in Monobrombenzol bevorzugt eine elektrophile aromatische Zweitsubstitution abläuft.*

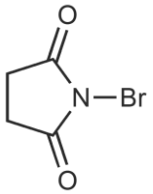
X	☐	☐	X	X
+M-Effekt	*–M-Effekt*	*+I-Effekt*	*–I-Effekt*	*Sterische Hinderung*

b) *Zeichnen Sie die Strukturformeln aller weiteren Tribrombenzole neben **1** und ordnen Sie diese und **1** in aufsteigender Reihenfolge nach der Ausbeute, in der sie in der oben beschriebenen Reaktion gebildet werden.*

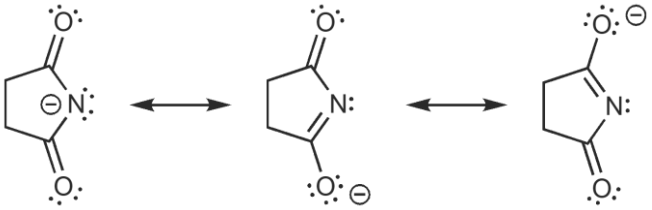


c) Zeichnen Sie die Strukturformel von N-Bromsuccinimid und erläutern Sie, warum das Bromatom in N-Bromsuccinimid elektrophil reagiert.

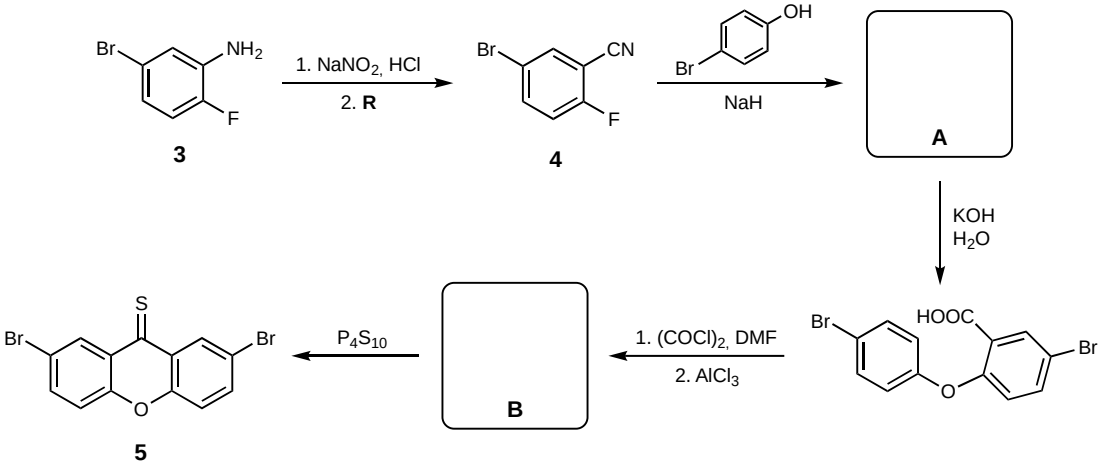
N-Bromsuccinimid:



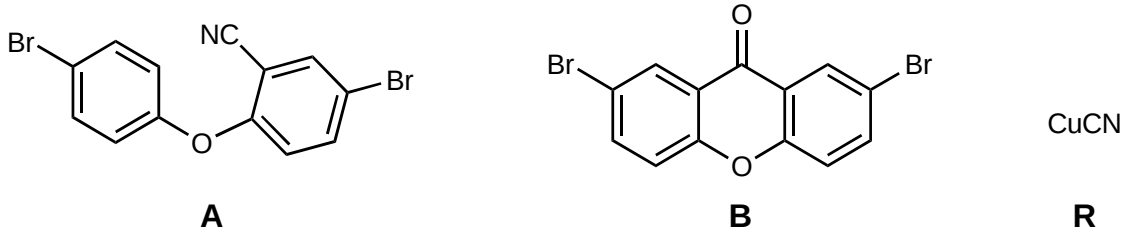
Die N-Br-Bindung ist polarisiert, sodass das Br-Atom eine positive Partialladung trägt und gut als Elektrophil reagieren kann. Zudem entsteht bei der formalen Abspaltung von Br^+ das Succinimid-Anion, welches mesomeriestabilisiert ist:



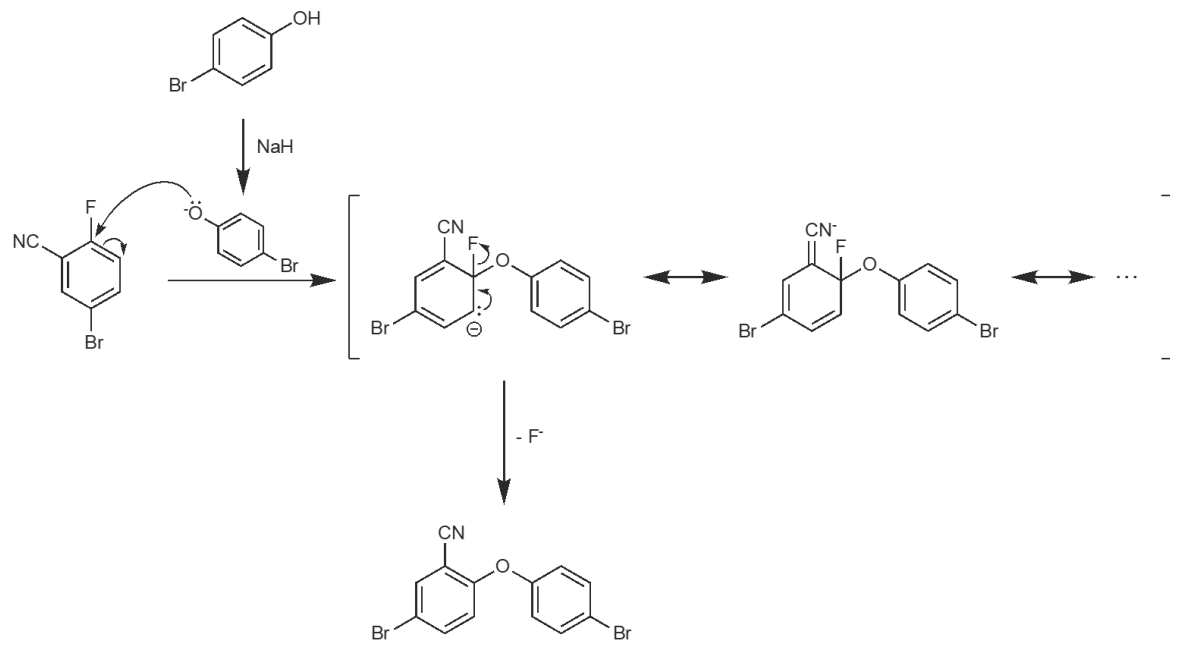
Der Motor des Nanocars besteht aus einem mit den Achsen verbundenen Stator und einem beweglichen Rotor, der das Nanocar antreibt. Bei der Synthese von Baustein **2** werden zunächst der Stator (**5**) und Rotor (**8**) getrennt hergestellt und am Ende miteinander verkuppelt. Die Synthese des Stators geht dabei vom Fluorbenzolderivat **3** aus:



*d) Zeichnen Sie die Strukturformeln von Verbindungen **A** und **B** und schlagen Sie ein sinnvolles Reagenz **R** vor.*

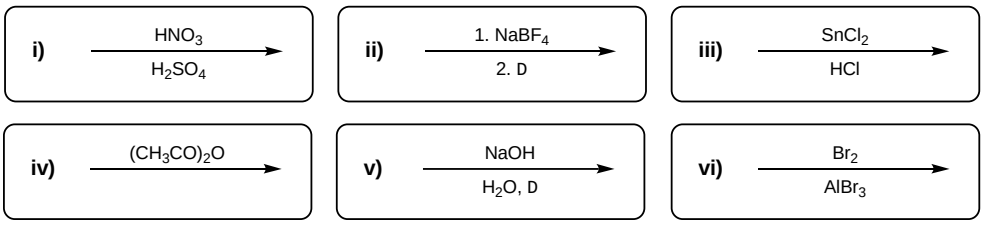


*e) Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus der Umsetzung von **4** zu **A**. Erklären Sie basierend darauf die beobachtete Regioselektivität der Reaktion.*

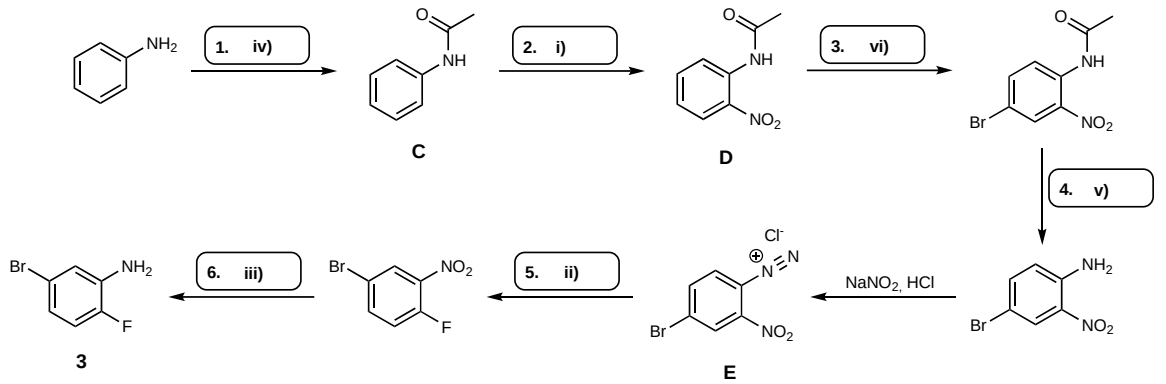


Bei S_NAr-Reaktionen ist der Angriff des Nucleophils und nicht die Abspaltung der Abgangsgruppe geschwindigkeitsbestimmend. Daher ist aufgrund der höheren Polarität der C-F-Bindung gegenüber der C-Br-Bindung der Angriff an diesem C-Atom bevorzugt.

Fluorbenzole sind aufgrund der hohen Reaktivität von Fluor nicht direkt durch elektrophile Substitution am Aromaten zugänglich. Trotzdem kann die für die Synthese benötigte Verbindung **3** aus Anilin hergestellt werden. Dafür werden folgende Reagenzien bzw. Reaktionsbedingungen benötigt:

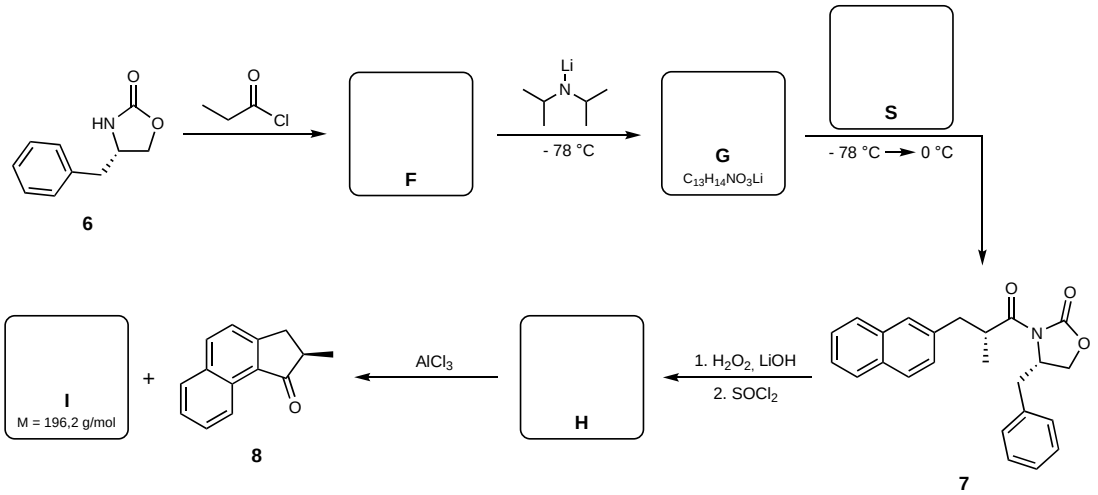


*f) Entwerfen Sie eine möglichst selektive Syntheseroute für **3** ausgehend von Anilin, indem Sie den Reaktionen **1** – **6** aus untenstehendem Schema die jeweils benötigten Reagenzien bzw. Reaktionsbedingungen **i)** – **vi)** zuordnen. Zeichnen Sie zudem die Strukturformeln der Zwischenprodukte **C**, **D** und **E**.*

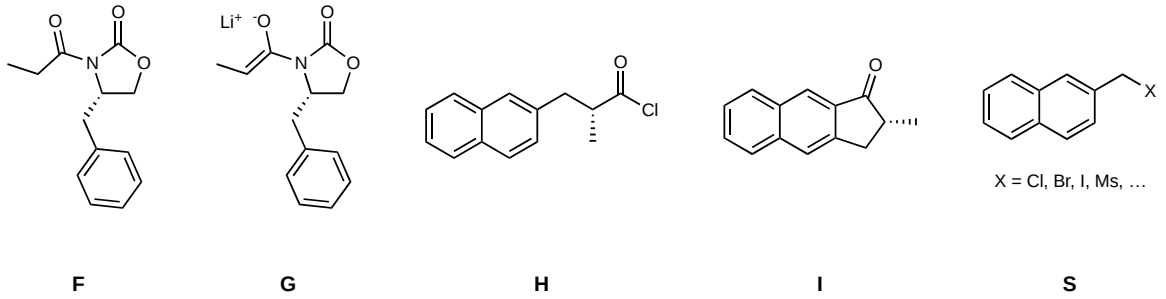


Anm.: Bei der gegebenen Reihenfolge iv) – i) – vi) stellt sich die beste Selektivität ein. Die Nitrogruppe wirkt stark meta-dirigierend und sollte daher vor dem Bromatom eingeführt werden. Wird Anilin ungeschützt nitriert, bilden sich fast ausschließlich m- und p-Nitroanilin. Demzufolge sollte Anilin zuerst geschützt und dann nitriert werden.

Die Darstellung des Rotors (**8**) des Motors erfolgt ausgehend von der chiralen Verbindung *4-Benzyl-2-oxazolidinon* (**6**), einem Evans-Auxiliar. **6** wird dabei enantiomerenrein eingesetzt.

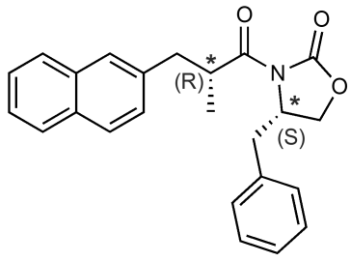


*g) Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **F**, **G**, **H** und **I** unter Angabe der Stereochemie. Schlagen Sie eine mögliche Strukturformel für Verbindung **S** vor.*

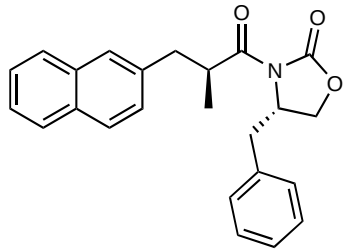


Der Syntheseweg über das chirale Evans-Auxiliar ermöglicht die stereoselektive Darstellung des abgebildeten Stereoisomers von Intermediat **7**. Das andere Stereoisomer von **7**, das theoretisch ebenfalls entstehen kann, wird nur in einer um den Faktor 200 geringeren Ausbeute gebildet.

h) *Übertragen Sie die Strukturformel des abgebildeten Stereoisomers von **7**, markieren Sie alle Stereozentren mit einem Sternchen und bestimmen Sie jeweils deren Konfiguration nach CIP-Nomenklatur. Zeichnen Sie zudem die Struktur des anderen Stereoisomers von **7**, das als Nebenprodukt entsteht, und geben Sie an, in welchem stereochemischen Verhältnis die beiden Isomere stehen.*



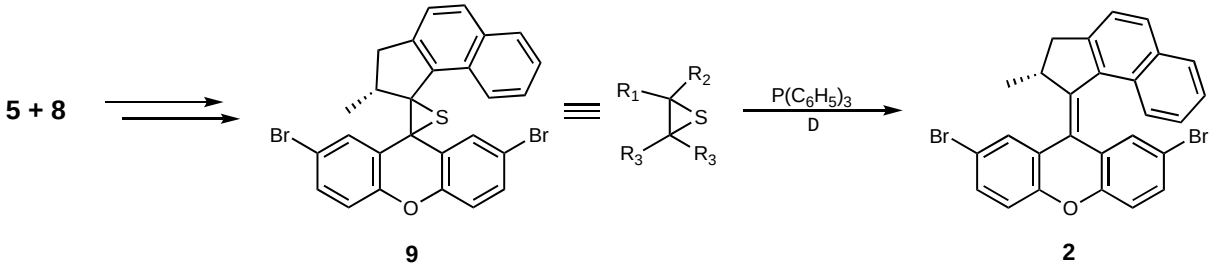
Weiteres theoretisch mögliches Diastereomer:



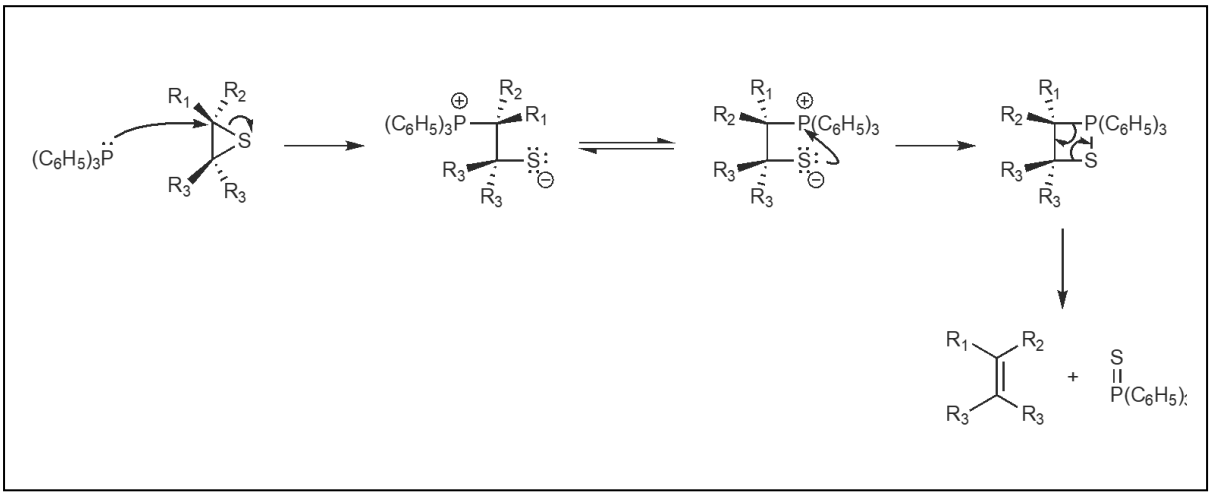
i) *Kreuzen Sie alle Faktoren an, die die bevorzugte Bildung des abgebildeten Stereoisomers von **7** erklären.*

☐	Bei der Reaktion von **F** mit LDA (Lithiumdiisopropylamid) entstehen das (E)- und (Z)-Enolat in gleichen Mengen. Im Schritt **F** → **G** wird also keine stereochemische Information eingeführt.
X	Die Reaktion von **F** mit LDA ist kinetisch kontrolliert und führt bevorzugt zum (Z)-Enolat.
☐	Bei der Reaktion von **F** mit LDA entsteht bevorzugt das thermodynamisch stabilere (E)-Enolat.
☐	Bei der Umsetzung **G** → **7** handelt es sich um eine S_N2-Reaktion, bei der die Konfiguration des elektrophilen Zentrums invertiert wird.
X	Bei der Umsetzung **G** → **7** reagiert bevorzugt eine Seite des nucleophilen Enolats mit dem Elektrophil, da die andere Seite durch die voluminöse Benzylgruppe abgeschirmt wird.
☐	Bei der Umsetzung **G** → **7** reagiert bevorzugt eine Seite des nucleophilen Enolats mit dem Elektrophil, da zwischen dem aromatischen Rest des Elektrophils und der Benzylgruppe stabilisierende π-Wechselwirkungen ausgebildet werden.
☐	Der nucleophile Angriff bei der Umsetzung **G** → **7** ist ausgehend von beiden Seiten gleich günstig. Im Schritt **G** → **7** wird also keine stereochemische Information eingeführt.

Verbindungen **5** und **8** werden schließlich zur Zielverbindung **2** umgesetzt. Dabei entsteht zunächst in einer Reihe komplizierter Reaktionen das Zwischenprodukt **9**, das im letzten Schritt mit Triphenylphosphan in einer Reaktion, die mechanistisch der Wittig-Reaktion ähnelt, zum Endprodukt **2** reagiert.



*j) Schlagen Sie einen Mechanismus für die Reaktion von **9** mit Triphenylphosphan vor. Verwenden Sie dabei, wie im Schema verdeutlicht, Abkürzungen für an der Reaktion unbeteiligte Molekülteile.*



Internationale ChemieOlympiade

Auswahlverfahren 3. Runde 2021 Klausur 2

Vorname: _____

Nachname: _____

Geburtsdatum: _____

Bundesland: _____

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 auf dem **Antwortbogen**, nichts anderes wird korrigiert!
Schmierpapier	Benutzen Sie die freien Rückseiten. Das dort Geschriebene wird allerdings nicht bewertet.

Viel Erfolg!

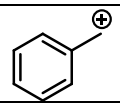
Aufgabe 3-11 Multiple Choice 10 Punkte

Kreuzen Sie die korrekte/n Antwort/en an. Auch wenn die Fragen so formuliert sind, als wäre nur eine Antwort richtig, kann in jeder Teilaufgabe mehr als eine richtige Antwortmöglichkeit gegeben sein.

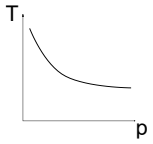
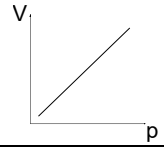
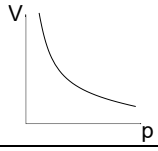
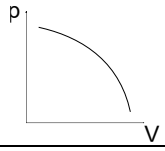
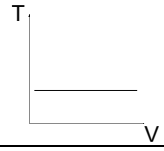
a) Von welchem dieser Elemente existieren bei Normaldruck polymere Modifikationen?

☐	☐	☐	☐	☐
I	C	H	O	S

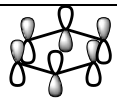
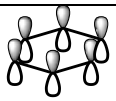
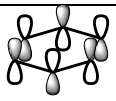
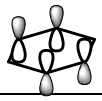
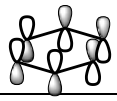
b) Welches dieser Carbokationen ist stabiler als das Isopropylkation?

☐	☐	☐	☐	☐
				

c) Welche der folgenden Kurven stellt eine Isotherme dar?

☐	☐	☐	☐	☐
				

d) Welches dieser Molekülorbitale ist ein HOMO von Benzen?

☐	☐	☐	☐	☐
				

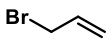
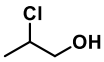
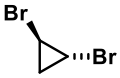
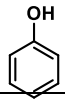
e) Ein Carbonat verliert beim Erhitzen 16,0 % seiner ursprünglichen Masse. Welches ist das Element, um dessen Carbonat es sich handelt?

☐	☐	☐	☐	☐
Ag	Co	Ge	Gd	Sn

f) Welche dieser Einheiten gibt einen Druck an?

☐	☐	☐	☐	☐
N m	g m^{-1} s^{-2}	kg cm s^{-1}	N s m^{-2}	kJ m^{-3}

g) In welcher dieser Verbindungen liegen Protonen in vier chemisch nicht-äquivalenten Umgebungen vor?

☐	☐	☐	☐	☐
				

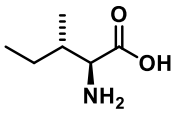
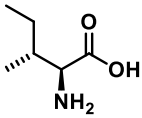
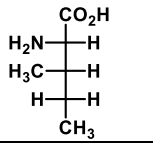
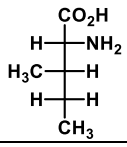
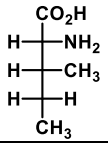
h) ^{11}Be ist ein radioaktives Isotop, das sowohl α- als auch β⁻-Zerfall zeigt. Welches dieser Nuklide ist ein Tochterisotop von ^{11}Be?

☐	☐	☐	☐	☐
^{7}He	^{8}B	^{9}Li	^{10}Be	^{11}B

i) In welcher dieser Verbindungen ist das Zentralatom tetraedrisch koordiniert?

☐	☐	☐	☐	☐
CCl_4	PO_4^{3-}	$[PdCl_4]^{2-}$	SF_4	XeF_4

j) Bei welchem dieser Moleküle handelt es sich um (S,S)-Isoleucin?

☐	☐	☐	☐	☐
				

Aufgabe 3-12 Metallcarbonyle 22 Punkte

Kohlenmonoxid bildet mit einer Vielzahl von Übergangsmetallen Carbonylkomplexe. Diese sind verhältnismäßig stabil und befolgen bis auf sehr wenige Ausnahmen, ähnlich der 8-Valenzelektronenregel für Hauptgruppenelemente, eine 18-Valenzelektronenregel für Übergangsmetalle. Die große Stabilität dieser Verbindungen wird mit den Bindungsverhältnissen der Carbonylliganden erklärt. Carbonyle bilden eine dative σ-Hinbindung zum Metall aus. Die Ladung, die sich dadurch auf dem Metallzentrum sammelt, wird jedoch durch Konjugation der d-Elektronen mit den π-akzeptierenden Carbonylliganden ausgeglichen. Man spricht hier von einer π-Rückbindung.

Ein typischer Vertreter der Metallcarbonyle ist Nickeltetracarbonyl $Ni(CO)_4$. Obwohl es dem $[Ni(CN)_4]^{2-}$, einer klassischen Koordinationsverbindung, auf den ersten Blick sehr ähnlich erscheint, unterscheiden sich die beiden Komplexe sehr stark in ihrer Geometrie. Ein Komplex ist tetraedrisch, der andere quadratisch-planar.

a) *Welche Oxidationszahl und wie viele d-Elektronen besitzt Nickel in den beiden Komplexen? Erklären Sie mithilfe der Kristallfeldtheorie, welcher Komplex welche Geometrie aufweist.*

Nickeltetracarbonyl bildet sich bereits bei niedrigen Temperaturen (50-200 °C), wenn Kohlenmonoxid über Nickel geleitet wird. Im Mond-Prozess wird es bei Temperaturen über 200 °C wieder zu hochreinem Nickel und Kohlenmonoxid zersetzt.

b) *Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung und Zersetzung von $Ni(CO)_4$ auf und begründen Sie, welche Reaktion exotherm und welche endotherm ist. Begründen Sie mit Hilfe der Entropie, warum die endotherme Reaktion trotzdem ablaufen kann.*

c) *Zeichnen Sie zwei Resonanzstrukturformeln von Nickeltetracarbonyl, die das Hinbindungs-Rückbindungsmodell am Beispiel eines Carbonylligandens verdeutlichen.*

Auch die Metalle vor Nickel im Periodensystem bilden einkernige oder zweikernige Metallcarbonyle, deren Struktur sich mithilfe der 18-Valenzelektronenregel leicht vorhersagen lässt.

d) *Zeichnen Sie eine Strukturformel der einkernigen **oder** zweikernigen Metallcarbonyle von jeweils Cr, Mn, Fe und Co. Hinweis: Zweikernige Metallcarbonyle enthalten zwei Metallatome mit einer Metall-Metall-Bindung.*

Eine typische Reaktion der Metallcarbonyle ist die Hiebersche Basenreaktion. In der Reaktion von Metallcarbonylen mit Hydroxidionen entstehen dabei Metallcarbonylanionen. Diese lassen sich anschließend zu Metallcarbonylhydriden protonieren. Anders als klassische Metallhydride, wie Natriumhydrid, reagieren Metallcarbonylhydride meist eher sauer.

e) Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von $Na_2Fe(CO)_4$ aus Eisenpentacarbonyl und Natronlauge auf.

f) Stellen Sie die Reaktionsgleichung für Natriumhydrid mit Wasser auf. Welches Teilchen reagiert in dieser Reaktion als Base und welches als Säure?

g) Begründen Sie kurz, warum Metallcarbonylhydride sauer sind.

h) Ordnen Sie den folgenden Verbindungen ihren pKs Wert zu.

$H_2Fe(CO)_4$, $HFe(CO)_4^-$, $HCo(CO)_4$, NH_4^+

14; 9; 5; 1

Metallcarbonylkomplexe besitzen im Infrarot Absorptionsbanden, die den Streckschwingungen der Carbonylliganden zugeordnet werden können. Die Lage dieser Banden ist abhängig von der Elektronendichte am Metall. Je höher diese ist, desto kleiner ist die gemessene Wellenzahl (Kehrwert der Wellenlänge). So wurde im Festkörper für für $Ni(CO)_4$ eine Wellenzahl von 2060 cm^{-1} und für $Fe(CO)_4^{2-}$ eine Wellenzahl von 1790 cm^{-1}.gemessen. Insbesondere die in Lösung gemessenen Carbonylstreckschwingungen der Komplexe $LNi(CO)_3$ haben als Tolman Electronic Parameter (TEP) Einzug in die Literatur gehalten. Der TEP wurde für viele Liganden, wie alle gängigen Phosphane (PR_3), bestimmt und lässt eine Aussage darüber zu, wieviel Elektronendichte diese Liganden an ihr Zentralmetall weitergeben.

i) Ordnen Sie den folgenden Phosphanen ihren TEP zu:

$P(OPh)_3$, $P(CH_3)_3$, PF_3,

2066 cm^{-1}, 2087 cm^{-1}, 2110 cm^{-1}

Aufgabe 3-13 — Da geht mir ein Licht auf: Gewinnung von Osmium und Wolfram — 47 Punkte

Wolfram ist das Element mit dem höchsten Schmelzpunkt von 3422°C und wird deshalb seit Beginn des 20. Jahrhunderts in Glühfäden von Glühlampen verwendet. Seit 1906 wird von der Marke OSRAM eine Legierung aus Osmium und Wolfram für die Glühfäden genutzt, welche nicht nur sehr hitzebeständig, sondern dank der Beimischung des Edelmetalls Osmium auch gewissermaßen oxidationsstabil ist.

Wolfram kristallisiert in einem kubisch raumzentrierten Gitter, dem sogenannten Wolframtyp.

a) *Zeichnen Sie die Elementarzelle von Wolfram im Wolfram-Typ.*

b) *Berechnen Sie die Raumausfüllung dieses Kristallgitters in %.*

Osmium ist das Element mit der höchsten Dichte. Es kristallisiert in einer hexagonal dichtesten Packung. In der Aufgabe d) soll allerdings zur Vereinfachung eine kubisch dichteste Packung angenommen werden. Der Atomradius von Osmium betrage 128 pm.

c) *Zeichnen Sie jeweils die Elementarzelle einer kubisch- und einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung.*

d) Berechnen Sie unter Beachtung der gegebenen Hinweise die Dichte von Osmium.

e) Welche Größe ist zwischen hexagonal- und kubisch dichtester Packung näherungsweise gleich, sodass man die Dichte hexagonaler Gitter unter Annahme einer kubisch dichtesten Packung berechnen kann?

Die Platinmetalle Ru, Rh, Os, Ir, Pd und Pt kommen zusammen mit Ag und Au in der Natur vergesellschaftet im Rohplatin vor.

f) Wie bezeichnet man die natürlich vorkommende elementare Form von Metallen?

g) Erklären Sie, warum z.B. Kalium in der Natur nicht als Metall vorkommt. Geben Sie mögliche Verbindungen an, wenn Kalium an der Luft stehen gelassen wird.

Die Platinmetalle sowie Gold und Silber lassen sich nicht besonders einfach trennen, da sie bedingt durch ihre ähnlichen Atomradien sehr ähnliche physikalische Eigenschaften, bedingt durch ähnliche Kristallstrukturen und Atomradien, besitzen. Um sie aus dem Rohplatin zu trennen wird frei nach *Holleman / Wiberg* folgende Prozedur empfohlen:

1) Herauslösen von Gold, Palladium und Platin aus dem Rohplatin mit einem Reagenz **Rg.** Es wird die Lösung **L1** über dem Rückstand **R1** erhalten.

2) Trennung des festen Rückstandes **R1** von der Lösung **L1**. Diese Lösung kann intensiv gelb gefärbt sein.

3) Reaktion des festen Rückstandes mit Blei(II)carbonat und anschließender Zugabe von Salpetersäure. Dabei entsteht Bleichlorid, welches in der Hitze löslich ist und zusammen mit dem gebildeten Nitrat **N1** vom festen Rückstand **R2** abgetrennt werden kann. Versetzt man die Lösung **N1** mit einer verdünnten Salzsäurelösung, so fällt ein Niederschlag **N2** aus, welcher sich nach Zugabe von Ammoniak wieder löst.

4) Der Rückstand **R2** wird zusammen mit Natriumhydrogensulfat im Tiegel geschmolzen. Dabei bildet sich Rhodium(III)sulfat, welches mit Wasser herausgelöst wird, ein Rückstand **R3** bleibt zurück. *Hinweis: Es entsteht ein Gas, welches mit Wasser unter Bildung einer Säure reagiert. Dieses Gas ist maßgeblich für sauren Regen verantwortlich.*

5) Dieser Rückstand wird nun mit Natriumperoxid zusammengeschmolzen und anschließend mit Wasser gewaschen. Dabei bilden sich die löslichen Komplexionen Perruthenat **PR** mit Ruthenium in der Oxidationsstufe +7 und einer tetraedrischen Koordination durch Oxid-Ionen, sowie ein Osmiumkomplex **OK**. Es verbleibt Iridium(IV)oxid im Rückstand.

6) Die erhaltene Osmium- und Rutheniumhaltige Lösung wird anschließend mit Chlor zur Reaktion gebracht, wobei sich OsO_4 und RuO_4 bilden, welche destillativ voneinander getrennt werden.

7) Durch Reaktion mit Salzsäure und anschließend ethanolischer NaOH werden reine Metallat-Komplexlösungen erhalten, welche mit Wasserstoff die entsprechenden Metalle liefern.

*h) Welche reaktive Spezies bilden sich, wenn man drei Teile Salzsäure mit einem Teil Salpetersäure mischt? Wie heißt dieses Reagenz **Rg**? Begründen Sie das Mischungsverhältnis mit Hilfe einer Reaktionsgleichung.*

*i) Geben Sie die Zusammensetzungen von **R1, L1, N1, N2, R2, R3** und **PR** an!*

j) Formulieren Sie für alle in den Schritten 3) und 4) beschriebenen Reaktionen die Reaktionsgleichungen.

Im ersten Schritt wurde Gold unter Bildung von Tetrachloridoaurat(III) gelöst.

k) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Bildung von Tetrachloridoaurat(III) und für die Reaktion von Silber mit Königswasser.

Verdünnt man die Lösung **L1** stark mit Wasser, so kann man die Bildung des Niederschlags **N2** in geringen Mengen beobachten.

*l) Erklären Sie, warum sich **N2** in geringen Mengen in Königswasser löst.*

*Formulieren Sie hierzu die Reaktionsgleichung für das Auflösen von **N2** in Königswasser.*

OK ist ein einkerniges, anionisches Komplexion mit der Koordinationszahl 6. Es enthält nur Osmium, Sauerstoff und Wasserstoff. Es ist bekannt, dass ein Äquivalent dieses Osmiumkomplexes mit einem Äquivalent Cl_2 (molekular) reagiert. Die Elementaranalyse ergibt ein Verhältnis *n(H):n(O)* von 4:6. Es handelt sich um einen besonders stabilen Übergangsmetallkomplex. Der Komplex zerfällt im Sauren unter Abspaltung von Wasser zu Osmium(IV)- und Osmium(VIII)oxid.

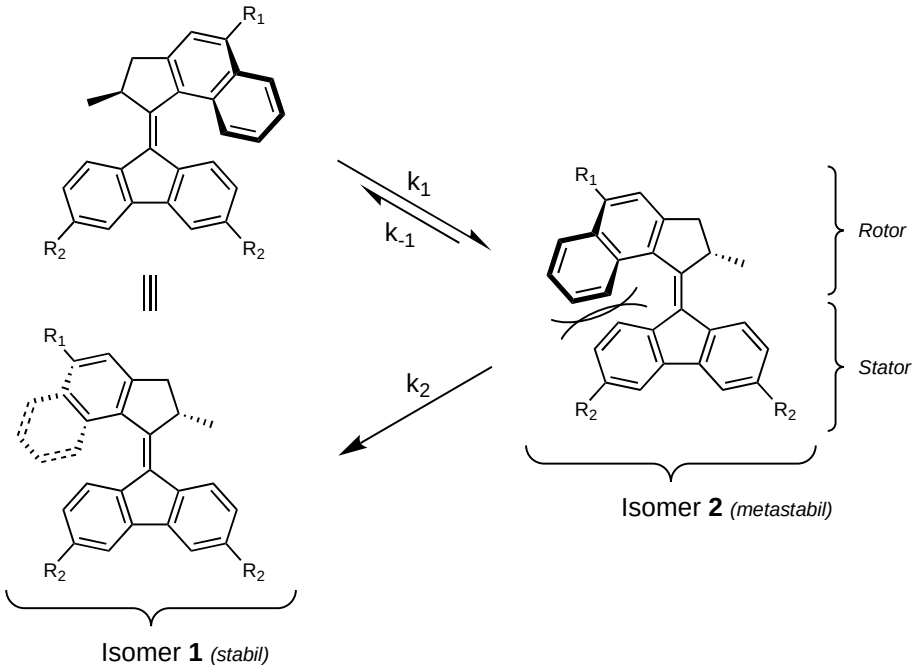
m) Geben Sie die Summenformel dieses Osmiumkomplexes an und erklären Sie anhand der Anzahl der Valenzelektronen seine Stabilität. Welchen Koordinationspolyeder erwarten Sie?

n) Zeichnen Sie die mögliche(n) Struktur(en) des Komplexes. Benennen Sie diese richtig. Welches ist das thermodynamisch stabilere Isomer?

*o) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von **OK** mit Chlor!*

Aufgabe 3-14 Jetzt Gas geben – mit molekularen Motoren 40 Punkte

„Für den Entwurf und die Synthese molekularer Maschinen“ wurde im Jahr 2016 der Nobelpreis für Chemie verliehen. Ein interessantes Beispiel für molekulare Maschinen sind lichtbetriebene, molekulare Rotationsmotoren. Am Rotationsverhalten einiger molekularer Motoren mit gleichem Grundgerüst sind die Isomere **1** und **2** beteiligt.



Abhängig von R_1 und R_2 absorbieren die dargestellten Motoren Licht verschiedener Wellenlängen.

a) *Kreuzen Sie an, welche der folgenden Kombinationen von R_1 und R_2 zum langwelligsten Absorptionsmaximum führt.*

☐	☐	☐	☐	☐
$R_1 = H$ $R_2 = H$	$R_1 = H$ $R_2 = OCH_3$	$R_1 = CN$ $R_2 = CN$	$R_1 = OCH_3$ $R_2 = CN$	$R_1 = OCH_3$ $R_2 = OCH_3$

Im Folgenden wird die Verbindung **X** betrachtet, für die R_1 = CN und R_2 = OCH_3 ist.

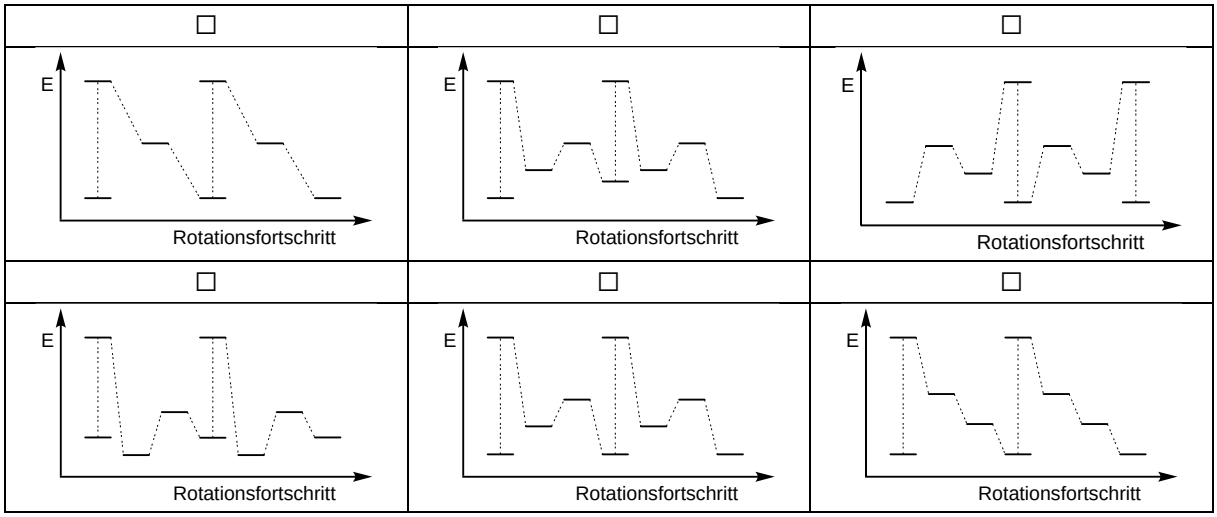
b) *Markieren Sie auf Ihrem Antwortbogen das stereogene Zentrum von **X** mit einem Asterisk (*) und bestimmen Sie dessen Konfiguration nach CIP-Nomenklatur.*

*c) Kreuzen Sie alle Begriffe an, die das Verhältnis von **1** und **2** treffend beschreiben.*

☐	☐	☐	☐	☐	☐
Enantiomere	*Diastereomere*	*Konformere*	*Stereoisomere*	*Atropisomere*	*E-Z-Isomere*

1 reagiert photochemisch angeregt zu **2** (Geschwindigkeitskonstante: k_1), wobei der Rotor im Uhrzeigersinn um die zentrale Doppelbindung rotiert. Dabei bleibt jedoch ein Teil des sterisch anspruchsvollen Rotors am Stator ‚hängen' und das metastabile Isomer **2** wird gebildet. **2** kann entweder eine gerichtete thermische Helixinversion (THI, Geschwindigkeitskonstante: k_2) eingehen, bei der der Rotor den Stator passiert, oder eine erneute photochemische Reaktion, bei der sich der Rotor in die Gegenrichtung zurück in die Ausgangsstellung dreht (Geschwindigkeitskonstante: k_{-1}). In beiden Fällen entsteht erneut **1**. Ein voller Durchlauf des Schemas entspricht damit einer 180°-Drehung des Rotors gegenüber dem Stator.

*d) Wählen Sie aus folgenden Diagrammen dasjenige aus, das den Energieverlauf einer vollen (360°) gerichteten Rotation von **X** qualitativ beschreibt.*



Wenn **1** und **2** im chemischen Gleichgewicht stehen, ergibt sich folgender Ausdruck für die Konzentration c_2 in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration c_X:

$$c_2 = \frac{k_1 \cdot c_X}{k_1 + k_{-1} + k_2}$$

e) Leiten Sie den gegebenen Ausdruck für c_2 her.

*f) Kreuzen Sie an, welcher der folgenden Ausdrücke die Rotationsrate (Anzahl voller gerichteter Rotationen pro Zeiteinheit pro Molekül) von **X** angibt, wenn **1** und **2** im Gleichgewicht stehen.*

☐	☐	☐	☐	☐
$\frac{k_1 k_2}{k_1 + k_{-1} + k_2}$	$\frac{k_{-1} + k_2}{k_1 + k_{-1} + k_2}$	$\frac{0{,}5 \cdot k_1 k_2}{k_1 + k_{-1} + k_2}$	$\frac{2 \cdot k_1 k_2}{k_1 + k_{-1} + k_2}$	$\frac{k_{-1} k_2}{k_1 + k_{-1} + k_2}$

Eine wichtige Rolle für das Rotationsverhalten molekularer Motoren spielt die Geschwindigkeit der THI. Diese kann mithilfe von Absorbanzmessungen mit einem UV-Vis-Spektrometer ermittelt werden.

g) Skizzieren Sie schematisch den Aufbau eines einfachen UV-Vis-Spektrometers.

Eine Lösung von **1** in CH_2Cl_2 wird auf 20 °C erwärmt und mit einem Lichtblitz bestrahlt, sodass sich in der Lösung ein photochemisches Gleichgewicht zwischen **1** und **2** einstellt. Unter Vernachlässigung der THI folgt die Konzentration c_1 bei der Einstellung des photochemischen Gleichgewichts dabei folgendem Zeitgesetz:

$$c_1(t) = c_1(0)\frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}}$$

Unter den gegebenen Bedingungen gilt für die Geschwindigkeitskonstanten der photochemischen Reaktionen:

$$k_1 = 1{,}6 \cdot 10^3\ s^{-1} \text{ und } k_{-1} = 5{,}5 \cdot 10^2\ s^{-1}$$

h) Berechnen Sie, wie lange der Lichtblitz mindestens andauern muss, dass $c_1(t)$ um maximal 1 % vom Gleichgewichtswert abweicht. Begründen Sie, wie sich dieser Wert qualitativ ändert, wenn die THI nicht vernachlässigt wird.

Während der Einstellung des Gleichgewichts wird die Absorbanz der Lösung bei 520 nm verfolgt. Diese ändert sich dabei um den Betrag ΔA gegenüber dem Wert vor der Belichtung. Sobald die Bestrahlung beendet wird, nimmt ΔA durch die THI langsam wieder ab, was durch regelmäßige Messung von ΔA nachvollzogen werden kann. Licht mit der Wellenlänge 520 nm regt **X** dabei nicht zu photochemischen Reaktionen an.

i) Zeigen Sie, dass ΔA direkt proportional zur Konzentration c_2 in der Lösung ist.

Bei 20 °C werden so folgende Werte aufgenommen:

Zeit nach Belichtungsende, t / s	0	50	100	150	200	250
ΔA / 10^{-2}	1,50	1,32	1,16	1,03	0,90	0,80

j) Zeigen Sie durch eine geeignete graphische Auftragung, dass die THI einer Kinetik erster Ordnung folgt und bestimmen Sie die Halbwertszeit der Reaktion bei 20 °C.

Dieselbe Messung wird bei fünf weiteren Temperaturen durchgeführt, wobei folgende Halbwertszeiten für die THI bestimmt werden:

T / °C	10	15	25	30	35
$t_{1/2}$ / s	953,7	505,2	151,1	85,2	48,9

*k) Bestimmen Sie anhand einer geeigneten graphischen Auftragung die Aktivierungsenergie der THI von **X**.*

Aufgabe 3-15 Quantenmechanik - nur ein bisschen Mathe? 33 Punkte

Schwingungen von zweiatomigen Molekülen können auf einem einfachen theoretischen Niveau als Bewegung von zwei mit einer Feder verbundenen Massepunkten mit den Massen m_1 und m_2 beschrieben werden. Dieses Zweikörperproblem kann durch ein Einkörperproblem gleichwertig beschrieben werden: Die Bewegung im Molekül entspricht genau der Bewegung eines Massepunktes mit der *reduzierten Masse*

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

der über eine Feder gleicher Stärke und Länge mit einer festen Wand verbunden ist. Wenn für die Feder ideales Verhalten angenommen wird, kann jedem Kernabstand r eine potentielle Energie

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2,$$

welche auch als *harmonisches Potential* bezeichnet wird, zugeordnet werden. Dabei bezeichnet k die Kraft- (oder Feder-)Konstante der Bindung und r_0 den Gleichgewichtsabstand der Kerne.

Schwingungen des Moleküls werden dann durch die Bewegung einer Masse μ in diesem Potential beschrieben. Aufgrund der geringen Massen der Atome muss dabei die Quantenmechanik herangezogen werden. Dabei stellt sich heraus, dass für die Schwingungsenergie E nur bestimmte, *diskrete Werte*

$$E_v = hf\left(v + \frac{1}{2}\right) \qquad v = 0; 1; 2; \ldots,$$

die durch die Schwingungsquantenzahl v beschrieben werden, zulässig sind, d. h. die Energie ist *gequantelt*. Übergänge zwischen diesen *Energieniveaus* können in der *Schwingungsspektroskopie* durch elektromagnetische Strahlung angeregt werden. Die Übergangsfrequenz zwischen zwei benachbarten Energieniveaus in einem quantenmechanischen harmonischen Oszillator ist

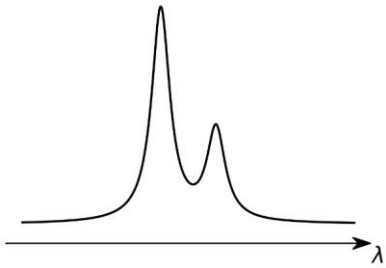
$$f = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

a) *Für $^1H^{35}Cl$ liegt der Übergang von $v = 0$ nach $v = 1$ bei einer Wellenzahl von $\bar{f} = \frac{1}{\lambda} = 2888\ \mathrm{cm}^{-1}$. Berechnen Sie daraus in der Näherung des harmonischen Oszillators die Kraftkonstante k der Bindung in N m^{-1}.*

Wasserstoff und Chlor kommen natürlich in jeweils 2 Isotopen vor (wir sehen einmal von radioaktiven Spurenisotopen ab), nämlich ^{1}H und ^{2}H bzw. ^{35}Cl und ^{37}Cl. Von HCl existieren aus diesem Grund 4 Isotopomere, die sich in ihren spektroskopischen Eigenschaften unterscheiden.

b) *Berechnen Sie die Übergangsfrequenzen von $^{2}H^{35}Cl$ sowie $^{1}H^{37}Cl$. Nehmen Sie dafür an, dass die Bindungsstärke für alle Isotopomere gleich ist. Verwenden Sie für die Kraftkonstante* $516\,\frac{N}{m}$, *falls Sie a) nicht gelöst haben.*

c) *Im Folgenden ist ein Ausschnitt aus dem Absorptions-Schwingungsspektrum von HCl dargestellt. Ordnen Sie den beiden Banden, die von zwei unterschiedlichen Isotopomeren stammen, jeweils ein Isotopomer zu und begründen Sie Ihre Wahl.*



Aus der quantenmechanischen Beschreibung folgt außerdem, dass das Molekül auch im Schwingungsgrundzustand mit $v = 0$ eine positive Nullpunktsenergie

$$E_0 = \frac{1}{2}hf$$

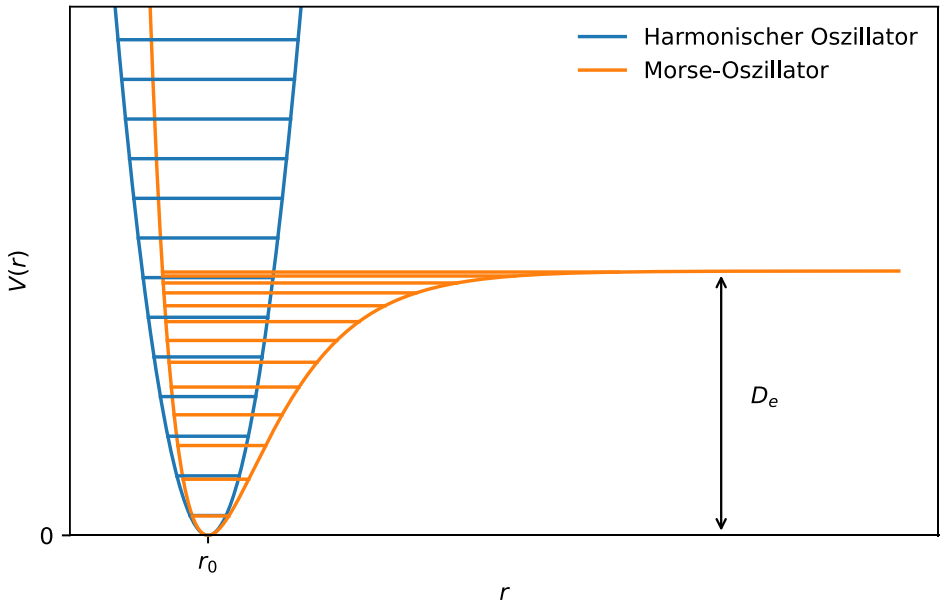
hat.

d) Berechnen Sie die molare Nullpunktsenergie von $^1H^{35}Cl$.

Oft können Molekülschwingungen nur unzureichend genau durch das harmonische Potential beschrieben werden. Eine bessere Annäherung an die Realität kann durch das Morse-Potential

$$V(r) = D_e \cdot \left(1 - e^{-a(r-r_0)}\right)^2$$

erreicht werden. Dabei ist D_e die Dissoziationsenergie der Bindung (unter Nichtbeachtung der Nullpunktsenergie), r_0 der Gleichgewichtsabstand und a ein Maß für die Bindungsstärke.



e) Nennen Sie zwei Gründe, warum die Potentialkurve einer realen chemischen Bindung durch das Morse-Potential besser als durch das harmonische Potential beschrieben wird.

Obwohl das Morse-Potential der Wahrheit näherkommt als das harmonische Potential, ist es immer noch eine Näherung an die tatsächliche chemische Bindung, die teilweise deutlich abweicht.

f) Nennen Sie den Bereich von r, wo das Morse-Potential am stärksten von der tatsächlichen Potentialkurve chemischer Bindungen abweicht und begründen Sie Ihre Angabe.

g) Nennen Sie eine Bedingung, unter welcher der harmonische Oszillator zur Beschreibung von Molekülschwingungen eine gute Näherung an das Morse-Potential darstellt.

Wie schon beim harmonischen Oszillator verfügt auch der Morse-Oszillator über diskrete, also quantisierte Energiezustände. Diese sind

$$E_v = hf_0\left(v + \frac{1}{2}\right) - hf_0\chi\left(v + \frac{1}{2}\right)^2$$

mit der Basisfrequenz f_0 und der Anharmonizitätskonstante χ (siehe auch die Abbildung oben). Die Schwingungsquantenzahl ist wieder

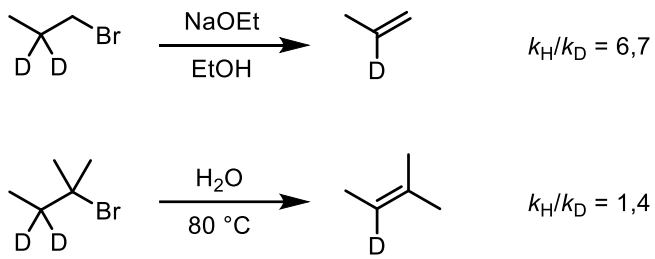
$$v = 0; 1; 2; \ldots.$$

h) Der Übergang von $v = 0$ nach $v = 1$ liegt für $^1H^{35}Cl$ bei $\bar{f} = 2888\ \mathrm{cm}^{-1}$, der Übergang von $v = 0$ nach $v = 2$ bei $\bar{f} = 5668\ \mathrm{cm}^{-1}$. Berechnen Sie daraus f_0 sowie χ.

Aufgrund der Nullpunktsenergie unterscheiden sich die Dissoziationsenergien von Isotopomeren. Dadurch sind die Aktivierungsenergie und die Reaktionsgeschwindigkeit von Elementarreaktionen, in denen die H—Cl-Bindung gebrochen wird, für verschiedene Isotopomere unterschiedlich.

i) Begründen Sie, ob in einer solchen Reaktion $^{2}H^{35}Cl$ *oder* $^{1}H^{37}Cl$ *schneller reagiert.*

Auch in mehratomigen Molekülen können Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet werden, die sich je nach Isotopomer unterscheiden. Dies wird durch den *kinetischen Isotopeneffekt* (KIE) quantitativ beschrieben. Für zwei Eliminierungsreaktionen wurden die Geschwindigkeitskonstanten k sowohl für das gezeigte deuterierte Edukt (k_D) als auch für das entsprechende nicht-deuterierte Isotopomer (k_H) gemessen. Der KIE ist das Verhältnis dieser Geschwindigkeitskonstanten $\frac{k_H}{k_D}$. Reaktionen, bei denen dieses Verhältnis *groß* ist, laufen also bei deuteriertem Edukt *langsamer* ab.

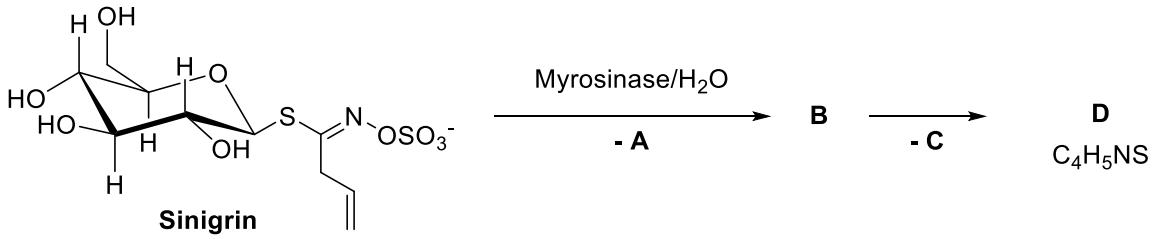


j) Geben Sie für beide Reaktionen Mechanismen an und begründen Sie, warum Ihr Mechanismus für die jeweilige Reaktion wahrscheinlich ist. Erklären Sie den Unterschied des beobachteten kinetischen Isotopeneffekts zwischen den Reaktionen anhand der Mechanismen.

Aufgabe 3-16 Geben Sie Ihren Senf dazu! 34 Punkte

Senfölglycoside wie Sinigrin sind sekundäre Pflanzenstoffe, die Kreuzblütlern wie Meerrettich oder Senf ihren charakteristisch scharfen Geschmack verleihen.

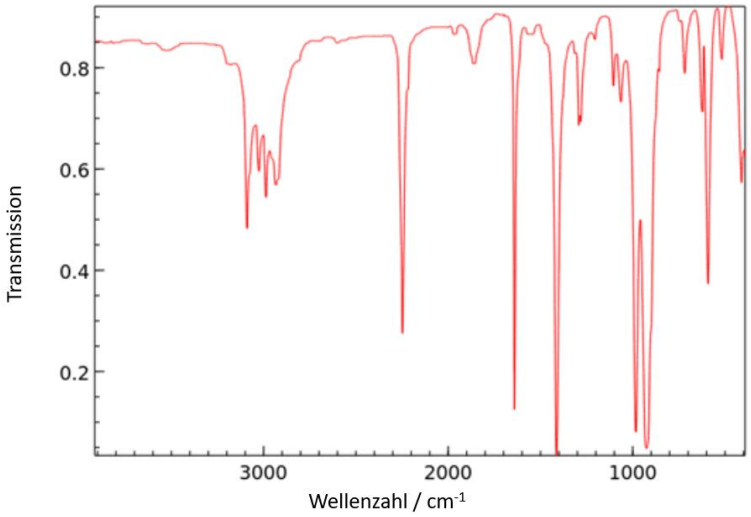
Um diesen Geschmack zu entfalten, wird Sinigrin zunächst durch das Enzym Myrosinase in die Verbindungen **A** und **B** gespalten. Unter Abspaltung des Anions **C** bildet sich schließlich Verbindung **D**, die als Senfnote wahrgenommen wird.



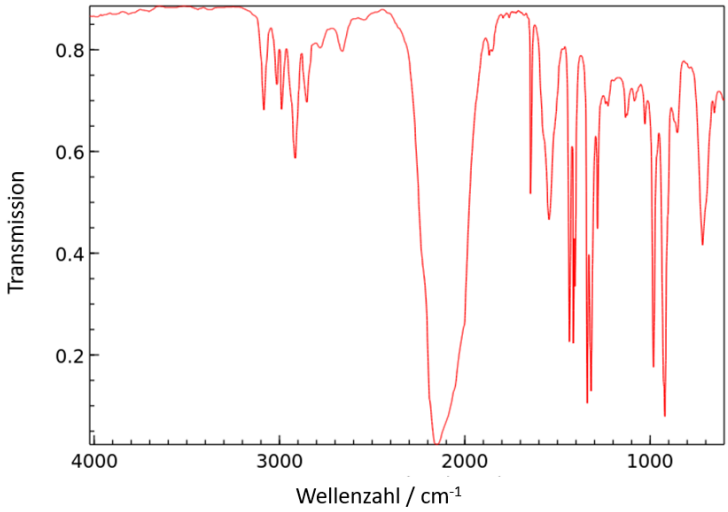
*a) Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** bis **C** an.*

Verbindung **D** soll mittels IR-Spektroskopie identifiziert werden. In einer chemischen Datenbank finden Sie drei IR-Spektren, die potenziell zu Verbindung **D** gehören können. Die Summenformeln der beiden anderen Verbindungen sind C_4H_7NS (Verbindung **E**) und C_4H_5N (Verbindung **F**). Weiterhin sind die Signale der ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen **D** bis **F** angegeben.

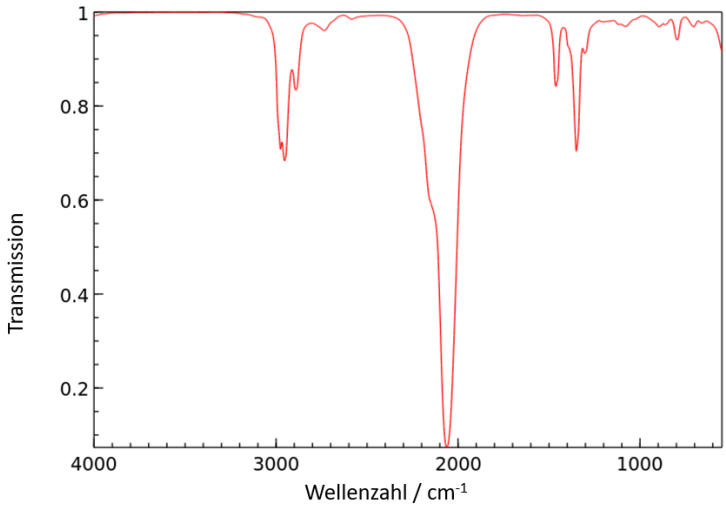
<u>Spektrum I</u>



Spektrum II



Spektrum III



	NMR-Spektrum 1			
Signal	Chemische Verschiebung δ	Multipliziät	Kopplungskonstante	Integral
1	3,48	triplet	6,6 Hz	2
2	1,83 - 1,63	multiplet	-	2
3	1,03	triplet	7,4 Hz	3

	NMR-Spektrum 2			
Signal	Chemische Verschiebung δ	Multipliziät	Kopplungskonstante	Integral
1	5,82 – 5,69	multiplet	-	1
2	5,50 – 5,43	multiplet	-	1
3	5,35 – 5,30	multiplet	-	1
4	3,14	duplet-triplet	6,7 / 1,7 Hz	2

	NMR-Spektrum 3			
Signal	Chemische Verschiebung δ	Multipliziät	Kopplungskonstante	Integral
1	5,84	duplet-duplet-triplet	16,9 / 10,0 / 4,9 Hz	1
2	5,40	duplet-triplet-duplet	16,9 / 1,8 / 0,5 Hz	1
3	5,28	duplet-triplet-duplet	10,2 / 1,6 / 0,6 Hz	1
4	4,14	duplet-triplet	4,9 / 1,7 Hz	2

Tabelle 1: Übersicht über einige charakteristische IR-Schwingungen.

Wellenzahl [cm^{-1}]	**Banden-form**	**Schwingungstyp**	**Verbindungsklasse**
3600-3200	b	*v* (OH)	Alkohole, Phenole
3550-3350	b	*v* (NH)	Amine (Primäre Amine - 2Banden)
3200-2400	m, sb	*v* (OH)	Carbonsäuren
3100-3000	m-w	*v* (=C-H)	Aromaten, Olefine
3000-2800	s-m	*v* (-C-H)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
2960, 2870	s-m	*v* (-CH_3)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
2925, 2850	w	*v* (-CH_2)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
2600-2550	w	*v* (-S-H)	Thiole, Thiophenole
2300-2100	m-s	*v* (-C≡X)	Acetylene (C≡C), Nitrile (C≡N)
2270-2000	s	*v* (-X=C=Y)	Isocyanate, Isothiocyanate, Nitrile
1850-1600	s	*v* (-C=O)	Carbonylverbindungen
1675-1630	m	*v* (-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	*v* (-C=C)	Ringschwingung der Aromaten
1560-1515	s	*v* (-NO_2)	Nitroverbindungen
1500-1480	m	*v* (-C=C)	Ringschwingung der Aromaten
1470-1400	s-m	*δ* (-C-H)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
1460-1420	m	*v* (-C=C)	Ringschwingung der Aromaten
1420-1330	s	*v* (-SO_2)	Sulfonylverbindungen
1390-1370	s	*δ* (-CH_3)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
Bandenform	ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, sb = sehr breit		

*b) Ordnen Sie den Spektren I, II und III die Verbindungen **D**, **E** und **F** zu und geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **D**, **E** und **F** an.*

Verbindung **D** zerfällt bei Hydrolyse in Verbindung **G** sowie das Thiocyanat-Anion SCN^- (Anion **H**).

*c) Zeichnen Sie die Lewis-Formel zweier Verbindungen, die valenzisoelektronisch zu **H** sind.*

Das Isothiocyanat-Strukturmotiv wird häufig in Bestandteilen von Senfölen gefunden. Das aufgrund seiner Reaktivität für die chemische Industrie wichtigste organische Isothiocyanat ist das Methylisothiocyanat, welches isomer zum Methylthiocyanat (Thiocyansäuremethylester) ist und durch thermische Umlagerung aus diesem hergestellt werden kann.

d) Geben Sie die Strukturformeln von Methylisothiocyanat und Methylthiocyanat an.

Zur Identifikation von Verbindung **G** wird zunächst eine Elementaranalyse durchgeführt. Verbindung **G** besteht ausschließlich aus C-, H- und O-Atomen und weist einen Kohlenstoffgehalt von 62,04 % sowie einen Wasserstoffgehalt von 10,41 % auf.

*e) Bestimmen Sie rechnerisch aus den Ergebnissen der Elementaranalyse die Verhältnisformel der Verbindung **G** und geben Sie deren Strukturformel an.*

Das Anion **H** hingegen wird durch Reaktion mit wässriger Eisen(III)-chlorid-Lösung nachgewiesen. Dabei bildet sich der oktaedrische, kationische Komplex **J**, der eine charakteristische blutrote Farbe besitzt.

*f) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Bildung des Komplexes **J**.*

Ein anderer Nachweis des Anions **H** basiert auf der Reaktion mit wässriger Kupfer(II)-sulfat-Lösung. Dabei bildet sich der schwarze Niederschlag **K**.

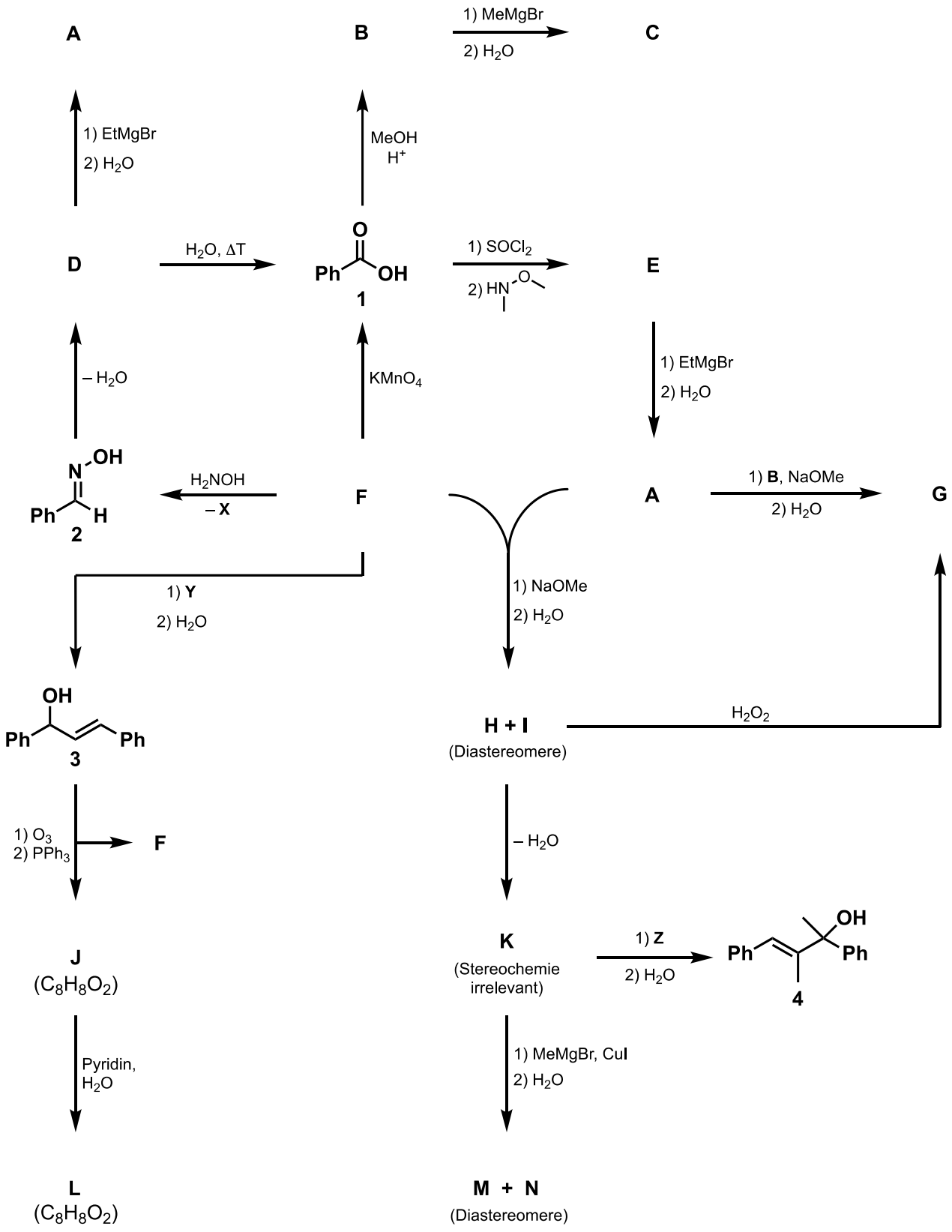
*g) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Bildung des Niederschlags **K** aus Anion **H** und wässriger Kupfer(II)-sulfat-Lösung.*

Wird Niederschlag **K** mit einer wässrigen, Sulfit-haltigen Lösung zur Reaktion gebracht, bildet sich der weiße Niederschlag **L.**

*h) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Bildung des Niederschlags **L** aus dem Niederschlag **K** und einer wässrigen, Sulfit-haltigen Lösung.*

Aufgabe 3-17 Hin und her mit Carbonylverbindungen 40 Punkte

Die Reaktivität von Carbonylverbindungen ist für die organische Synthesechemie von essentieller Bedeutung. Verschiedenste solcher Reaktionen sind im folgenden Reaktionsschema gezeigt:



Hinweis: Enantiomere sind in Aufgabenteil a) nicht zu unterscheiden.

*a) Geben Sie die Strukturen der Verbindungen **A–N** sowie der Moleküle **X**, **Y** und **Z** an.*

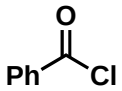
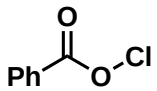
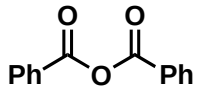
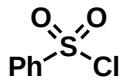
A	**B**	**C**
D	**E**	**F**
G	**H/I**	**H/I**
J	**K**	**L**
M	**N**	
X	**Y**	**Z**

b) Kreuzen Sie für jede der folgenden Fragen die korrekte(n) Antworte(n) an.

*i. Wie viele Stereoisomere von Verbindung **4** existieren?*

☐	☐	☐	☐	☐
2	4	6	8	10

*ii. Welches Zwischenprodukt wird bei der Reaktion von Verbindung **1** mit $SOCl_2$ erhalten?*

☐	☐	☐	☐	☐
				

*iii. Welche Signale werden im ^{1}H-NMR-Spektrum von Verbindung **3** beobachtet?*

☐	☐	☐	☐	☐
12,62 ppm (s, 1H)	3,47 ppm (q, 2,4 Hz, 1H)	6,58 ppm (d, 15,5 Hz, 1H)	6,50 ppm (dd, 15,5, 5,9 Hz, 1H)	1,23 ppm (t, 7,6 Hz, 2H)

iv. Welche der folgenden reaktiven Intermediate können bei der Reaktion von MeMgBr mit CuI gebildet werden?

☐	☐	☐	☐	☐
$[Me-Cu-Me]^-$	$[Me-Cu-Mg]^{2+}$	$[Me-Cu-I]^-$	$[Me-Cu-Me]^+$	$[Me-Cu-Br]$

*v. Welche Oxidationszahl weist das Stickstoffatom in Verbindung **2** auf?*

☐	☐	☐	☐	☐
-II	-I	0	+I	+II

Aufgabe 3-18 Chemische Synthese von Nukleinsäuren 34 Punkte

Nukleinsäuren sind wichtige Biopolymere, die hauptsächlich zur Informationsspeicherung (DNA) und -übertragung (RNA) verwendet werden. Inzwischen sind sie gut durch chemische Synthese zugänglich und es ist ohne weiteres möglich, künstliche Gene im Labor darzustellen. Dabei erfolgt die Synthese an einer festen Phase. Das Prinzip dieser Synthesestrategie besteht darin, dass Monomere schrittweise auf einem unlöslichen Träger gekuppelt werden. Am Ende erfolgt die Abspaltung des fertigen Polymers vom Träger.

a) *Kreuzen Sie die richtigen Aussagen in Bezug auf die Vorteile der Festphasensynthese (FPS) im Vergleich zur klassischen Synthese in Lösung an.*

☐	1. Die FPS ist eine sehr atomökonomische Methode, da die Kupplungen mit deutlich höherer Ausbeute ablaufen als in Lösung.
☐	2. Reagenzien können in großem Überschuss eingesetzt werden und können anschließend durch einfaches Waschen der festen Phase entfernt werden.
☐	3. Das Produkt muss nur am Ende nach der Abspaltung von der festen Phase aufgereinigt werden. Eine Aufreinigung von Zwischenstufen entfällt.
☐	4. Die Reaktionen während der FPS verlaufen stereoselektiver als in Lösung, da als Träger chirale Materialien eingesetzt werden.
☐	5. Die FPS erlaubt die einfache Herstellung von Zielmolekülen im Tonnenmaßstab und wird bevorzugt für die Wirkstoffsynthese eingesetzt.
☐	6. Die FPS lässt sich einfach automatisieren, da sie auf wenigen repetitiven Reaktionen beruht.

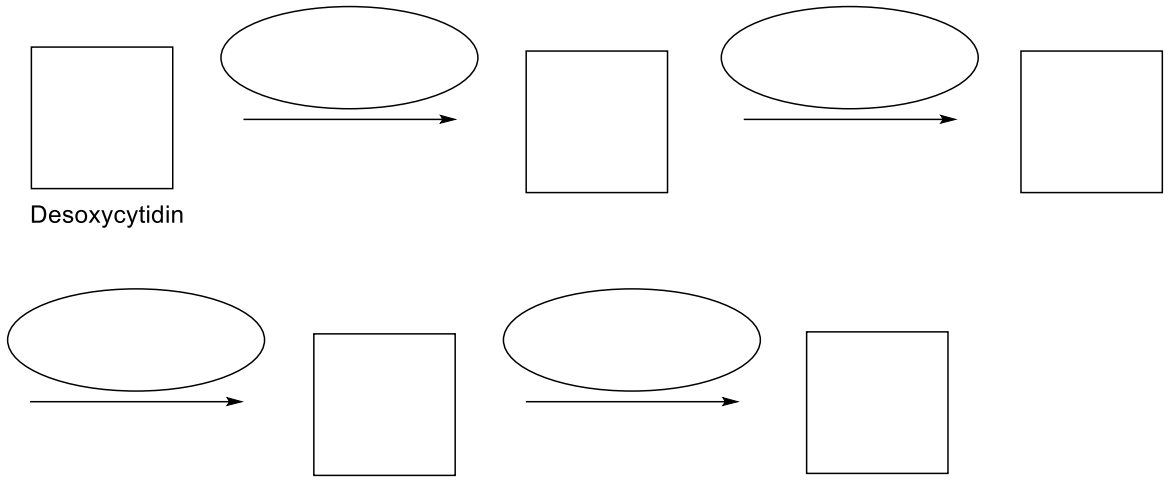
Damit die Festphasensynthese gelingt, müssen die Monomere geschützt werden.

b) *Nennen Sie genau zwei Eigenschaften, die eine gute Schutzgruppe erfüllen sollte.*

Um die Festphasensynthese von DNA zu realisieren, müssen zuerst die geschützten Monomere dargestellt werden.

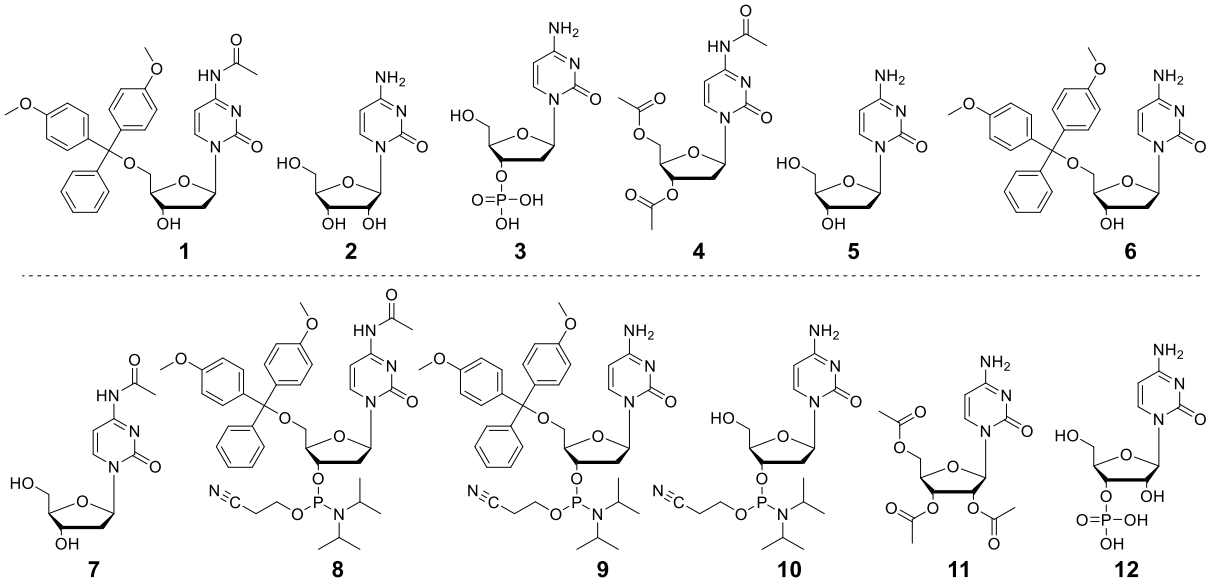
c) *Ergänzen Sie das untenstehende Syntheseschema des Monomers N^4-Acetyl-5'-O-(4,4'-dimethoxytrityl)-2'-desoxycytidin-3'-O-[O-(2-cyanoethyl)-N,N'-diisopropylphosphoramidit]. Tragen Sie hierzu nur die Nummern der vorgegebenen Strukturen (arabische Ziffern in eckige Kästchen) und Reaktionsbedingungen (römische Ziffern in elliptische Kästchen) ein.*

***Wichtig**: Es sind deutlich mehr Strukturen und Reaktionsbedingungen gegeben als notwendig. Wählen Sie die korrekten aus!*

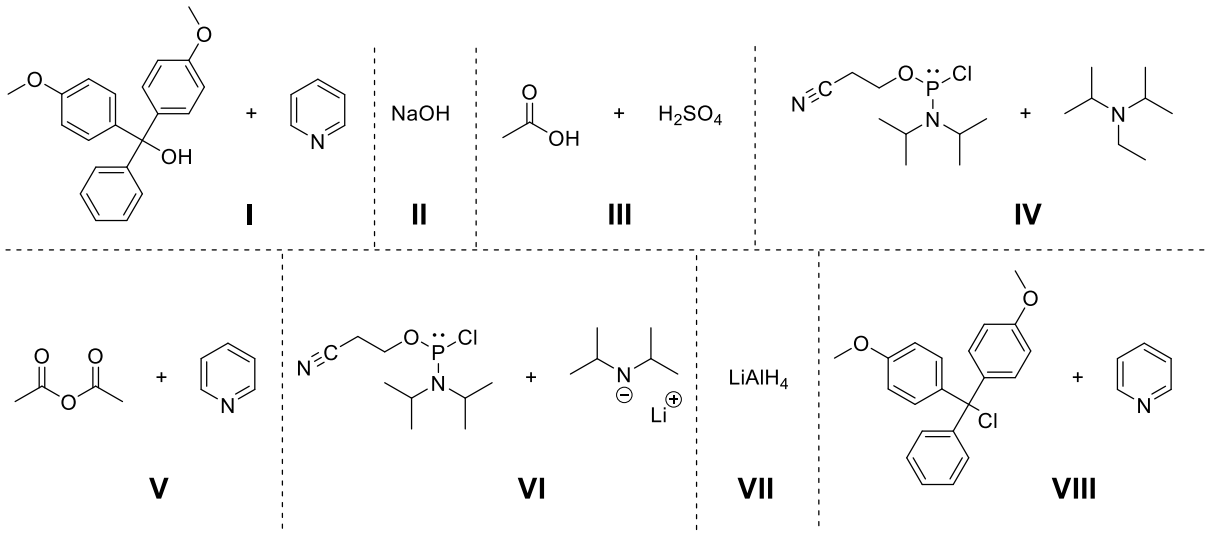


N^4-Acetyl-5′-*O*-(4,4′-dimethoxytrityl)-2′-desoxycytidin -3′-*O*-[*O*-(2-cyanoethyl)-*N*,*N*′-diisopropylphosphoramidit]

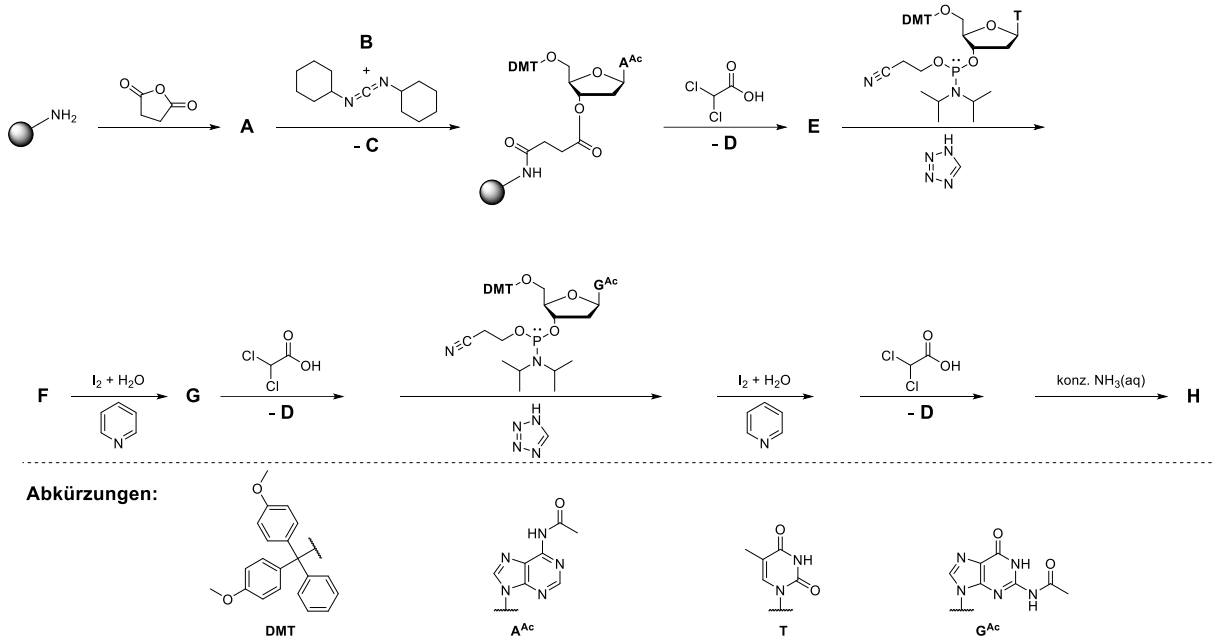
Strukturen (Eckige Kästchen):



Reagenzien / Reaktionsbedingungen (Ovale Kästchen):



Sind die Bausteine für alle benötigten Nukleotide fertig, kann es auch schon mit der Festphasensynthese losgehen. Im Folgenden ist die Synthese des Tridesoxyribonukleotids **G** (5'-GTA-3') dargestellt:



d) *Zeichnen Sie die Strukturformeln von **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G** und **H**. Beachten Sie folgende Hinweise:*

- Durch Behandlung mit Dichloressigsäure wird die DMT-Schutzgruppe entfernt. Die Kupplung erfolgt durch Zugabe des Phosphoramidits, welches durch die schwache Säure Tetrazol aktiviert wird. Die Oxidation des Phosphits erfolgt durch Iod.

*- Bei **D** handelt es sich um ein Kation.*

- Kürzen Sie Schutzgruppen sowie Nukleobasen wie gezeigt ab. Geben Sie dabei geschützte Nukleobasen mit hochgestelltem Ac (z.B. A^{Ac}) an.

*- Zeichnen Sie die vollständigen Strukturen von **D** und **H**, ohne Abkürzungen zu verwenden.*

e) *Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus des Kupplungsschritts (von **E** nach **F**) und erklären Sie basierend darauf den Einsatz von Tetrazol als schwache Säure. Kürzen Sie nicht an der Reaktion beteiligte Gruppen ab.*

*f) Geben Sie die Reaktionstypen der Reaktionen an, die im letzten Syntheseschritt (Bildung von **G** durch Entschützung mit NH_3(aq)) erfolgen.*

Im Fall von RNA werden Bausteine eingesetzt, die an der 2'-OH-Gruppe mit Silylgruppen geschützt sind. Diese sind stabil gegenüber Basen und werden erst nach der basischen Entschützung durch Fluoride bei neutralem pH entfernt.

g) Erklären Sie mithilfe eines Mechanismus, welche unerwünschte Nebenreaktion im basischen Entschützungsschritt auftritt, wenn die 2'-OH-Gruppe mit einer basenlabilen Schutzgruppe geschützt wird.

Internationale ChemieOlympiade

Musterlösung 3. Runde 2021 Klausur 2

Vorname: _____

Nachname: _____

Geburtsdatum: _____

Bundesland: _____

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 auf dem **Antwortbogen**, nichts anderes wird korrigiert!
Schmierpapier	Benutzen Sie die freien Rückseiten. Das dort Geschriebene wird allerdings nicht bewertet.

Viel Erfolg!

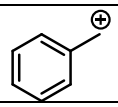
Aufgabe 3-11 Multiple Choice 10 Punkte

Kreuzen Sie die korrekte/n Antwort/en an. Auch wenn die Fragen so formuliert sind, als wäre nur eine Antwort richtig, kann in jeder Teilaufgabe mehr als eine richtige Antwortmöglichkeit gegeben sein.

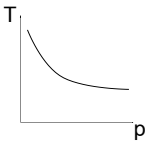
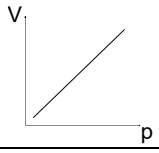
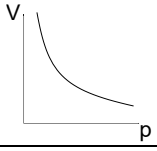
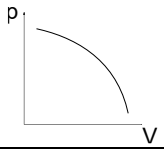
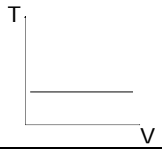
a) Von welchem dieser Elemente existieren bei Normaldruck polymere Modifikationen?

☐	X	☐	☐	X
I	C	H	O	S

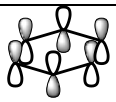
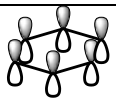
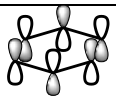
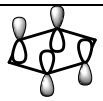
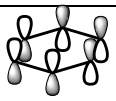
b) Welches dieser Carbokationen ist stabiler als das Isopropylkation?

X	☐	☐	☐	X
				

c) Welche der folgenden Kurven stellt eine Isotherme dar?

☐	☐	X	☐	X
				

d) Welches dieser Molekülorbitale ist ein HOMO von Benzen?

☐	☐	☐	X	X
				

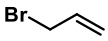
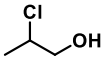
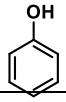
e) Ein Carbonat verliert beim Erhitzen 16,0 % seiner ursprünglichen Masse. Welches ist das Element, um dessen Carbonat es sich handelt?

X	☐	☐	☐	☐
Ag	Co	Ge	Gd	Sn

f) Welche dieser Einheiten gibt einen Druck an?

☐	X	☐	☐	X
N m	g m^{-1} s^{-2}	kg cm s^{-1}	N s m^{-2}	kJ m^{-3}

g) In welcher dieser Verbindungen liegen Protonen in vier chemisch nicht-äquivalenten Umgebungen vor?

X	☐	☐	☐	X
				

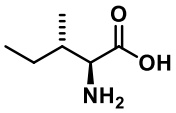
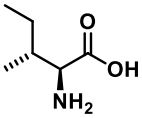
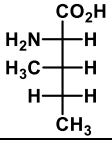
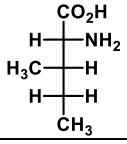
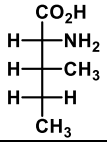
h) ^{11}Be ist ein radioaktives Isotop, das sowohl α- als auch β^--Zerfall zeigt. Welches dieser Nuklide ist ein Tochterisotop von ^{11}Be?

X	☐	☐	☐	X
^{7}He	^{8}B	^{9}Li	^{10}Be	^{11}B

i) In welcher dieser Verbindungen ist das Zentralatom tetraedrisch koordiniert?

X	X	☐	☐	☐
CCl_4	PO_4^{3-}	$[PdCl_4]^{2-}$	SF_4	XeF_4

j) Bei welchem dieser Moleküle handelt es sich um (S,S)-Isoleucin?

X	☐	X	☐	☐
				

Aufgabe 3-12 Metallcarbonyle 22 Punkte

Kohlenmonoxid bildet mit einer Vielzahl von Übergangsmetallen Carbonylkomplexe. Diese sind verhältnismäßig stabil und befolgen bis auf sehr wenige Ausnahmen, ähnlich der 8-Valenzelektronenregel für Hauptgruppenelemente, eine 18-Valenzelektronenregel für Übergangsmetalle. Die große Stabilität dieser Verbindungen wird mit den Bindungsverhältnissen der Carbonylliganden erklärt. Carbonyle bilden eine dative σ-Hinbindung zum Metall aus. Die Ladung, die sich dadurch auf dem Metallzentrum sammelt, wird jedoch durch Konjugation der d-Elektronen mit den π-akzeptierenden Carbonylliganden ausgeglichen. Man spricht hier von einer π-Rückbindung.

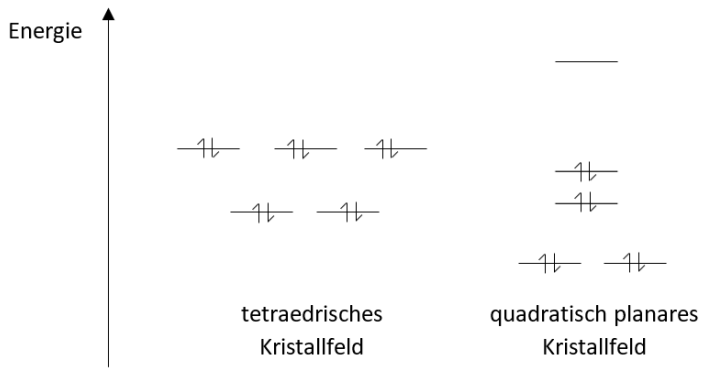
Ein typischer Vertreter der Metallcarbonyle ist Nickeltetracarbonyl $Ni(CO)_4$. Obwohl es dem $[Ni(CN)_4]^{2-}$, einer klassischen Koordinationsverbindung, auf den ersten Blick sehr ähnlich erscheint, unterscheiden sich die beiden Komplexe sehr stark in ihrer Geometrie. Ein Komplex ist tetraedrisch, der andere quadratisch-planar.

a) *Welche Oxidationszahl und wie viele d-Elektronen besitzt Nickel in den beiden Komplexen? Erklären Sie mithilfe der Kristallfeldtheorie, welcher Komplex welche Geometrie aufweist.*

$Ni(CO)_4$: 10 d-Elektronen, Oxidationszahl 0

$[Ni(CN)_4]^{2-}$: 8 d-Elektronen, Oxidationszahl +2

Aufspaltung der d-Orbitale im quadratisch-planaren und tetraedrischen Kristallfeld:



Bei 8 d-Elektronen ist das quadratisch-planare Kristallfeld besonders günstig, da ein energetisch hoch liegendes d-Orbital nicht besetzt wird. Im tetraedrischen Kristallfeld fällt diese Stabilisierung viel schwächer aus, da hier drei entartete d-Orbitale vorliegen, die aber weniger hoch in der Energie liegen. Dementsprechend ist $[Ni(CN)_4]^{2-}$ quadratisch-planar. Für 10 d-Elektronen ergibt sich in keinem Kristallfeld eine Stabilisierung. In den meisten Komplexen bestimmt dann die Ligand-Ligand-Abstoßung die Koordinationsgeometrie, weshalb $Ni(CO)_4$ tetraedrisch ist.

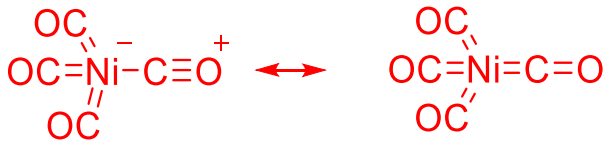
Nickeltetracarbonyl bildet sich bereits bei niedrigen Temperaturen (50-200 °C), wenn Kohlenmonoxid über Nickel geleitet wird. Im Mond-Prozess wird es bei Temperaturen über 200 °C wieder zu hochreinem Nickel und Kohlenmonoxid zersetzt.

b) *Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung und Zersetzung von $Ni(CO)_4$ auf und begründen Sie, welche Reaktion exotherm und welche endotherm ist. Begründen Sie mit Hilfe der Entropie, warum die endotherme Reaktion trotzdem ablaufen kann.*

$Ni + 4\ CO \rightleftharpoons Ni(CO)_4 \qquad \Delta H < 0$

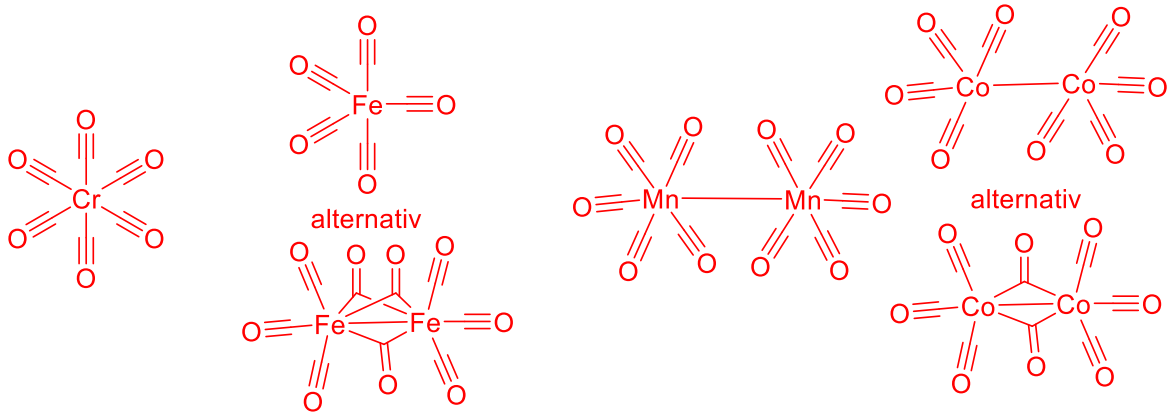
Da die Zersetzungsreaktion (Rückreaktion) erst bei erhöhter Temperatur abläuft, muss sie gemäß Le Chatelier endotherm sein. Im Umkehrschluss muss die Hinreaktion exotherm sein. Bei der Rückreaktion entstehen vier gasförmige CO-Moleküle aus einem gasförmigen $Ni(CO)_4$-Molekül. Dies vergrößert die Entropie und überkompensiert den enthalpischen Anteil an der Gibbs-Energie ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) bei höheren Temperaturen. Daher kann die Rückreaktion bei höheren Temperaturen trotzdem ablaufen.

c) *Zeichnen Sie zwei Resonanzstrukturformeln von Nickeltetracarbonyl, die das Hinbindungs-Rückbindungsmodell am Beispiel eines Carbonylligandens verdeutlichen.*



Auch die Metalle vor Nickel im Periodensystem bilden einkernige oder zweikernige Metallcarbonyle, deren Struktur sich mithilfe der 18-Valenzelektronenregel leicht vorhersagen lässt.

d) *Zeichnen Sie eine Strukturformel der einkernigen **oder** zweikernigen Metallcarbonyle von jeweils Cr, Mn, Fe und Co. Hinweis: Zweikernige Metallcarbonyle enthalten zwei Metallatome mit einer Metall-Metall-Bindung.*



Eine typische Reaktion der Metallcarbonyle ist die Hiebersche Basenreaktion. In der Reaktion von Metallcarbonylen mit Hydroxidionen entstehen dabei Metallcarbonylanionen. Diese lassen sich anschließend zu Metallcarbonylhydriden protonieren. Anders als klassische Metallhydride, wie Natriumhydrid, reagieren Metallcarbonylhydride meist eher sauer.

e) Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von $Na_2Fe(CO)_4$ aus Eisenpentacarbonyl und Natronlauge auf.

$Fe(CO)_5 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2Fe(CO)_4 + H_2O + CO_2$

alternativ $Fe(CO)_5 + 4NaOH \rightarrow Na_2Fe(CO)_4 + 2H_2O + Na_2CO_3$

f) Stellen Sie die Reaktionsgleichung für Natriumhydrid mit Wasser auf. Welches Teilchen reagiert in dieser Reaktion als Base und welches als Säure?

$H_2O + NaH \rightarrow H_2 + NaOH$

Das Wasser ist die Säure und Natriumhydrid bzw. das Hydridion ist die Base.

g) Begründen Sie kurz, warum Metallcarbonylhydride sauer sind.

Die negative Ladung der konjugierten Base, die bei Protonenabgabe zurückbleibt, ist durch die π-Rückbindungen auf die Carbonylliganden verteilt. Dadurch wird die konjugierte Base gegenüber der Säure stabilisiert und somit die Protonenabgabe begünstigt.

h) Ordnen Sie den folgenden Verbindungen ihren pKs Wert zu.

$H_2Fe(CO)_4$, $HFe(CO)_4^-$, $HCo(CO)_4$, NH_4^+

14; 9; 5; 1

$HFe(CO)_4^-$ 14, NH_4^+ 9, $H_2Fe(CO)_4$ 5, $HCo(CO)_4$ 1

Metallcarbonylkomplexe besitzen im Infrarot Absorptionsbanden, die den Streckschwingungen der Carbonylliganden zugeordnet werden können. Die Lage dieser Banden ist abhängig von der Elektronendichte am Metall. Je höher diese ist, desto kleiner ist die gemessene Wellenzahl (Kehrwert der Wellenlänge). So wurde im Festkörper für für $Ni(CO)_4$ eine Wellenzahl von 2060 cm^{-1} und für $Fe(CO)_4^{2-}$ eine Wellenzahl von 1790 cm^{-1}.gemessen. Insbesondere die in Lösung gemessenen Carbonylstreckschwingungen der Komplexe $LNi(CO)_3$ haben als Tolman Electronic Parameter (TEP) Einzug in die Literatur gehalten. Der TEP wurde für viele Liganden, wie alle gängigen Phosphane (PR_3), bestimmt und lässt eine Aussage darüber zu, wieviel Elektronendichte diese Liganden an ihr Zentralmetall weitergeben.

i) Ordnen Sie den folgenden Phosphanen ihren TEP zu:

$P(OPh)_3$, $P(CH_3)_3$, PF_3,

2066 cm^{-1}, 2087 cm^{-1}, 2110 cm^{-1}

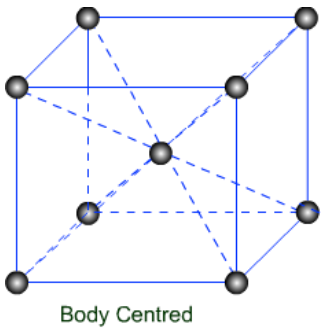
2066 cm^{-1} $P(CH_3)_3$, 2087 cm^{-1} $P(OPh)_3$, 2110 cm^{-1} PF_3

Aufgabe 3-13 **Da geht mir ein Licht auf: Gewinnung von Osmium und Wolfram** **47 Punkte**

Wolfram ist das Element mit dem höchsten Schmelzpunkt von 3422°C und wird deshalb seit Beginn des 20. Jahrhunderts in Glühfäden von Glühlampen verwendet. Seit 1906 wird von der Marke OSRAM eine Legierung aus Osmium und Wolfram für die Glühfäden genutzt, welche nicht nur sehr hitzebeständig, sondern dank der Beimischung des Edelmetalls Osmium auch gewissermaßen oxidationsstabil ist.

Wolfram kristallisiert in einem kubisch raumzentrierten Gitter, dem sogenannten Wolframtyp.

a) Zeichnen Sie die Elementarzelle von Wolfram im Wolfram-Typ.



b) Berechnen Sie die Raumausfüllung dieses Kristallgitters in %.

$V_{\text{Elementarzelle}} = a^3$

$V_{\text{Kugel}} = 4/3\ \pi r^3$

Kubisch raumzentriertes Gitter: 8·1/8 Kugeln + 1 Kugel = 2 Kugeln

➔ $V_{\text{Wolfram}} = 8/3\ \pi r^3$

Berührung über Raumdiagonale:

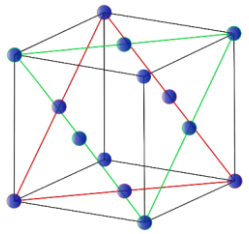
$4r = \sqrt{3}a$

Raumausfüllung = $V_{\text{Wolfram}}/V_{\text{Elementarzelle}} = 8/3\ \pi\cdot(\sqrt{3}/4)^3 = 0{,}68$

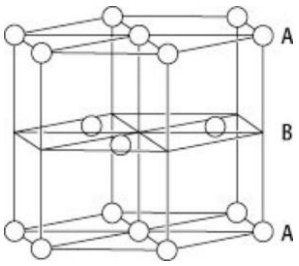
68 % Raumausfüllung

Osmium ist das Element mit der höchsten Dichte. Es kristallisiert in einer hexagonal dichtesten Packung. In der Aufgabe d) soll allerdings zur Vereinfachung eine kubisch dichteste Packung angenommen werden. Der Atomradius von Osmium betrage 128 pm.

c) Zeichnen Sie jeweils die Elementarzelle einer kubisch- und einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung.



Kubisch dichteste Kugelpackung



Hexagonal dichteste Kugelpackung

d) Berechnen Sie unter Beachtung der gegebenen Hinweise die Dichte von Osmium.

Im kubisch flächenzentrierten Gitter enthält die Elementarzelle 6·1/2 Kugeln und 8·1/8 Kugeln also 4 Kugeln.

$V_{Elementarzelle}=a^3$

Flächendiagonale: $2^{1/2} * a = 4r$
$V_{Elementarzelle}=(4r/2^{1/2})^3$
$V= 4{,}75 * 10^{-23}\ cm^3$
Masse Osmium:
$m_{Os,\ EZ}= 4 * M_{Osmium}/N_A$
$m_{Os,\ EZ}= 1{,}26 * 10^{-21}\ g$
$\rho=m/V= 26{,}6\ g/cm^3$

e) Welche Größe ist zwischen hexagonal- und kubisch dichtester Packung näherungsweise gleich, sodass man die Dichte hexagonaler Gitter unter Annahme einer kubisch dichtesten Packung berechnen kann?

Die Raumausfüllung ist in beiden Kugelpackungen gleich. (Die Kugeln berühren in beiden Fällen alle ihre Nachbarn und in beiden Fällen ist die Koordinationszahl 12.)

Die Platinmetalle Ru, Rh, Os, Ir, Pd und Pt kommen zusammen mit Ag und Au in der Natur vergesellschaftet im Rohplatin vor.

f) Wie bezeichnet man die natürlich vorkommende elementare Form von Metallen?

Gediegen

g) Erklären Sie, warum z.B. Kalium in der Natur nicht als Metall vorkommt. Geben Sie mögliche Verbindungen an, wenn Kalium an der Luft stehen gelassen wird.

Kalium ist ein sehr unedles Element, d.h. das Standardpotential $E^0(K^+/K)$ ist sehr klein. In der Natur würde Kalium sofort mit Sauerstoff oder Wasser unter Bildung von Peroxiden, Oxiden und Hydroxiden reagieren.

Die Platinmetalle sowie Gold und Silber lassen sich nicht besonders einfach trennen, da sie bedingt durch ihre ähnlichen Atomradien sehr ähnliche physikalische Eigenschaften, bedingt durch ähnliche Kristallstrukturen und Atomradien, besitzen. Um sie aus dem Rohplatin zu trennen wird frei nach *Holleman / Wiberg* folgende Prozedur empfohlen:

1) Herauslösen von Gold, Palladium und Platin aus dem Rohplatin mit einem Reagenz **Rg.** Es wird die Lösung **L1** über dem Rückstand **R1** erhalten.

2) Trennung des festen Rückstandes **R1** von der Lösung **L1**. Diese Lösung kann intensiv gelb gefärbt sein.

3) Reaktion des festen Rückstandes mit Blei(II)carbonat und anschließender Zugabe von Salpetersäure. Dabei entsteht Bleichlorid, welches in der Hitze löslich ist und zusammen mit dem gebildeten Nitrat **N1** vom festen Rückstand **R2** abgetrennt werden kann. Versetzt man die Lösung **N1** mit einer verdünnten Salzsäurelösung, so fällt ein Niederschlag **N2** aus, welcher sich nach Zugabe von Ammoniak wieder löst.

4) Der Rückstand **R2** wird zusammen mit Natriumhydrogensulfat im Tiegel geschmolzen. Dabei bildet sich Rhodium(III)sulfat, welches mit Wasser herausgelöst wird, ein Rückstand **R3** bleibt zurück. *Hinweis: Es entsteht ein Gas, welches mit Wasser unter Bildung einer Säure reagiert. Dieses Gas ist maßgeblich für sauren Regen verantwortlich.*

5) Dieser Rückstand wird nun mit Natriumperoxid zusammengeschmolzen und anschließend mit Wasser gewaschen. Dabei bilden sich die löslichen Komplexionen Perruthenat **PR** mit Ruthenium in der Oxidationsstufe +7 und einer tetraedrischen Koordination durch Oxid-Ionen, sowie ein Osmiumkomplex **OK**. Es verbleibt Iridium(IV)oxid im Rückstand.

6) Die erhaltene Osmium- und Rutheniumhaltige Lösung wird anschließend mit Chlor zur Reaktion gebracht, wobei sich OsO_4 und RuO_4 bilden, welche destillativ voneinander getrennt werden.

7) Durch Reaktion mit Salzsäure und anschließend ethanolischer NaOH werden reine Metallat-Komplexlösungen erhalten, welche mit Wasserstoff die entsprechenden Metalle liefern.

*h) Welche reaktive Spezies bilden sich, wenn man drei Teile Salzsäure mit einem Teil Salpetersäure mischt? Wie heißt dieses Reagenz **Rg**? Begründen Sie das Mischungsverhältnis mit Hilfe einer Reaktionsgleichung.*

Es bilden sich Nitrosylchlorid NOCl und naszierendes Chlor als reaktive Spezies. Das Reagenz heißt Königswasser.

$HNO_3 + 3\ HCl \rightarrow NOCl + 2\ Cl + 2\ H_2O$

*i) Geben Sie die Zusammensetzungen von **R1, L1, N1, N2, R2, R3** und **PR** an!*

Bezeichnung im Text	Zusammensetzung
R1	AgCl, Ru, Rh, Os, Ir
L1	$[AuCl_4]^-$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$
N1	$AgNO_3$
N2	AgCl
R2	Ru, Rh, Os, Ir
R3	Ru, Os, Ir
PR	RuO_4^-,

j) Formulieren Sie für alle in den Schritten 3) und 4) beschriebenen Reaktionen die Reaktionsgleichungen.

$2\ AgCl + PbCO_3 \rightarrow Ag_2O + PbCl_2 + CO_2$

$Ag_2O + 2\ HNO_3 \rightarrow 2\ AgNO_3 + H_2O$

$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$

$AgCl + 2\ NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$

$2\ Rh + 12\ NaHSO_4 \rightarrow Rh_2(SO_4)_3 + 3\ SO_2 + 6\ H_2O + 6\ Na_2SO_4$

Im ersten Schritt wurde Gold unter Bildung von Tetrachloridoaurat(III) gelöst.

k) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Bildung von Tetrachloridoaurat(III) und für die Reaktion von Silber mit Königswasser.

$Au + 4\ HCl + HNO_3 \rightarrow [AuCl_4]^- + NO + 2\ H_2O + H^+$

$Ag + HNO_3 + HCl \rightarrow AgCl + NO_2 + H_2O$

Verdünnt man die Lösung **L1** stark mit Wasser, so kann man die Bildung des Niederschlags **N2** in geringen Mengen beobachten.

*l) Erklären Sie, warum sich **N2** in geringen Mengen in Königswasser löst. Formulieren Sie hierzu die Reaktionsgleichung für das Auflösen von **N2** in Königswasser.*

Königswasser besteht zum größten Teil aus konzentrierter Salzsäure und enthält demnach eine hohe Konzentration von Chlorid-Ionen vor. Im großen Überschuss vermögen Chlorid-Ionen mit Silberchlorid einen löslichen Komplex zu bilden (Dichloridoargentat(I)):

$AgCl + Cl^- \rightarrow [AgCl_2]^-$

OK ist ein einkerniges, anionisches Komplexion mit der Koordinationszahl 6. Es enthält nur Osmium, Sauerstoff und Wasserstoff. Es ist bekannt, dass ein Äquivalent dieses Osmiumkomplexes mit einem Äquivalent Cl_2 (molekular) reagiert. Die Elementaranalyse ergibt ein Verhältnis *n(H):n(O)* von 4:6. Es handelt sich um einen besonders stabilen Übergangsmetallkomplex. Der Komplex zerfällt im Sauren unter Abspaltung von Wasser zu Osmium(IV)- und Osmium(VIII)oxid.

m) Geben Sie die Summenformel dieses Osmiumkomplexes an und erklären Sie anhand der Anzahl der Valenzelektronen seine Stabilität. Welchen Koordinationspolyeder erwarten Sie?

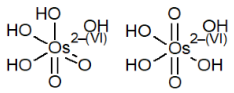
$[OsO_2(OH)_4]^{2-}$

Es handelt sich um einen 18 VE-Komplex, welche besonders stabil sind. 8 Elektronen kommen von Hydroxido-Liganden, je 4 Elektronen von den Oxido-Liganden und 2 Elektronen vom Osmium(VI) selbst.
Koordinationspolyeder: Oktaeder

n) Zeichnen Sie die mögliche(n) Struktur(en) des Komplexes. Benennen Sie diese richtig. Welches ist das thermodynamisch stabilere Isomer?

Namen: *cis*-Tetrahydroxidodioxidoosmat(VI) (links im Bild) und *trans*-Tetrahydroxidodioxidoosmat(VI) (rechts im Bild)

Das trans-Isomer wird das thermodynamisch stabilere Isomer sein.

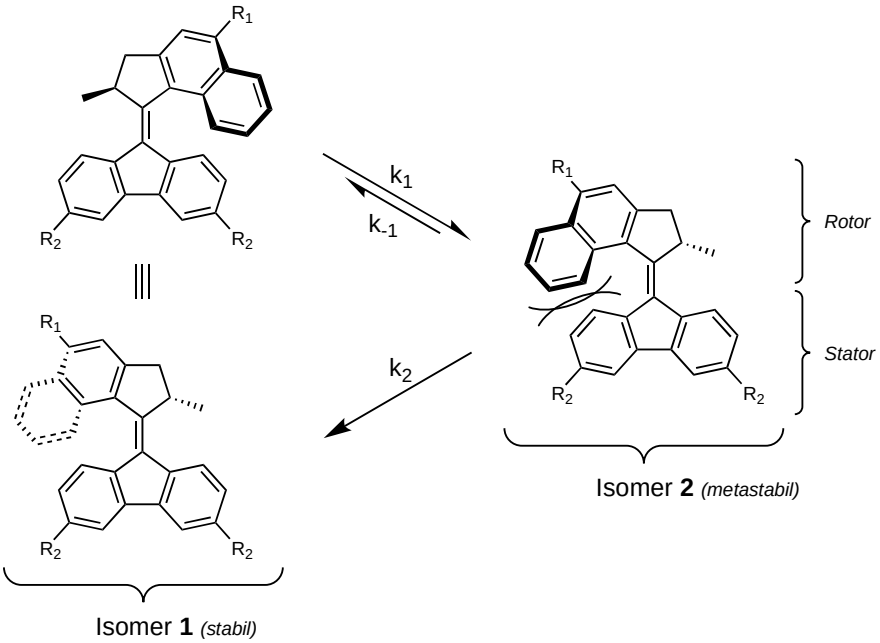


*o) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von **OK** mit Chlor!*

$[OsO_2(OH)_4]^{2-} + Cl_2 \rightarrow 2\ Cl^- + OsO_4 + 2\ H_2O$

Aufgabe 3-14 Jetzt Gas geben – mit molekularen Motoren 40 Punkte

„Für den Entwurf und die Synthese molekularer Maschinen“ wurde im Jahr 2016 der Nobelpreis für Chemie verliehen. Ein interessantes Beispiel für molekulare Maschinen sind lichtbetriebene, molekulare Rotationsmotoren. Am Rotationsverhalten einiger molekularer Motoren mit gleichem Grundgerüst sind die Isomere **1** und **2** beteiligt.



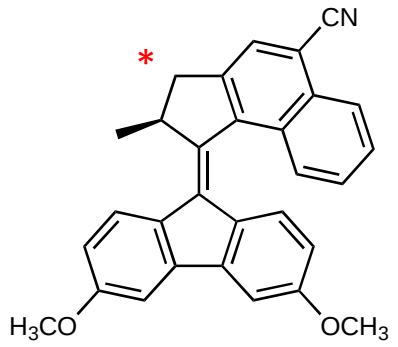
Abhängig von R_1 und R_2 absorbieren die dargestellten Motoren Licht verschiedener Wellenlängen.

a) *Kreuzen Sie an, welche der folgenden Kombinationen von R_1 und R_2 zum langwelligsten Absorptionsmaximum führt.*

☐	☐	☐	X	☐
$R_1 = H$ $R_2 = H$	$R_1 = H$ $R_2 = OCH_3$	$R_1 = CN$ $R_2 = CN$	$R_1 = OCH_3$ $R_2 = CN$	$R_1 = OCH_3$ $R_2 = OCH_3$

Im Folgenden wird die Verbindung **X** betrachtet, für die R_1 = CN und R_2 = OCH_3 ist.

b) *Markieren Sie auf Ihrem Antwortbogen das stereogene Zentrum von **X** mit einem Asterisk (*) und bestimmen Sie dessen Konfiguration nach CIP-Nomenklatur.*



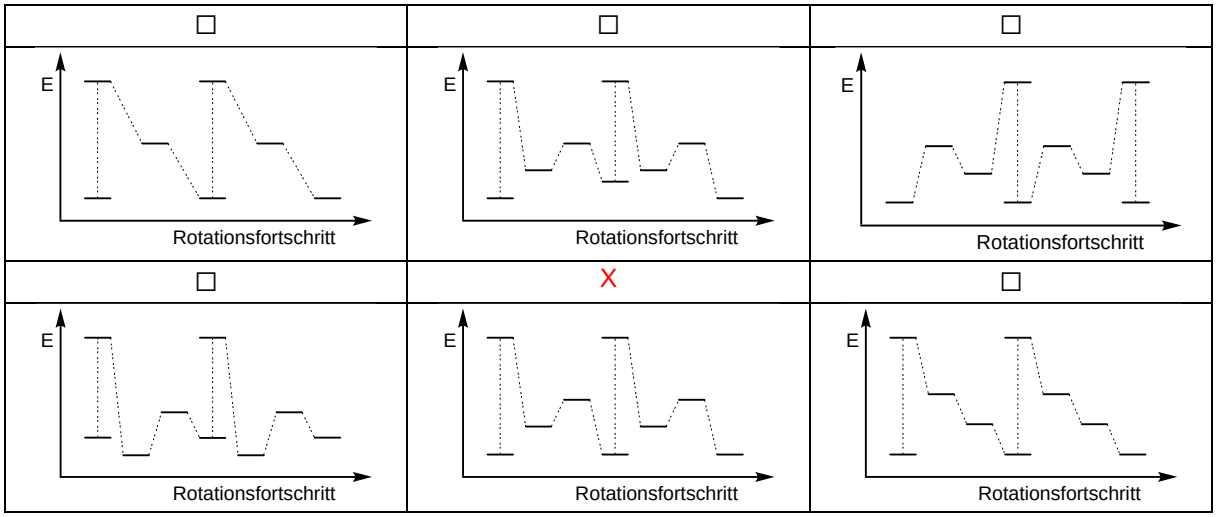
Konfiguration: __(S)__

*c) Kreuzen Sie alle Begriffe an, die das Verhältnis von **1** und **2** treffend beschreiben.*

☐	X	X	X	☐	☐
Enantiomere	*Diastereomere*	*Konformere*	*Stereoisomere*	*Atropisomere*	*E-Z-Isomere*

1 reagiert photochemisch angeregt zu **2** (Geschwindigkeitskonstante: k_1), wobei der Rotor im Uhrzeigersinn um die zentrale Doppelbindung rotiert. Dabei bleibt jedoch ein Teil des sterisch anspruchsvollen Rotors am Stator ‚hängen' und das metastabile Isomer **2** wird gebildet. **2** kann entweder eine gerichtete thermische Helixinversion (THI, Geschwindigkeitskonstante: k_2) eingehen, bei der der Rotor den Stator passiert, oder eine erneute photochemische Reaktion, bei der sich der Rotor in die Gegenrichtung zurück in die Ausgangsstellung dreht (Geschwindigkeitskonstante: k_{-1}). In beiden Fällen entsteht erneut **1**. Ein voller Durchlauf des Schemas entspricht damit einer 180°-Drehung des Rotors gegenüber dem Stator.

*d) Wählen Sie aus folgenden Diagrammen dasjenige aus, das den Energieverlauf einer vollen (360°) gerichteten Rotation von **X** qualitativ beschreibt.*



Wenn **1** und **2** im chemischen Gleichgewicht stehen, ergibt sich folgender Ausdruck für die Konzentration c_2 in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration c_X:

$$c_2 = \frac{k_1 \cdot c_X}{k_1 + k_{-1} + k_2}$$

e) Leiten Sie den gegebenen Ausdruck für c_2 her.

$$\frac{dc_2}{dt} = c_1 \cdot k_1 - c_2 \cdot k_{-1} - c_2 \cdot k_2$$

Obiger Ausdruck ist im Gleichgewicht ≈ 0, daher folgt:

$$c_2(k_{-1} + k_2) = c_1 \cdot k_1 = (c_X - c_2) \cdot k_1 \rightarrow c_2(k_1 + k_{-1} + k_2) = k_1 \cdot c_X$$

$$\rightarrow c_2 = \frac{k_1 \cdot c_X}{k_1 + k_{-1} + k_2}$$

Alternativer Ansatz:

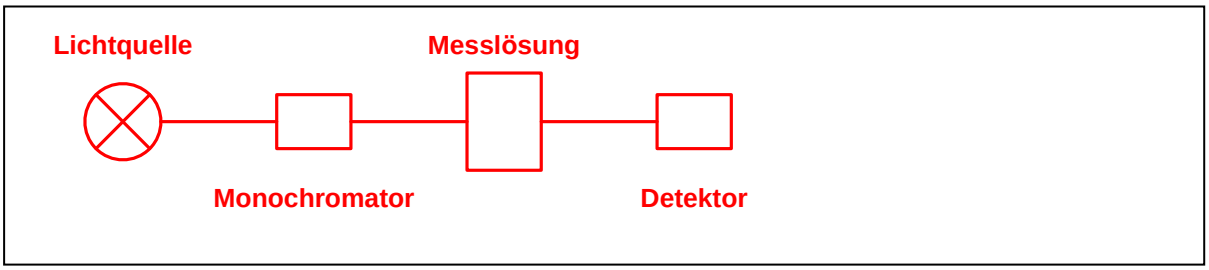
Die Gleichgewichtskonstante ist $K = \frac{c_2}{c_1} = \frac{c_2}{c_X - c_2} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}$. (Selber Rechenweg wie oben)

*f) Kreuzen Sie an, welcher der folgenden Ausdrücke die Rotationsrate (Anzahl voller gerichteter Rotationen pro Zeiteinheit pro Molekül) von **X** angibt, wenn **1** und **2** im Gleichgewicht stehen.*

☐	☐	X	☐	☐
$\frac{k_1 k_2}{k_1 + k_{-1} + k_2}$	$\frac{k_{-1} + k_2}{k_1 + k_{-1} + k_2}$	$\frac{0{,}5 \cdot k_1 k_2}{k_1 + k_{-1} + k_2}$	$\frac{2 \cdot k_1 k_2}{k_1 + k_{-1} + k_2}$	$\frac{k_{-1} k_2}{k_1 + k_{-1} + k_2}$

Eine wichtige Rolle für das Rotationsverhalten molekularer Motoren spielt die Geschwindigkeit der THI. Diese kann mithilfe von Absorbanzmessungen mit einem UV-Vis-Spektrometer ermittelt werden.

g) Skizzieren Sie schematisch den Aufbau eines einfachen UV-Vis-Spektrometers.



Eine Lösung von **1** in CH_2Cl_2 wird auf 20 °C erwärmt und mit einem Lichtblitz bestrahlt, sodass sich in der Lösung ein photochemisches Gleichgewicht zwischen **1** und **2** einstellt. Unter Vernachlässigung der THI folgt die Konzentration c_1 bei der Einstellung des photochemischen Gleichgewichts dabei folgendem Zeitgesetz:

$$c_1(t) = c_1(0)\frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}}$$

Unter den gegebenen Bedingungen gilt für die Geschwindigkeitskonstanten der photochemischen Reaktionen:

$$k_1 = 1{,}6 \cdot 10^3\ s^{-1} \text{ und } k_{-1} = 5{,}5 \cdot 10^2\ s^{-1}$$

h) Berechnen Sie, wie lange der Lichtblitz mindestens andauern muss, dass $c_1(t)$ um maximal 1 % vom Gleichgewichtswert abweicht. Begründen Sie, wie sich dieser Wert qualitativ ändert, wenn die THI nicht vernachlässigt wird.

Für die GG-Konzentration gilt:

$$c_{1,GG} = c_1(\infty) = c_1(0)\frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}$$

$c_1(x)$ darf davon um maximal 1% abweichen:

$$c_1(x) = 1{,}01 \cdot c_1(\infty) = c_1(0)\frac{1{,}01 \cdot k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}$$

Einsetzen in die gegebene Gleichung:

$$c_1(0)\frac{1{,}01 \cdot k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} = c_1(0)\frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1+k_{-1})x}}{k_1 + k_{-1}}$$

$$1{,}01 \cdot k_{-1} = k_{-1} + k_1 e^{-(k_1+k_{-1})x}$$

$$\frac{0{,}01 \cdot k_{-1}}{k_1} = e^{-(k_1+k_{-1})x}$$

$$\ln\left(\frac{0{,}01 \cdot k_{-1}}{k_1}\right) = -(k_1 + k_{-1})x$$

$$x = -\frac{\ln\left(\frac{0{,}01 \cdot k_{-1}}{k_1}\right)}{k_1 + k_{-1}} = -\frac{\ln\left(\frac{0{,}01 \cdot 550\ \mathrm{s}^{-1}}{1600\ s^{-1}}\right)}{550\ \mathrm{s}^{-1} + 1600\ s^{-1}} \approx 2{,}6\ \mathrm{ms}$$

Unter Berücksichtigung der THI wird formal k_{-1} größer und x damit kleiner. Die tatsächliche Zeitspanne wird also (sehr geringfügig) überschätzt.

Während der Einstellung des Gleichgewichts wird die Absorbanz der Lösung bei 520 nm verfolgt. Diese ändert sich dabei um den Betrag ΔA gegenüber dem Wert vor der Belichtung. Sobald die Bestrahlung beendet wird, nimmt ΔA durch die THI langsam wieder ab, was durch regelmäßige Messung von ΔA nachvollzogen werden kann. Licht mit der Wellenlänge 520 nm regt **X** dabei nicht zu photochemischen Reaktionen an.

i) Zeigen Sie, dass ΔA direkt proportional zur Konzentration c_2 in der Lösung ist.

$$A_{davor} = d \cdot c_1 \cdot \varepsilon_1 = d \cdot c_0 \cdot \varepsilon_1$$

$$A_{danach} = d \cdot c_1 \cdot \varepsilon_1 + d \cdot c_2 \cdot \varepsilon_2 = d \cdot (c_0 - c_2) \cdot \varepsilon_1 + d \cdot c_2 \cdot \varepsilon_2$$

$$\Delta A = d \cdot (c_0 - c_2) \cdot \varepsilon_1 + d \cdot c_2 \cdot \varepsilon_2 - d \cdot c_0 \cdot \varepsilon_1 = d \cdot c_2 \cdot \varepsilon_2 - d \cdot c_2 \cdot \varepsilon_1 = c_2(d \cdot (\varepsilon_2 - \varepsilon_1))$$

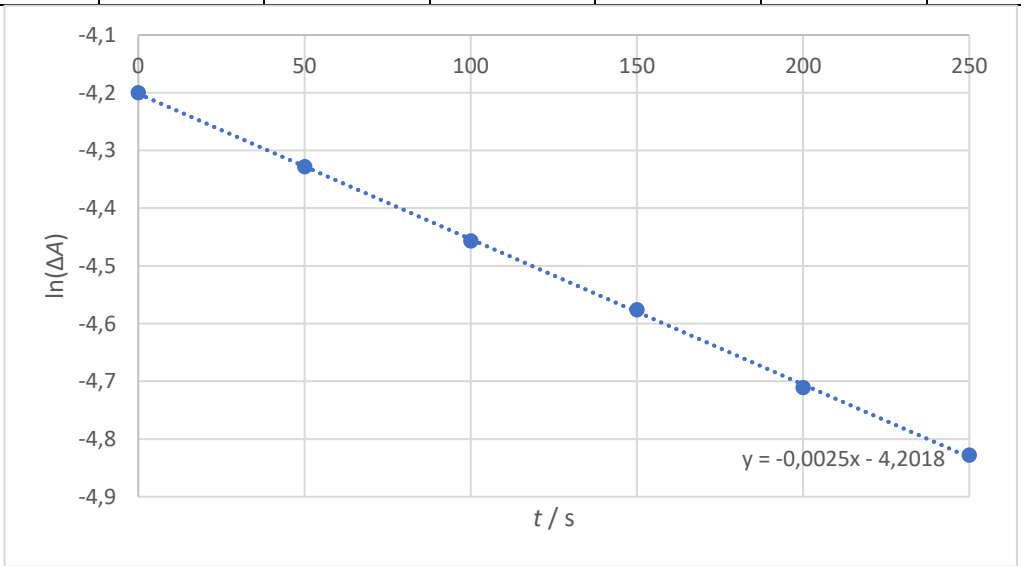
Damit ist die direkte Proportionalität von ΔA und c_2 gezeigt. ε_1 und ε_2 beziehen sich hier auf die Wellenlänge 520 nm.

Bei 20 °C werden so folgende Werte aufgenommen:

Zeit nach Belichtungsende, t / s	0	50	100	150	200	250
ΔA / 10^{-2}	1,50	1,32	1,16	1,03	0,90	0,80

j) Zeigen Sie durch eine geeignete graphische Auftragung, dass die THI einer Kinetik erster Ordnung folgt und bestimmen Sie die Halbwertszeit der Reaktion bei 20 °C.

t / s	0	50	100	150	200	250
ln(ΔA)	–4,200	–4,328	–4,457	–4,576	–4,711	–4,828



Da sich bei der Auftragung von $\ln(\Delta A)$ gegen t eine Gerade ergibt und $\Delta A \sim c_2$, ist die Helixinversion eine Reaktion erster Ordnung. Die Geradensteigung ist $-2{,}519 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$, k_2 ist damit $2{,}519 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$ und $t_{1/2} = \ln(2)/k_2 = 275{,}2$ s.

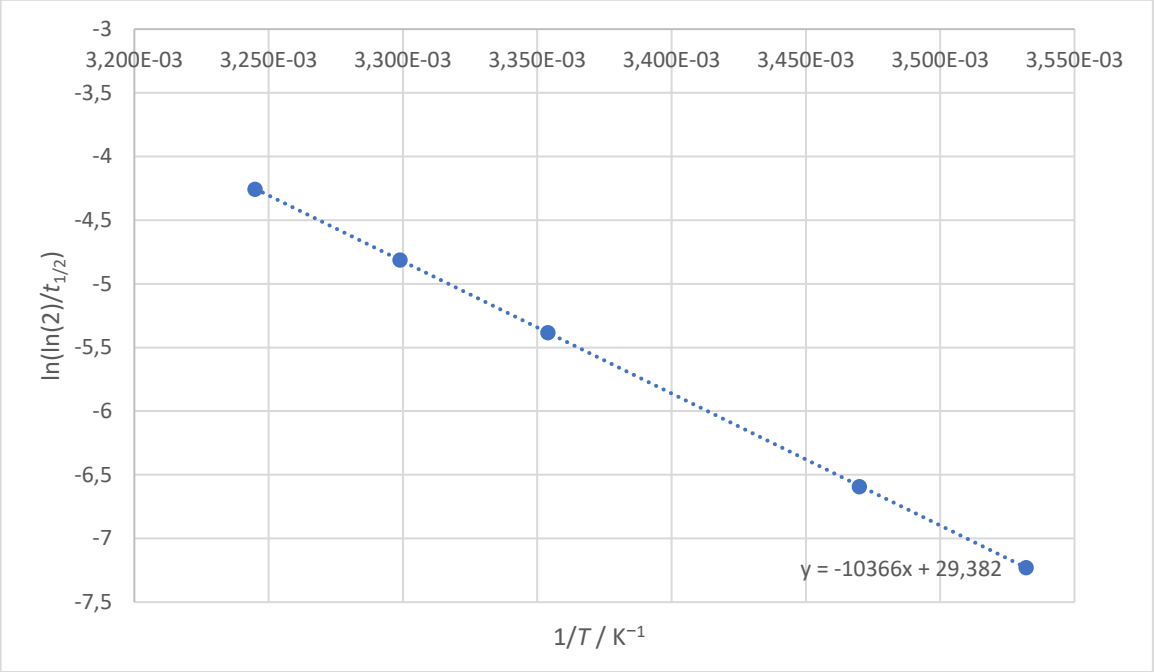
Dieselbe Messung wird bei fünf weiteren Temperaturen durchgeführt, wobei folgende Halbwertszeiten für die THI bestimmt werden:

T / °C	10	15	25	30	35
$t_{1/2}$ / s	953,7	505,2	151,1	85,2	48,9

*k) Bestimmen Sie anhand einer geeigneten graphischen Auftragung die Aktivierungsenergie der THI von **X**.*

$$k = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \rightarrow \ln\left(\frac{\ln(2)}{t_{1/2}}\right) = \ln(A) - \frac{E_A}{RT}$$

$1/T$ / 10^{-3} K^{-1}	3,532	3,470	3,354	3,299	3,245
$\ln\left(\frac{\ln(2)}{t_{1/2}}\right)$	–7,227	–6,591	–5,384	–4,812	–4,256



Geradensteigung: $m = -10366$ K

Aktivierungsenergie: $E_A = -mR = 10366\ \text{K} \cdot 8{,}314\ \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \approx 86{,}18$ kJ/mol

Aufgabe 3-15 Quantenmechanik - nur ein bisschen Mathe? 33 Punkte

Schwingungen von zweiatomigen Molekülen können auf einem einfachen theoretischen Niveau als Bewegung von zwei mit einer Feder verbundenen Massepunkten mit den Massen m_1 und m_2 beschrieben werden. Dieses Zweikörperproblem kann durch ein Einkörperproblem gleichwertig beschrieben werden: Die Bewegung im Molekül entspricht genau der Bewegung eines Massepunktes mit der *reduzierten Masse*

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

der über eine Feder gleicher Stärke und Länge mit einer festen Wand verbunden ist. Wenn für die Feder ideales Verhalten angenommen wird, kann jedem Kernabstand r eine potentielle Energie

$$V(r) = \frac{1}{2} k (r - r_0)^2,$$

welche auch als *harmonisches Potential* bezeichnet wird, zugeordnet werden. Dabei bezeichnet k die Kraft- (oder Feder-)Konstante der Bindung und r_0 den Gleichgewichtsabstand der Kerne.

Schwingungen des Moleküls werden dann durch die Bewegung einer Masse μ in diesem Potential beschrieben. Aufgrund der geringen Massen der Atome muss dabei die Quantenmechanik herangezogen werden. Dabei stellt sich heraus, dass für die Schwingungsenergie E nur bestimmte, *diskrete Werte*

$$E_v = hf\left(v + \frac{1}{2}\right) \qquad v = 0; 1; 2; \ldots,$$

die durch die Schwingungsquantenzahl v beschrieben werden, zulässig sind, d. h. die Energie ist *gequantelt*. Übergänge zwischen diesen *Energieniveaus* können in der *Schwingungsspektroskopie* durch elektromagnetische Strahlung angeregt werden. Die Übergangsfrequenz zwischen zwei benachbarten Energieniveaus in einem quantenmechanischen harmonischen Oszillator ist

$$f = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

a) *Für $^1H^{35}Cl$ liegt der Übergang von $v = 0$ nach $v = 1$ bei einer Wellenzahl von $\bar{f} = \frac{1}{\lambda} = 2888\,\mathrm{cm}^{-1}$. Berechnen Sie daraus in der Näherung des harmonischen Oszillators die Kraftkonstante k der Bindung in N m⁻¹.*

Berechnung der reduzierten Masse:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{1\,\mathrm{u} \cdot 35\,\mathrm{u}}{1\,\mathrm{u} + 35\,\mathrm{u}} = 0{,}972\,\mathrm{u} = 1{,}61 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg}$$

Umrechnen der Wellenzahl in eine Frequenz:

$$f = f\lambda\frac{1}{\lambda} = c\bar{f} = 299792000\,\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}} \cdot 288800\,\frac{1}{\mathrm{m}} = 8{,}66 \cdot 10^{13}\,\mathrm{s}^{-1}$$

Berechnung der Kraftkonstante:

$$k = (2\pi f)^2 \mu = (2\pi \cdot 8{,}66 \cdot 10^{13}\,\mathrm{s}^{-1})^2 \cdot 1{,}61 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg} = 478\,\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}}$$

Wasserstoff und Chlor kommen natürlich in jeweils 2 Isotopen vor (wir sehen einmal von radioaktiven Spurenisotopen ab), nämlich ^{1}H und ^{2}H bzw. ^{35}Cl und ^{37}Cl. Von HCl existieren aus diesem Grund 4 Isotopomere, die sich in ihren spektroskopischen Eigenschaften unterscheiden.

b) *Berechnen Sie die Übergangsfrequenzen von $^{2}H^{35}Cl$ sowie $^{1}H^{37}Cl$. Nehmen Sie dafür an, dass die Bindungsstärke für alle Isotopomere gleich ist. Verwenden Sie für die Kraftkonstante $516\,\frac{N}{m}$, falls Sie a) nicht gelöst haben.*

$$\mu_{^{2}H^{35}Cl} = \frac{2\,u \cdot 35\,u}{2\,u + 35\,u} = 1{,}89\,u = 3{,}14 \cdot 10^{-27}\,kg$$

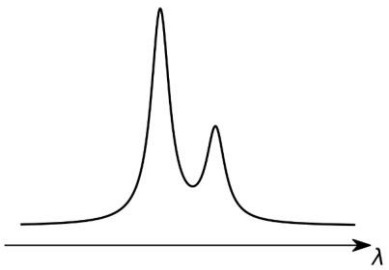
$$f_{^{2}H^{35}Cl} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu_{^{2}H^{35}Cl}}} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{478\,\frac{N}{m}}{3{,}14 \cdot 10^{-27}\,kg}} = 6{,}21 \cdot 10^{13}\,s^{-1}$$

$$\mu_{^{1}H^{37}Cl} = \frac{1\,u \cdot 37\,u}{1\,u + 37\,u} = 0{,}974\,u = 1{,}62 \cdot 10^{-27}\,kg$$

$$f_{^{1}H^{37}Cl} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu_{^{1}H^{37}Cl}}} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{478\,\frac{N}{m}}{1{,}62 \cdot 10^{-27}\,kg}} = 8{,}65 \cdot 10^{13}\,s^{-1}$$

Mit Kontrolllösung $6{,}45 \cdot 10^{13}\,s^{-1}$ und $8{,}98 \cdot 10^{13}\,s^{-1}$.

c) *Im Folgenden ist ein Ausschnitt aus dem Absorptions-Schwingungsspektrum von HCl dargestellt. Ordnen Sie den beiden Banden, die von zwei unterschiedlichen Isotopomeren stammen, jeweils ein Isotopomer zu und begründen Sie Ihre Wahl.*



Die Absorptionsbanden stammen von $^{1}H^{35}Cl$ und $^{1}H^{37}Cl$, da die natürliche Häufigkeit von Deuterium so gering ist, dass die entsprechenen Isotopomere nicht beobachtet werden.

Die Absorptionswellenlängen nehmen in der Reihenfolge ab, mit der die Frequenzen zunehmen. Die dargestellte Bande enthält damit die Absorption von $^{1}H^{37}Cl$ bei größerer Wellenlänge und die Absorption von $^{1}H^{35}Cl$ bei kleinerer Wellenlänge.

Alternative Begründung über die relativen Häufigkeiten der Chlorisotope: Das Intensitätsverhältnis der beiden Peaks folgt aus den natürlichen Häufigkeiten von ^{35}Cl (75,8 %) und ^{37}Cl (24,2 %), deren Verhältnis etwa 3:1 beträgt. Damit gehört die intensivere Bande bei geringerer Wellenlänge zu $^{1}H^{35}Cl$ und die Bande mit geringerer Intensität bei höherer Wellenlänge zu $^{1}H^{37}Cl$.

Aus der quantenmechanischen Beschreibung folgt außerdem, dass das Molekül auch im Schwingungsgrundzustand mit $v = 0$ eine positive Nullpunktsenergie

$$E_0 = \frac{1}{2}hf$$

hat.

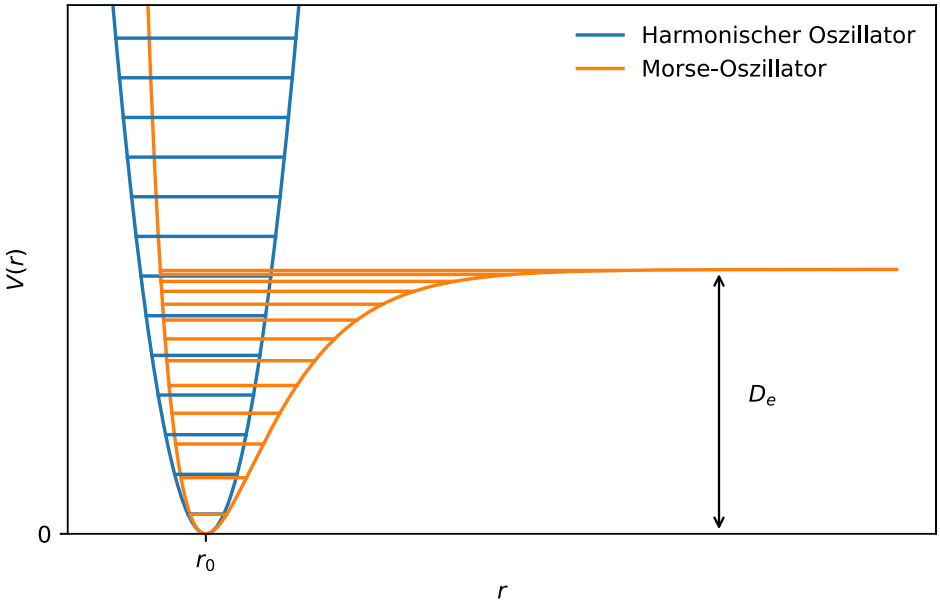
d) Berechnen Sie die molare Nullpunktsenergie von $^1H^{35}Cl$.

$$E_{0,m} = \frac{1}{2}N_A hf = \frac{1}{2} \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1} \cdot 6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \text{Js} \cdot 8{,}66 \cdot 10^{13}\ \text{s}^{-1} = 17{,}3\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Oft können Molekülschwingungen nur unzureichend genau durch das harmonische Potential beschrieben werden. Eine bessere Annäherung an die Realität kann durch das Morse-Potential

$$V(r) = D_e \cdot \left(1 - e^{-a(r-r_0)}\right)^2$$

erreicht werden. Dabei ist D_e die Dissoziationsenergie der Bindung (unter Nichtbeachtung der Nullpunktsenergie), r_0 der Gleichgewichtsabstand und a ein Maß für die Bindungsstärke.



e) Nennen Sie zwei Gründe, warum die Potentialkurve einer realen chemischen Bindung durch das Morse-Potential besser als durch das harmonische Potential beschrieben wird.

- Das Potential nähert sich für einen unendlichen Kernabstand an einen endlichen Wert an.
- Für $r < r_0$ steigt das Potential stärker an als beim harmonischen Potential, sodass die Coulomb-Abstoßung ($\sim r^{-1}$) der Kerne besser beschrieben wird.

Obwohl das Morse-Potential der Wahrheit näherkommt als das harmonische Potential, ist es immer noch eine Näherung an die tatsächliche chemische Bindung, die teilweise deutlich abweicht.

f) Nennen Sie den Bereich von r, wo das Morse-Potential am stärksten von der tatsächlichen Potentialkurve chemischer Bindungen abweicht und begründen Sie Ihre Angabe.

Für $r \to 0$ sollte das Potential aufgrund der Coulomb-Abstoßung der Kerne gegen unendlich gehen, dieses Kriterium wird vom Morse-Potential jedoch nicht erfüllt.

Auch als richtig zu werten: Für kleine r fällt das Potential aufgrund der Kernkraft stark ab.

g) Nennen Sie eine Bedingung, unter welcher der harmonische Oszillator zur Beschreibung von Molekülschwingungen eine gute Näherung an das Morse-Potential darstellt.

- Nur tiefliegende Energieniveaus besetzt (z. B. tiefe Temperaturen)
- Alternative: starke Bindung mit großer Dissoziationsenergie, sodass die Anharmonizität erst bei hohen Energien auftritt.

Wie schon beim harmonischen Oszillator verfügt auch der Morse-Oszillator über diskrete, also quantisierte Energiezustände. Diese sind

$$E_v = hf_0\left(v + \frac{1}{2}\right) - hf_0\chi\left(v + \frac{1}{2}\right)^2$$

mit der Basisfrequenz f_0 und der Anharmonizitätskonstante χ (siehe auch die Abbildung oben). Die Schwingungsquantenzahl ist wieder

$$v = 0; 1; 2; ....$$

h) Der Übergang von $v = 0$ nach $v = 1$ liegt für $^1H^{35}Cl$ bei $\bar{f} = 2888\ \mathrm{cm}^{-1}$, der Übergang von $v = 0$ nach $v = 2$ bei $\bar{f} = 5668\ \mathrm{cm}^{-1}$. Berechnen Sie daraus f_0 sowie χ.

Die Energiedifferenz $G_{v''}$ für den Übergang v = 0 → v'' ist:

$$G_{v''} = E_{v''} - E_0$$
$$G_{v''} = hf_0\left(v'' + \frac{1}{2}\right) - hf_0\chi\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{2}hf_0 + \frac{1}{4}hf_0\chi$$
$$G_{v''} = hf_0v'' - hf_0\chi\left(\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{4}\right)$$

Für die gegebenen Übergänge gilt also:

$$G_1 = hf_0 - 2hf_0\chi \qquad \text{(I)}$$
$$G_2 = 2hf_0 - 6hf_0\chi \qquad \text{(II)}$$

Übergangsenergien aus Wellenzahlen berechnen:

$$\Delta E = hf = hc\bar{f}$$
$$G_1 = 6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{Js} \cdot 299792000\,\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}} \cdot 288800\,\frac{1}{\mathrm{m}} = 5{,}74 \cdot 10^{-20}\ \mathrm{J}$$
$$G_2 = 6{,}626 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{Js} \cdot 299792000\,\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}} \cdot 566800\,\frac{1}{\mathrm{m}} = 1{,}13 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{J}$$

Lösen des linearen Gleichungssystems:

$$\text{(II)} - 3\text{(I)}: \quad G_2 - 3G_1 = -hf_0 \quad \Leftrightarrow f_0 = \frac{3G_1 - G_2}{h} = 8{,}98 \cdot 10^{13}\ \mathrm{s}^{-1}$$
$$\text{(II)} - 2\text{(I)}: \quad G_2 - 2G_1 = -2hf_0\chi \Leftrightarrow \chi = \frac{2G_1 - G_2}{2hf_0} = 0{,}0180$$

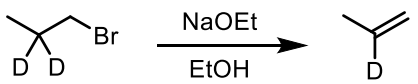
Aufgrund der Nullpunktsenergie unterscheiden sich die Dissoziationsenergien von Isotopomeren. Dadurch sind die Aktivierungsenergie und die Reaktionsgeschwindigkeit von Elementarreaktionen, in denen die H—Cl-Bindung gebrochen wird, für verschiedene Isotopomere unterschiedlich.

i) Begründen Sie, ob in einer solchen Reaktion $^{2}H^{35}Cl$ *oder* $^{1}H^{37}Cl$ *schneller reagiert.*

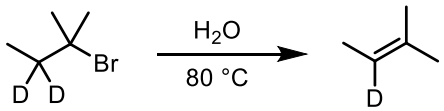
In die Nullpunktsenergie geht die Übergangsfrequenz $f = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$ ein. Je größer die reduzierte Masse ist, desto kleiner sind Übergangsfrequenz und Nullpunktsenergie, desto größer sind Dissoziations- und Aktivierungsenergie, desto langsamer läuft die Reaktion ab.

Die reduzierte Masse von $^{2}H^{35}Cl$ ist größer, damit reagiert $^{1}H^{37}Cl$ schneller.

Auch in mehratomigen Molekülen können Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet werden, die sich je nach Isotopomer unterscheiden. Dies wird durch den *kinetischen Isotopeneffekt* (KIE) quantitativ beschrieben. Für zwei Eliminierungsreaktionen wurden die Geschwindigkeitskonstanten k sowohl für das gezeigte deuterierte Edukt (k_D) als auch für das entsprechende nicht-deuterierte Isotopomer (k_H) gemessen. Der KIE ist das Verhältnis dieser Geschwindigkeitskonstanten $\frac{k_H}{k_D}$. Reaktionen, bei denen dieses Verhältnis *groß* ist, laufen also bei deuteriertem Edukt *langsamer* ab.



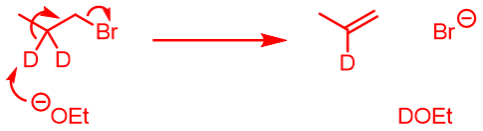
k_H/k_D = 6,7



k_H/k_D = 1,4

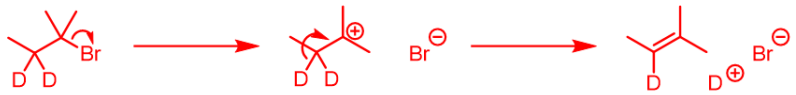
j) Geben Sie für beide Reaktionen Mechanismen an und begründen Sie, warum Ihr Mechanismus für die jeweilige Reaktion wahrscheinlich ist. Erklären Sie den Unterschied des beobachteten kinetischen Isotopeneffekts zwischen den Reaktionen anhand der Mechanismen.

Die erste Reaktion läuft in Gegenwart einer starken Base ab, Bromid wird von einem primären Kohlenstoffatom abgespalten, daher ist ein E_2-Mechanismus wahrscheinlich.



Die E_2-Eliminierung läuft in einem Schritt ab, in welchem die C—H-Bindung gespalten wird, daher ist der Isotopeneffekt groß.

In der zweiten Reaktion wird Bromid von einem tertiären Kohlenstoffatom abgespalten, außerdem liegt keine starke Base vor, daher ist ein E_1-Mechanismus wahrscheinlich.

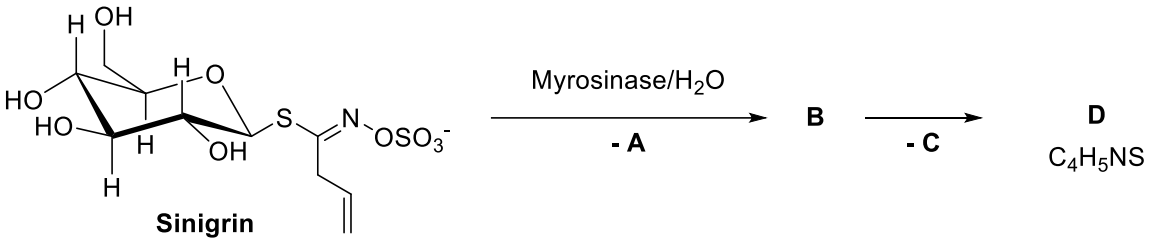


Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist in dieser Reaktion die Abspaltung von Bromid. An diesem Reaktionsschritt ist die C—H-Bindung nicht unmittelbar beteiligt, der Isotopeneffekt fällt daher geringer aus.

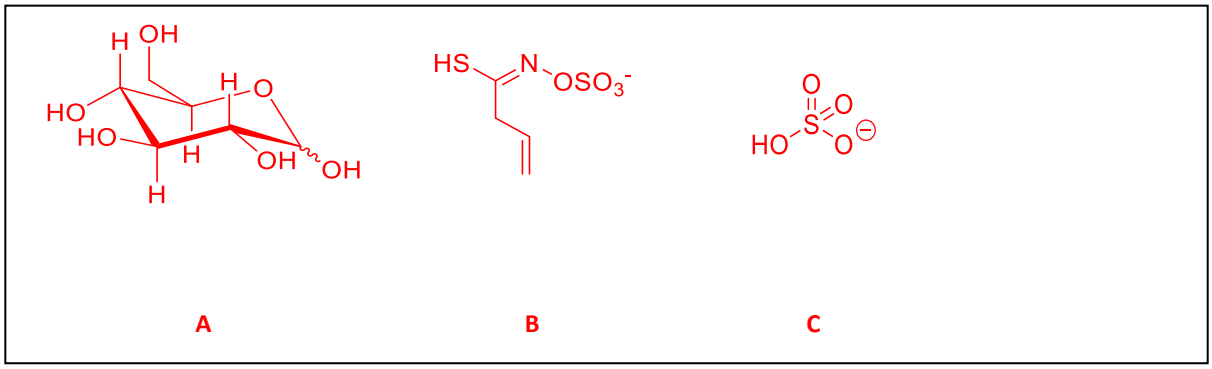
Aufgabe 3-16 Geben Sie Ihren Senf dazu! 34 Punkte

Senfölglycoside wie Sinigrin sind sekundäre Pflanzenstoffe, die Kreuzblütlern wie Meerrettich oder Senf ihren charakteristisch scharfen Geschmack verleihen.

Um diesen Geschmack zu entfalten, wird Sinigrin zunächst durch das Enzym Myrosinase in die Verbindungen **A** und **B** gespalten. Unter Abspaltung des Anions **C** bildet sich schließlich Verbindung **D**, die als Senfnote wahrgenommen wird.

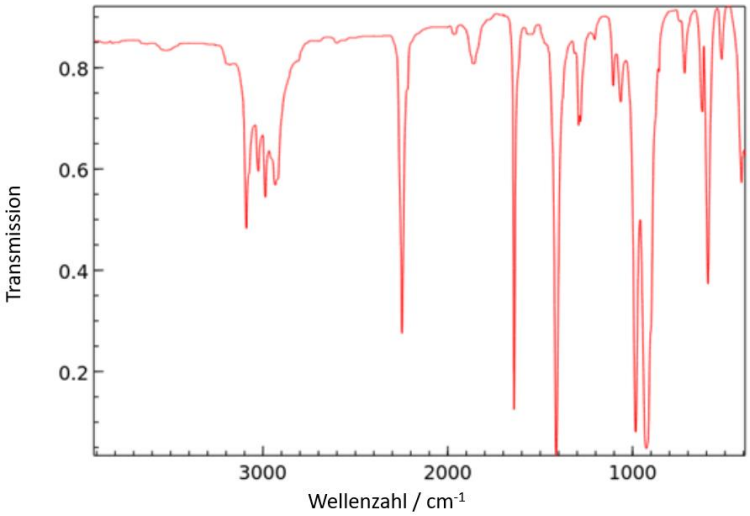


a) *Geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** bis **C** an.*

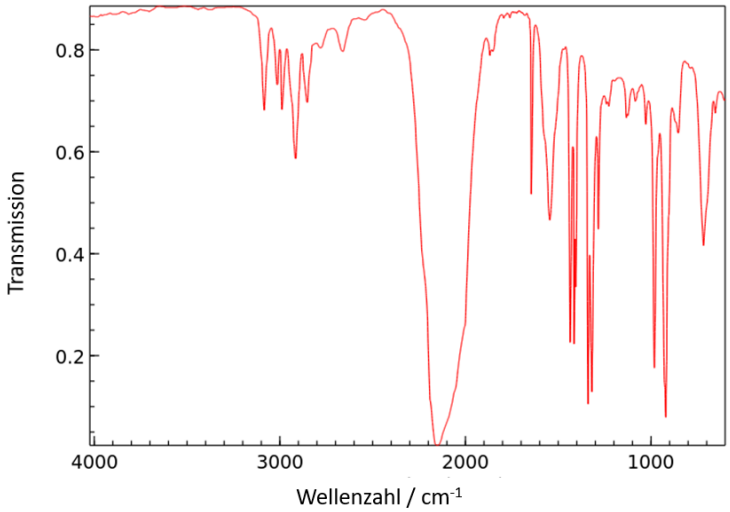


Verbindung **D** soll mittels IR-Spektroskopie identifiziert werden. In einer chemischen Datenbank finden Sie drei IR-Spektren, die potenziell zu Verbindung **D** gehören können. Die Summenformeln der beiden anderen Verbindungen sind C_4H_7NS (Verbindung **E**) und C_4H_5N (Verbindung **F**). Weiterhin sind die Signale der ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen **D** bis **F** angegeben.

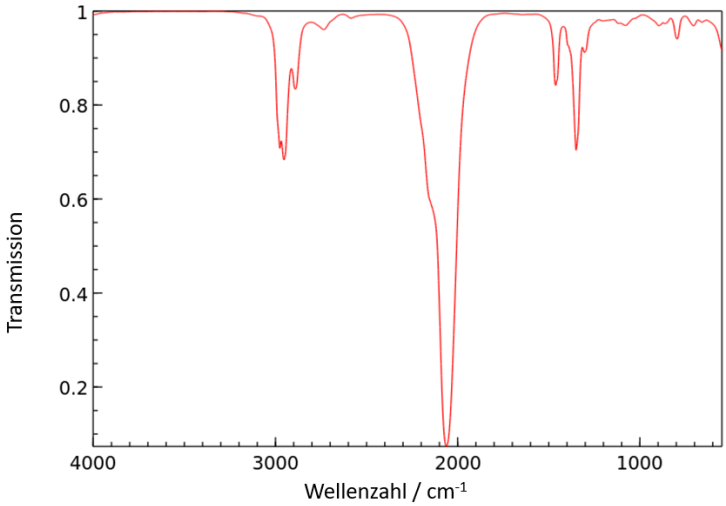
<u>Spektrum I</u>



Spektrum II



Spektrum III



	NMR-Spektrum 1			
Signal	Chemische Verschiebung δ	Multipliziät	Kopplungskonstante	Integral
1	3,48	triplet	6,6 Hz	2
2	1,83 - 1,63	multiplet	-	2
3	1,03	triplet	7,4 Hz	3

	NMR-Spektrum 2			
Signal	Chemische Verschiebung δ	Multipliziät	Kopplungskonstante	Integral
1	5,82 – 5,69	multiplet	-	1
2	5,50 – 5,43	multiplet	-	1
3	5,35 – 5,30	multiplet	-	1
4	3,14	duplet-triplet	6,7 / 1,7 Hz	2

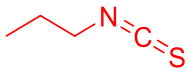
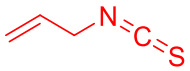
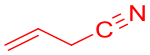
	NMR-Spektrum 3			
Signal	Chemische Verschiebung δ	Multipliziät	Kopplungskonstante	Integral
1	5,84	duplet-duplet-triplet	16,9 / 10,0 / 4,9 Hz	1
2	5,40	duplet-triplet-duplet	16,9 / 1,8 / 0,5 Hz	1
3	5,28	duplet-triplet-duplet	10,2 / 1,6 / 0,6 Hz	1
4	4,14	duplet-triplet	4,9 / 1,7 Hz	2

Tabelle 1: Übersicht über einige charakteristische IR-Schwingungen.

Wellenzahl [cm^{-1}]	**Banden-form**	**Schwingungstyp**	**Verbindungsklasse**
3600-3200	b	*v* (OH)	Alkohole, Phenole
3550-3350	b	*v* (NH)	Amine (Primäre Amine - 2Banden)
3200-2400	m, sb	*v* (OH)	Carbonsäuren
3100-3000	m-w	*v* (=C-H)	Aromaten, Olefine
3000-2800	s-m	*v* (-C-H)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
2960, 2870	s-m	*v* ($-CH_3$)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
2925, 2850	w	*v* ($-CH_2$)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
2600-2550	w	*v* (-S-H)	Thiole, Thiophenole
2300-2100	m-s	*v* (-C≡X)	Acetylene (C≡C), Nitrile (C≡N)
2270-2000	s	*v* (-X=C=Y)	Isocyanate, Isothiocyanate, Nitrile
1850-1600	s	*v* (-C=O)	Carbonylverbindungen
1675-1630	m	*v* (-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	*v* (-C=C)	Ringschwingung der Aromaten
1560-1515	s	*v* ($-NO_2$)	Nitroverbindungen
1500-1480	m	*v* (-C=C)	Ringschwingung der Aromaten
1470-1400	s-m	*δ* (-C-H)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
1460-1420	m	*v* (-C=C)	Ringschwingung der Aromaten
1420-1330	s	*v* ($-SO_2$)	Sulfonylverbindungen
1390-1370	s	*δ* ($-CH_3$)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
Bandenform	ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, sb = sehr breit		

*b) Ordnen Sie den Spektren I, II und III die Verbindungen **D**, **E** und **F** zu und geben Sie die Strukturformeln der Verbindungen **D**, **E** und **F** an.*

I → **F**	II → **D**	III → **E**
NMR 1 → **E**	NMR → **F**	NMR 3 → **D**

		
Strukturformel Verbindung **E**	Strukturformel Verbindung **D**	Strukturformel Verbindung **F**

Verbindung **D** zerfällt bei Hydrolyse in Verbindung **G** sowie das Thiocyanat-Anion SCN^- (Anion **H**).

*c) Zeichnen Sie die Lewis-Formel zweier Verbindungen, die valenzisoelektronisch zu **H** sind.*

Andere chemisch sinnvolle Lösungen werden auch akzeptiert.

Das Isothiocyanat-Strukturmotiv wird häufig in Bestandteilen von Senfölen gefunden. Das aufgrund seiner Reaktivität für die chemische Industrie wichtigste organische Isothiocyanat ist das Methylisothiocyanat, welches isomer zum Methylthiocyanat (Thiocyansäuremethylester) ist und durch thermische Umlagerung aus diesem hergestellt werden kann.

d) Geben Sie die Strukturformeln von Methylisothiocyanat und Methylthiocyanat an.

Methylisothiocyanat Methylthiocyanat

Zur Identifikation von Verbindung **G** wird zunächst eine Elementaranalyse durchgeführt. Verbindung **G** besteht ausschließlich aus C-, H- und O-Atomen und weist einen Kohlenstoffgehalt von 62,04 % sowie einen Wasserstoffgehalt von 10,41 % auf.

*e) Bestimmen Sie rechnerisch aus den Ergebnissen der Elementaranalyse die Verhältnisformel der Verbindung **G** und geben Sie deren Strukturformel an.*

Für 100 g von Verbindung **G** gilt:

$$m(\mathrm{C}) = 62{,}04\ \mathrm{g} \rightarrow n\ (\mathrm{C}) = \frac{m(\mathrm{C})}{M(\mathrm{C})} = \frac{62{,}04\ \mathrm{g}}{12{,}011\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}} = 5{,}165\ \mathrm{mol}$$

$$m(\mathrm{H}) = 10{,}41\ \mathrm{g} \rightarrow n\ (\mathrm{H}) = \frac{m(\mathrm{H})}{M(\mathrm{H})} = \frac{10{,}41\ \mathrm{g}}{1{,}008\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}} = 10{,}33\ \mathrm{mol}$$

$$m(\mathrm{O}) = 100\ \mathrm{g} - m(\mathrm{C}) - m(\mathrm{H}) = 27{,}55\ \mathrm{g} \rightarrow n\ (\mathrm{O}) = \frac{m(\mathrm{O})}{M(\mathrm{O})} = \frac{27{,}55\ \mathrm{g}}{16{,}00\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}} = 1{,}721\ \mathrm{mol}$$

$$\text{Verhältnisformel: } n(\mathrm{C}) : n(\mathrm{H}) : n(\mathrm{O}) = \frac{5{,}165\ \mathrm{mol}}{1{,}721\ \mathrm{mol}} : \frac{10{,}33\ \mathrm{mol}}{1{,}721\ \mathrm{mol}} : \frac{1{,}721\ \mathrm{mol}}{1{,}721\ \mathrm{mol}} = 3 : 6 : 1$$

Die Verhältnisformel von Verbindung **G** lautet C_3H_6O.

Das Anion **H** hingegen wird durch Reaktion mit wässriger Eisen(III)-chlorid-Lösung nachgewiesen. Dabei bildet sich der oktaedrische, kationische Komplex **J**, der eine charakteristische blutrote Farbe besitzt.

*f) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Bildung des Komplexes **J**.*

$SCN^- + Fe^{3+} + 5\ H_2O \rightarrow [Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$, auch akzeptiert wird die Bildung von $[Fe(SCN)_2(H_2O)_4]^+$

Die Formulierung der Rx-Gleichung ausgehend von $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ wird auch akzeptiert

Ein anderer Nachweis des Anions **H** basiert auf der Reaktion mit wässriger Kupfer(II)-sulfat-Lösung. Dabei bildet sich der schwarze Niederschlag **K**.

*g) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Bildung des Niederschlags **K** aus Anion **H** und wässriger Kupfer(II)-sulfat-Lösung.*

$2\ SCN^- + Cu^{2+} \rightarrow Cu(SCN)_2 \downarrow$ oder $2\ SCN^- + CuSO_4 \rightarrow Cu(SCN)_2 \downarrow + SO_4^{2-}$

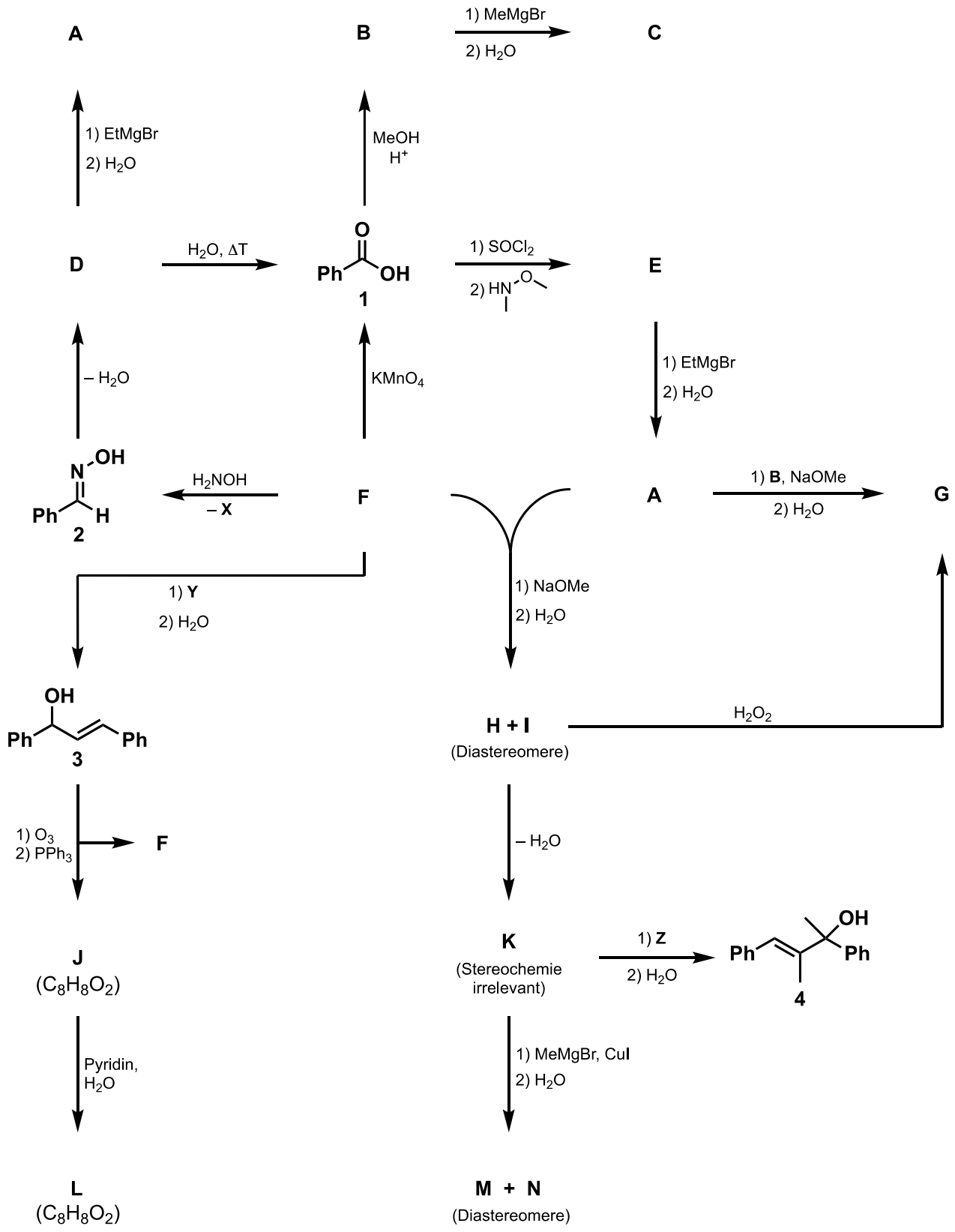
Wird Niederschlag **K** mit einer wässrigen, Sulfit-haltigen Lösung zur Reaktion gebracht, bildet sich der weiße Niederschlag **L.**

*h) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Bildung des Niederschlags **L** aus dem Niederschlag **K** und einer wässrigen, Sulfit-haltigen Lösung.*

$2\ Cu(SCN)_2 + SO_3^{2-} + 3\ H_2O \rightarrow 2\ CuSCN \downarrow + 2\ SCN^- + SO_4^{2-} + 2\ H_3O^+$

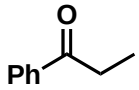
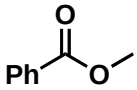
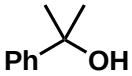
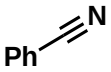
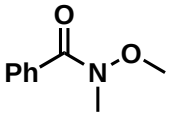
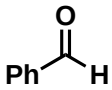
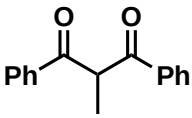
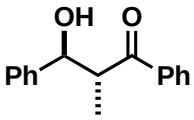
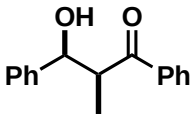
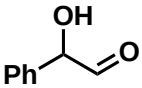
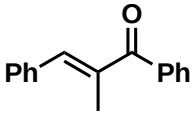
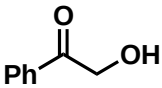
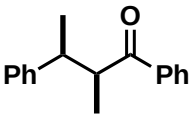
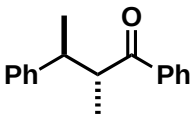
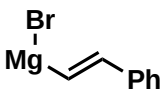
Aufgabe 3-17 Hin und her mit Carbonylverbindungen 40 Punkte

Die Reaktivität von Carbonylverbindungen ist für die organische Synthesechemie von essentieller Bedeutung. Verschiedenste solcher Reaktionen sind im folgenden Reaktionsschema gezeigt:



Hinweis: Enantiomere sind in Aufgabenteil a) nicht zu unterscheiden.

*a) Geben Sie die Strukturen der Verbindungen **A–N** sowie der Moleküle **X**, **Y** und **Z** an.*

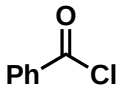
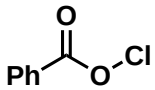
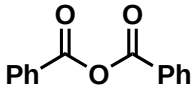
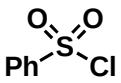
A 	B 	C 
D 	E 	F 
G 	H/I 	H/I 
J 	K 	L 
M 	N 	
X H_2O	Y 	Z —Mg—Br

b) Kreuzen Sie für jede der folgenden Fragen die korrekte(n) Antworte(n) an.

*i. Wie viele Stereoisomere von Verbindung **4** existieren?*

☐	X	☐	☐	☐
2	4	6	8	10

*ii. Welches Zwischenprodukt wird bei der Reaktion von Verbindung **1** mit $SOCl_2$ erhalten?*

☐	X	☐	☐	☐
				

*iii. Welche Signale werden im ^{1}H-NMR-Spektrum von Verbindung **3** beobachtet?*

☐	☐	X	X	☐
12,62 ppm (s, 1H)	3,47 ppm (q, 2,4 Hz, 1H)	6,58 ppm (d, 15,5 Hz, 1H)	6,50 ppm (dd, 15,5, 5,9 Hz, 1H)	1,23 ppm (t, 7,6 Hz, 2H)

iv. Welche der folgenden reaktiven Intermediate können bei der Reaktion von MeMgBr mit CuI gebildet werden?

X	☐	X	☐	☐
$[Me-Cu-Me]^-$	$[Me-Cu-Mg]^{2+}$	$[Me-Cu-I]^-$	$[Me-Cu-Me]^+$	$[Me-Cu-Br]$

*v. Welche Oxidationszahl weist das Stickstoffatom in Verbindung **2** auf?*

☐	X	☐	☐	☐
-II	-I	0	+I	+II

Aufgabe 3-18 Chemische Synthese von Nukleinsäuren 34 Punkte

Nukleinsäuren sind wichtige Biopolymere, die hauptsächlich zur Informationsspeicherung (DNA) und -übertragung (RNA) verwendet werden. Inzwischen sind sie gut durch chemische Synthese zugänglich und es ist ohne weiteres möglich, künstliche Gene im Labor darzustellen. Dabei erfolgt die Synthese an einer festen Phase. Das Prinzip dieser Synthesestrategie besteht darin, dass Monomere schrittweise auf einem unlöslichen Träger gekuppelt werden. Am Ende erfolgt die Abspaltung des fertigen Polymers vom Träger.

a) *Kreuzen Sie die richtigen Aussagen in Bezug auf die Vorteile der Festphasensynthese (FPS) im Vergleich zur klassischen Synthese in Lösung an.*

☐	1. Die FPS ist eine sehr atomökonomische Methode, da die Kupplungen mit deutlich höherer Ausbeute ablaufen als in Lösung.
X	2. Reagenzien können in großem Überschuss eingesetzt werden und können anschließend durch einfaches Waschen der festen Phase entfernt werden.
X	3. Das Produkt muss nur am Ende nach der Abspaltung von der festen Phase aufgereinigt werden. Eine Aufreinigung von Zwischenstufen entfällt.
☐	4. Die Reaktionen während der FPS verlaufen stereoselektiver als in Lösung, da als Träger chirale Materialien eingesetzt werden.
☐	5. Die FPS erlaubt die einfache Herstellung von Zielmolekülen im Tonnenmaßstab und wird bevorzugt für die Wirkstoffsynthese eingesetzt.
X	6. Die FPS lässt sich einfach automatisieren, da sie auf wenigen repetitiven Reaktionen beruht.

Damit die Festphasensynthese gelingt, müssen die Monomere geschützt werden.

a) *Nennen Sie genau zwei Eigenschaften, die eine gute Schutzgruppe erfüllen sollte.*

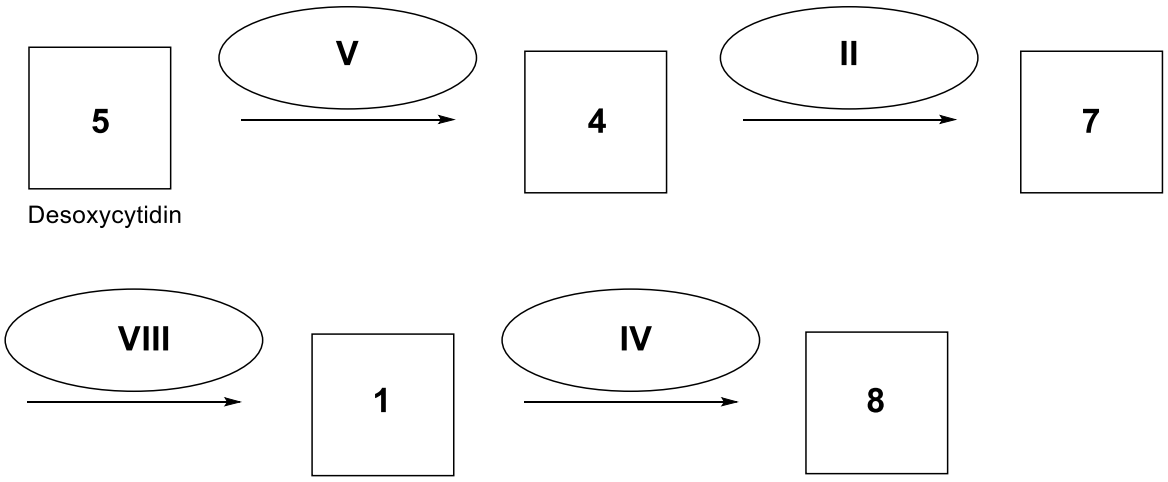
- Einführen der Schutzgruppe erfolgt selektiv bzw. einfach bzw. in hoher Ausbeute
- Abspaltung der Schutzgruppe erfolgt selektiv bzw. einfach bzw.in hoher Ausbeute
- Schutzgruppe sollte gegen möglichst viele Reaktionsbedingungen stabil sein

Hinweis: Nennung von anderen sinnvollen Eigenschaften, die hier nicht aufgeführt sind, gibt auch Punkte.

Um die Festphasensynthese von DNA zu realisieren, müssen zuerst die geschützten Monomere dargestellt werden.

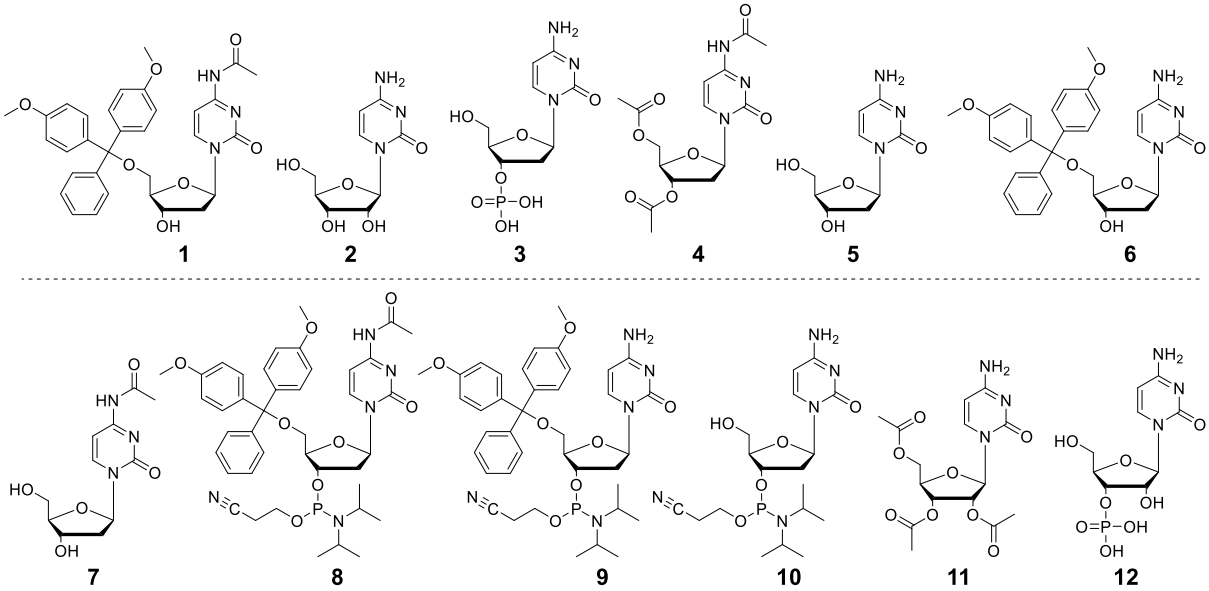
b) *Ergänzen Sie das untenstehende Syntheseschema des Monomers N^4-Acetyl-5'-O-(4,4'-dimethoxytrityl)-2'-desoxycytidin-3'-O-[O-(2-cyanoethyl)-N,N'-diisopropylphosphoramidit]. Tragen Sie hierzu nur die Nummern der vorgegebenen Strukturen (arabische Ziffern in eckige Kästchen) und Reaktionsbedingungen (römische Ziffern in elliptische Kästchen) ein.*

***Wichtig**: Es sind deutlich mehr Strukturen und Reaktionsbedingungen gegeben als notwendig. Wählen Sie die korrekten aus!*

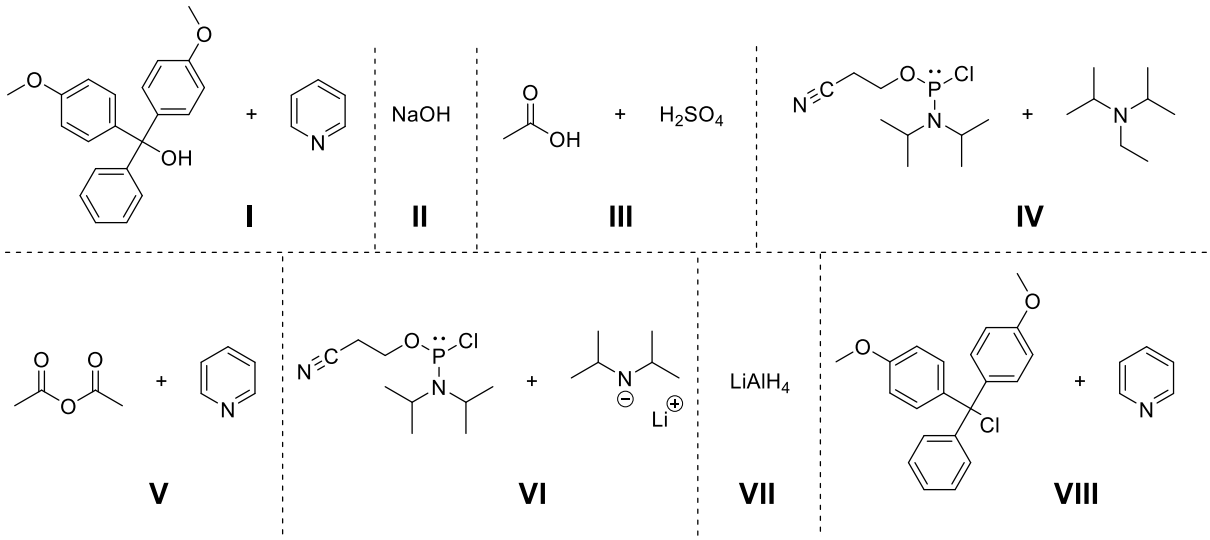


N^4-Acetyl-5′-*O*-(4,4′-dimethoxytrityl)-2′-desoxycytidin
-3′-*O*-[*O*-(2-cyanoethyl)-*N*,*N*′-diisopropylphosphoramidit]

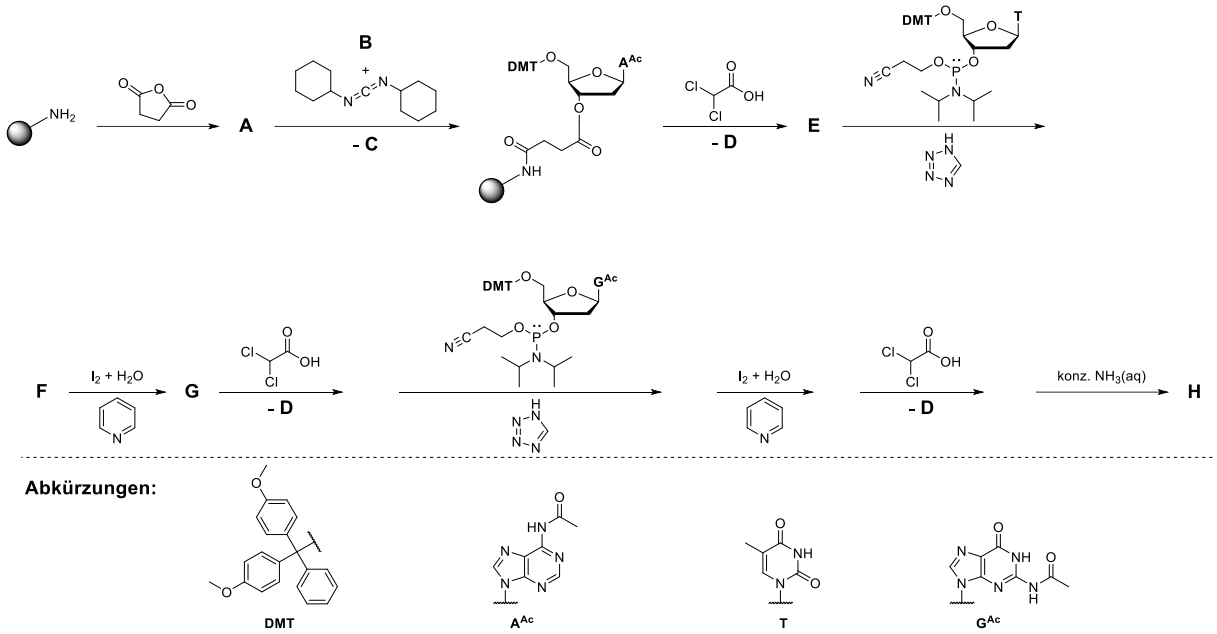
Strukturen (Eckige Kästchen):



Reagenzien / Reaktionsbedingungen (Ovale Kästchen):



Sind die Bausteine für alle benötigten Nukleotide fertig, kann es auch schon mit der Festphasensynthese losgehen. Im Folgenden ist die Synthese des Tridesoxyribonukleotids **G** (5'-GTA-3') dargestellt:



c) *Zeichnen Sie die Strukturformeln von **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G** und **H**. Beachten Sie folgende Hinweise:*

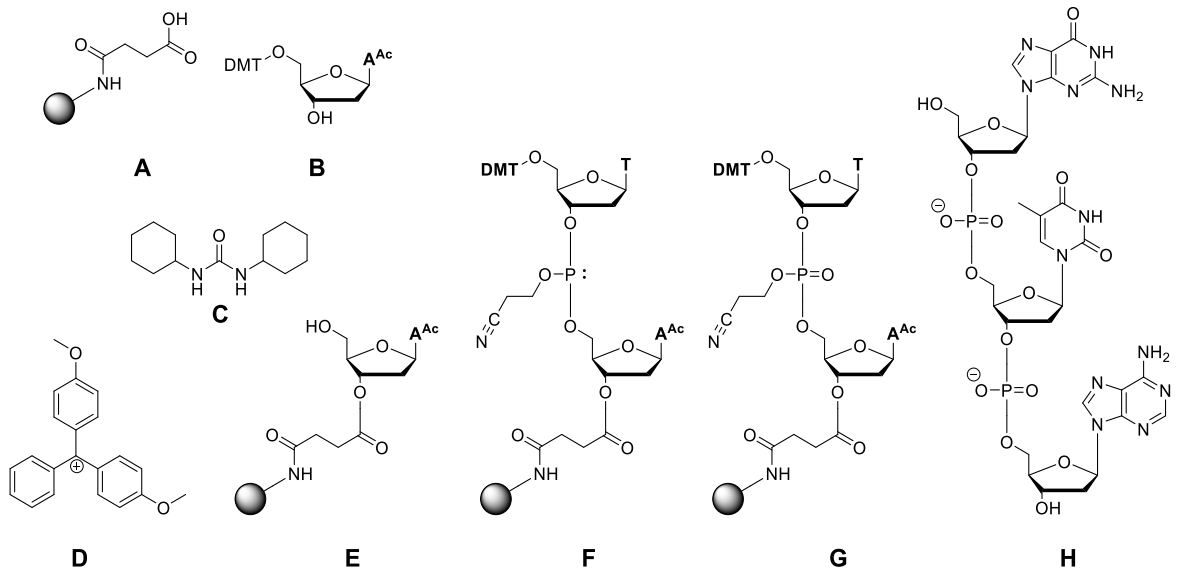
- Durch Behandlung mit Dichloressigsäure wird die DMT-Schutzgruppe entfernt. Die Kupplung erfolgt durch Zugabe des Phosphoramidits, welches durch die schwache Säure Tetrazol aktiviert wird. Die Oxidation des Phosphits erfolgt durch Iod.

*- Bei **D** handelt es sich um ein Kation.*

- Kürzen Sie Schutzgruppen sowie Nukleobasen wie gezeigt ab. Geben Sie dabei geschützte Nukleobasen mit hochgestelltem Ac (z.B. A^{Ac}) an.

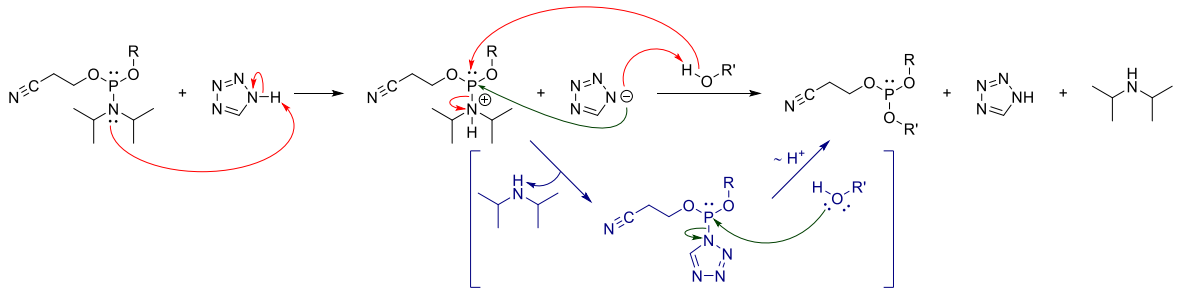
*- Zeichnen Sie die vollständigen Strukturen von **D** und **H**, ohne Abkürzungen zu verwenden.*

*Hinweis: Bei **G** ist es egal, ob die Phosphate protoniert sind oder nicht.*



*d) Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus des Kupplungsschritts (von **E** nach **F**) und erklären Sie basierend darauf den Einsatz von Tetrazol als schwache Säure. Kürzen Sie nicht an der Reaktion beteiligte Gruppen ab.*

Es handelt sich um eine nukleophile Substitution. Diisopropylamid ist eine sehr schlechte Abgangsgruppe (zusätzlicher Hinweis: Diisopropylamid ist eine sehr starke Base, $pK_S \approx 40$!). Protonierung ist daher notwendig, Diisopropylamin ist eine deutlich bessere Abgangsgruppe (zusätzlicher Hinweis: $pK_S \approx 11$)



(eigentlicher Mechanismus, aber Zwischenstufe nicht verlangt)

*e) Geben Sie die Reaktionstypen der Reaktionen an, die im letzten Syntheseschritt (Bildung von **G** durch Entschützung mit NH_3(aq)) erfolgen.*

Spaltung der Acetylgruppen und des Linkers:

Hydrolyse (Aminolyse oder Verseifung oder nukleophile Substitution an der Carbonylgruppe sind auch richtige Antworten.)

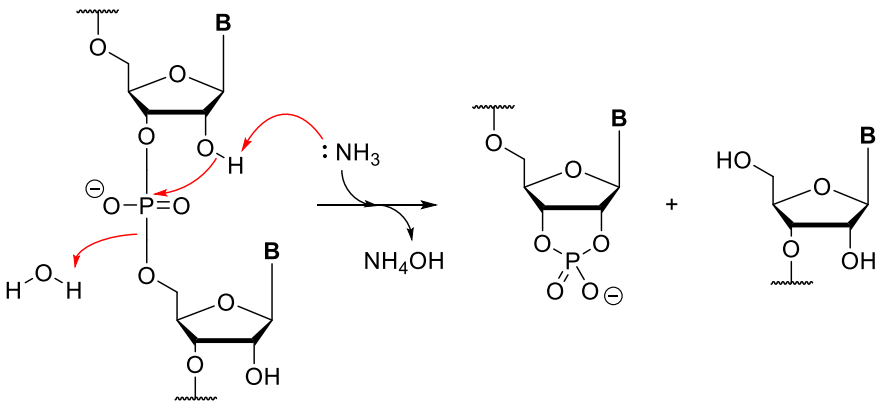
Spaltung der Cyanoethylgruppe:

Eliminierung (E1cB)

Im Fall von RNA werden Bausteine eingesetzt, die an der 2'-OH-Gruppe mit Silylgruppen geschützt sind. Diese sind stabil gegenüber Basen und werden erst nach der basischen Entschützung durch Fluoride bei neutralem pH entfernt.

f) Erklären Sie mithilfe eines Mechanismus, welche unerwünschte Nebenreaktion im basischen Entschützungsschritt auftritt, wenn die 2'-OH-Gruppe mit einer basenlabilen Schutzgruppe geschützt wird.

Die RNA würde bei entschützter 2'-OH Gruppe im alkalischen sofort zersetzt werden:



Hinweis: Alternativer Mechanismus mit einer fünfbindigen Zwischenstufe ist auch richtig. Das cyclische Phosphat kann auch noch weiter hydrolysieren. Für diese Aufgabe spielt es aber keine Rolle.

Internationale ChemieOlympiade

Auswahlverfahren 4. Runde 2021

Vorname: _____

Nachname: _____

Geburtsdatum: _____

Bundesland: _____

Beginnen Sie erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

Zeit	300 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 auf dem **Antwortbogen**, nichts anderes wird korrigiert!
Schmierpapier	Benutzen Sie die freien Rückseiten. Das dort Geschriebene wird allerdings nicht bewertet.

Viel Erfolg!

Aufgabe 4-01 ABC der Wasserstoffverbindungen 34 Punkte

Azan (NH_3), (Mono-)Boran (BH_3) und "Carban" (CH_4) sind die ersten Vertreter der homologen Reihen von Wasserstoffverbindungen der Nichtmetallelemente der Gruppen 15, 13 und 14.

a) ***Geben*** *Sie die geometrischen Strukturen der drei Moleküle* ***an*** *und* ***erklären*** *Sie diese anhand von Lewisstrukturformeln.*

Amminboran (Borazan, BH_6N) ist ein farbloser Feststoff der Dichte 780 kg m^{-3}, der von besonderem Interesse für die Speicherung von Wasserstoff ist: Durch thermische Zersetzung kann 1 mol Amminboran bis zu 3 mol Wasserstoff freisetzen, der dann zum Beispiel einer Brennstoffzelle zugeführt werden kann.

b) ***Nennen*** *Sie eine organische Verbindung, die isoelektronisch zum Amminboran ist und* ***begründen*** *Sie, weshalb diese bei Standardbedingungen in einem anderen Aggregatzustand auftritt.*

c) ***Berechnen*** *Sie die Masse an Wasserstoff in 1 L Amminboran und* ***vergleichen*** *Sie mit gasförmigem Wasserstoff bei Normaldruck (101,3 kPa) und 20 °C.*

Als Zwischenprodukt entsteht bei der thermischen Zersetzung Borazin, das die Verhältnisformel BH_2N hat und isoelektronisch zum Benzol ist. Im Vergleich zum Benzol ist Borazin reaktiver sowohl gegenüber Elektrophilen als auch gegenüber Nukleophilen.

d) ***Begründen*** *Sie, an welchen Stellen Borazin bevorzugt nukleophil oder elektrophil angegriffen wird.* ***Zeichnen*** *und* ***bewerten*** *Sie dazu geeignete mesomere Grenzstrukturen möglicher Addukte.*

Praktisch einfacher umzusetzen ist die hydrolytische Wasserstofffreisetzung aus Amminboran, die beispielsweise durch Rhodiumnanopartikel katalysiert wird. Bei einer experimentellen Untersuchung der Reaktion wurde die aus 1,37 g Amminboran freigesetzte Wasserstoffmenge zu bestimmten Zeiten bei Normaldruck (101,3 kPa) und 20 °C gemessen, dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

***t* / min**	***V* / L**
0	0,00
2	0,49
4	0,88
6	1,27
8	1,60
10	1,82
15	2,33
20	2,62
25	2,83
30	2,97

Als weiteres Produkt wird bei der Hydrolyse unter anderem eine anionische Spezies mit einem Sauerstoffanteil von 75 % gebildet.

e) ***Stellen*** *Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Hydrolyse* ***auf****.*

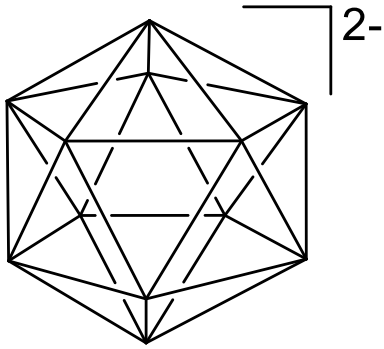
f) ***Bestimmen*** *Sie durch graphische Auftragung die Geschwindigkeitskonstante der katalysierten Reaktion (in* min^{-1}*), indem Sie zunächst das Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen 1. Ordnung linearisieren.*

Rhodium ist ein Übergangsmetall aus der 9. Gruppe im Periodensystem. Es kristallisiert in einer kubisch-flächenzentrierten Kugelpackung und hat eine Dichte von $1{,}238 \cdot 10^4$ kg m^{-3}.

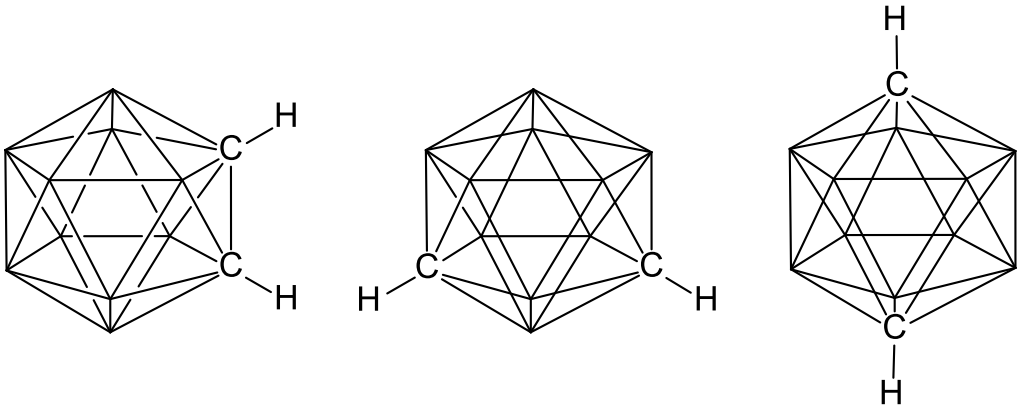
g) ***Berechnen*** *Sie die Gitterkonstante des Kristallgitters von Rhodium sowie den maximalen Atomradius.*

h) ***Berechnen*** *Sie die ungefähre Anzahl an Rhodiumatomen in einem perfekt kugelförmigen Nanopartikel mit 12 nm Durchmesser. Nehmen Sie dazu an, dass die Anordnung der Atome im Nanopartikel mit der Kristallstruktur übereinstimmt.*

Die höheren Homologen der Borane bilden faszinierende Strukturen aus. Ein häufiges Strukturmotiv ist dabei der Ikosaeder, der im Anion $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ vollständig realisiert ist. Die nebenstehende Strichformel veranschaulicht diese Struktur: Jede Ecke des Ikosaeders repräsentiert eine B—H-Einheit, die negativen Ladungen sind über alle Boratome delokalisiert.



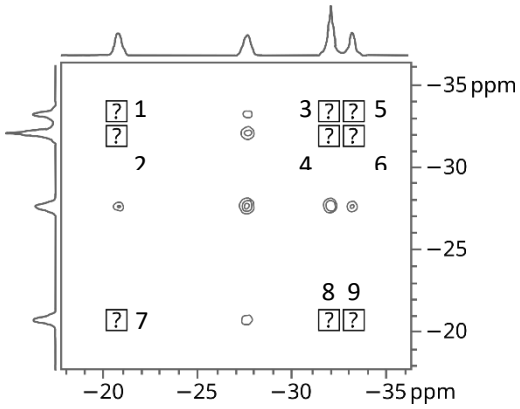
Daneben existieren Borane mit Heteroatomen, wie zum Beispiel die isomeren *ortho*-, *meta*- und *para*-Carborane der Summenformel $C_2B_{10}H_{12}$, in denen ein Kohlenstoffatom je ein Boratom sowie ein Elektron ersetzt. Die nicht an Boratome gebundenen Wasserstoffatome sind in den folgenden Strukturformeln explizit dargestellt, eine Ecke repräsentiert weiterhin eine B—H-Einheit.



^{11}B ist ein NMR-aktiver Kern, der zur Untersuchung solcher Borane genutzt werden kann.

i) ***Geben*** *Sie* ***an****, wie viele Signale von nicht-äquivalenten Boratomen Sie in den vollständig entkoppelten* ^{11}B*-NMR-Spektren der drei Carborane erwarten.*

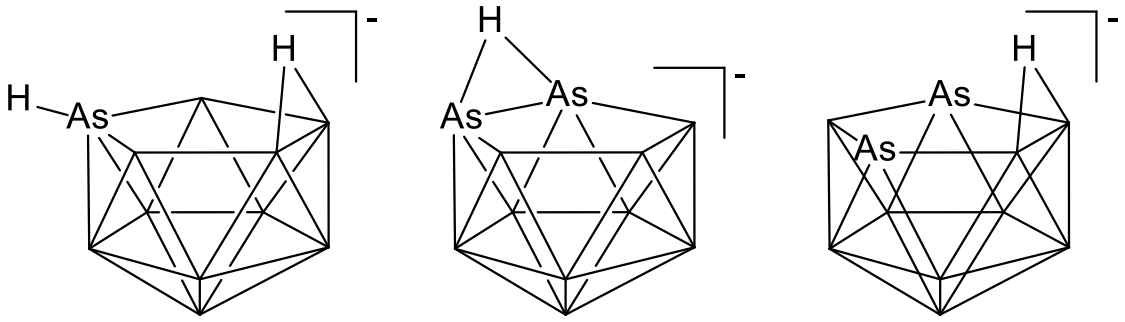
Zur genaueren Untersuchung der Heteroborane eignen sich Methoden der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie. Eine verbreitete Methode ist die homonukleare verschiebungskorrelierte NMR-Spektroskopie, auch *COSY (Correlation Spectroscopy)* genannt. Bei dieser Methode sind an der *x*- und *y*-Achse des 2D-Spektrums die eindimensionalen Spektren eines Kerns aufgetragen, hier also das ^{11}B-NMR-Spektrum. Auf der Fläche des Spektrums sind *Korrelationspeaks* durch Isolinien eingetragen, die immer dann entstehen, wenn die beiden zugehörigen Kerne unmittelbar benachbart sind. Weiterhin korreliert in einem homonuklearen Korrelationsspektrum jeder Kern mit sich selbst.



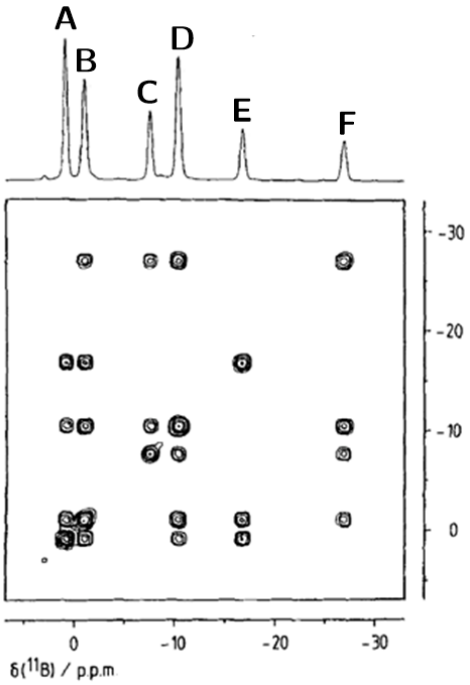
Die nebenstehende Abbildung zeigt einige Korrelationspeaks im 2D-Spektrum eines der drei Carborane.

j) ***Geben*** *Sie* ***an****, von welchem Carboran dieses Spektrum aufgenommen wurde,* ***begründen*** *Sie Ihre Entscheidung und* ***geben*** *Sie* ***an****, an welchen der nummerierten Stellen Sie weitere Korrelationspeaks erwarten.*

Neben Kohlenstoff können weitere Atome, beispielsweise aus der 15. Gruppe, in Heteroboranen auftreten. Die Strukturen der Heteroborane leiten sich von Deltaedern wie dem Ikosaeder ab, dabei können bestimmte Ecken aber auch unbesetzt bleiben.



k) ***Ordnen*** *Sie dem folgenden 2D-NMR-Spektrum dasjenige der drei Arsen-Heteroborane* ***zu****, von dem dieses Spektrum aufgenommen wurde und* ***erläutern*** *Sie Ihren Lösungsweg.*



Aufgabe 4-02 Nicht gleich sauer werden! 40 Punkte

Kohlenstoffdioxid ist bekanntermaßen ein farbloses, geruchloses Gas, doch erfreut es uns zum Beispiel in gelöster Form als Kohlensäure in Getränken. Auch bildet es zusammen mit Phosphorsäure und Proteinen ein Puffersystem für das Blut in unserem Körper. Ein Puffersystem ist ein System bestehend aus einer schwachen Säure und der korrespondierenden Base. Mit Hilfe der sogenannten Pufferkapazität ist es möglich, die Güte eines Puffers zu quantifizieren. Die Pufferkapazität beschreibt, wie viele H^+- oder OH^--Ionen hinzugefügt werden können, bis sich der pH-Wert um eine Einheit erhöht oder absenkt.

a) ***Kreuzen*** *Sie* ***an****, ob folgende Aussagen über Puffersysteme wahr oder falsch sind.*

	wahr	falsch
Das Kohlensäure-Bicarbonat-System ist das wichtigste Puffersystem im Blut.	☐	☐
Ein Gemisch aus starker Säure und starker Base kann ebenfalls als Puffersystem verwendet werden.	☐	☐
Die Pufferkapazität ist unabhängig von der Konzentration der Säure im Puffersystem.	☐	☐
Ammoniumacetat (c = 1 mol/L) hat eine bessere Pufferwirkung als Essigsäure/Natriumacetat (jeweils c = 0,5 mol/L).	☐	☐
Wird mehr konjugierte Base als Säure eingesetzt, ist der pH-Wert des Puffersystems kleiner als der pKs-Wert der Säure.	☐	☐

Beim Lösen von Kohlenstoffdioxid in Wasser läuft eine ganze Reihe von Reaktionen ab. Diese Reaktionen sind nachfolgend aufgelistet. Die zugehörigen Gleichgewichtskonstanten sind, bis auf eine, ebenfalls angegeben.

(I): $CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(l)}$ $\quad K_H = 3{,}40 \cdot 10^{-2}\ \frac{\text{mol}}{\text{L·atm}}$

(II): $CO_{2(l)} + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$ $\quad K_{hyd} = 2{,}00 \cdot 10^{-3}$

(III): $H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ $\quad pK_{s,1}$

(IV): $CO_{2(l)} + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ $\quad pK_s = 6{,}35$

(V): $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$ $\quad pK_{s,2} = 10{,}33$

Der CO_2-Anteil in der Atmosphäre liegt bei ca. 400 ppm. Der Atmosphärendruck (1 atm) liegt bei 1,01325 bar.

b) ***Berechnen*** *Sie die Konzentration von H_2CO_3 in Wasser, welches im Gleichgewicht mit der Atmosphäre steht. Hinweis: Nehmen Sie eine Dichte von 1,00 g/cm³ für Wasser an, unabhängig von der Menge gelösten Kohlenstoffdioxids.*

Die Gleichgewichtskonzentration von H_2CO_3 ist sehr gering, sodass sich dieser Wert sehr schlecht experimentell messen lässt. Experimentell wird daher die Gleichgewichtskonstante der vierten Reaktionsgleichung (IV) bestimmt und daraus der Wert für die eigentliche erste Säurekonstante $pK_{s,1}$ von Kohlensäure rechnerisch ermittelt.

c) ***Berechnen*** *Sie aus den gegebenen Informationen die erste Säurekonstante von Kohlensäure sowie den zugehörigen $pK_{s,1}$-Wert.* ***Geben*** *Sie* ***an****, ob es sich um eine starke, mittelstarke oder schwache Säure handelt.*

Obwohl Blut ein sehr gutes Puffersystem enthält, kann auch hier die Pufferwirkung bei einer zu extremen Änderung der Zusammensetzung des Blutes nicht mehr ausreichend sein. Eine zu starke Abweichung des pH-Wertes des Blutes wird von Medizinern als Azidose (pH-Wert zu niedrig) oder Alkalose (pH-Wert zu hoch) bezeichnet. Die Ursachen für eine Azidose bzw. Alkalose können vielfältig sein.

d) ***Kreuzen*** *Sie für die folgenden Ursachen* ***an****, ob eine Azidose oder Alkalose zu erwarten ist.*

	Azidose	Alkalose
Hyperventilation (erhöhte Atmungsaktivität in der Lunge)	☐	☐
Erbrechen	☐	☐
Asthma (gesenkte Atmungsaktivität in der Lunge)	☐	☐
Diabetes (vermehrter Abbau von Fetten aufgrund Insulinmangels; Aceton, Acetessigsäure und ß-Hydroxybuttersäure als Abbauprodukte)	☐	☐

Im Folgenden soll abgeschätzt werden, wie gut die Pufferwirkung von Blut wirklich ist. Für stark verdünnte Lösungen und sehr schwachen Säuren gilt die Henderson-Hasselbalch-Gleichung nur noch näherungsweise, da sie die Autoprotolyse des Wassers nicht berücksichtigt. Der entstehende Fehler ist im Blut deutlich größer als die pH-Schwankungen, an denen wir interessiert sind.

Um eine bessere Beschreibung des Blutpuffers zu entwickeln, wird das Blut als Modellsystem bestehend aus einer einprotonigen Säure HA mit der Säurekonstante K_1 betrachtet. In der Lösung liegen als Spezies HA, A^-, OH^- und H^+ vor. Daneben können noch andere Anionen oder Kationen präsent sein, die kollektiv als Y^- und X^+ zusammengefasst werden. Die zugehörigen Konzentrationen der Spezies seien $c(HA)$, $c(A^-)$, $c(OH^-)$ und $c(H^+)$ sowie $c(Y^-)$ und $c(X^+)$. Die Gesamtkonzentration an Säure sei definiert als $c(A) = c(HA) + c(A^-)$.

e) ***Prüfen*** *Sie durch* ***Berechnung*** *der Konzentrationsanteile von $CO_{2(l)}$, HCO_3^- und CO_3^{2-} an der Gesamtkohlensäurespezieskonzentration, ob die zweite Protolysestufe von Kohlensäure näherungsweise vernachlässigt werden kann und die Annahme des obigen Modellsystems für den Blutpuffer gerechtfertigt ist. Gehen Sie dabei von einem Blut-pH-Wert von 7,40 aus. Gehen Sie dabei für die erste Protolysestufe von dem in Gleichung (IV) gegebenem pK_s-Wert von 6,35 aus. Vernachlässigen Sie in ihren Rechnungen die Spezies H_2CO_3 komplett.*

f) Liefert das Modellsystem für den Blutpuffer, bei dem nur die erste Protolysestufe der Kohlensäure berücksichtigt wird, eher im Falle einer Azidose oder einer Alkalose genauere Werte? ***Begründen*** *Sie kurz.*

In den folgenden Aufgabenteilen soll das bei e) beschriebene Modellsystem für den Blutpuffer etwas genauer betrachtet werden.

Hinweis: Volumenänderungen bei der Zugabe von Reagenzien sollen bei allen Berechnungen vernachlässigt werden.

g) ***Geben*** *Sie eine Gleichung für die Ladungsneutralität der Lösung* ***an****, sowie die relevanten Massenwirkungsgesetze für Säure und Wasser im Modellsystem.*

Die Gleichungen in der Lösung von g) können durch elegantes Umstellen und Eliminieren auf eine Gleichung gebracht werden, die $c(\mathrm{H^+})$ in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration an Säure $c(\mathrm{A})$ und Konstanten ausdrückt. Diese Gleichung (1) ist analytisch nach $c(\mathrm{H^+})$ auflösbar, jedoch werden die Ausdrücke dafür kompliziert, sodass hier nur eine implizite Angabe erfolgt.

$$c(\mathrm{H^+})^3 + c(\mathrm{H^+})^2\big(c_0 K_1 + c(\mathrm{X^+}) - c(\mathrm{Y^-})\big) - c(\mathrm{H^+}) \cdot \big(K_\mathrm{w} c_0{}^2 + K_1 c_0 \big(c(\mathrm{A}) - c(\mathrm{X^+}) + c(\mathrm{Y^-})\big) - K_1 K_\mathrm{w} c_0{}^3 = 0 \qquad (1)$$

Im Folgenden wird nun betrachtet, wie das Puffersystem auf eine "Störung", also die Zugabe einer starken Säure.

An dieser Stelle spielen auch die im Blut vorhandenen Kat- und Anionen eine sehr wichtige Rolle. Im Blut gibt es vier in relevanten Konzentrationen vorkommende Kationen, deren Konzentrationen in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet sind.

Kation	c in mmol/L	Kation	c in mmol/L
Na^+	138,8	Ca^{2+}	4,1
K^+	4,1	Mg^{2+}	0,7

h) ***Berechnen*** *Sie ausgehend von den gegebenen Kationenkonzentrationen die Konzentration* $c(X^+)$ *im zugehörigen Modellsystem.*

Eine Azidose kann nun gut simuliert werden durch formale Zugabe einer starken Säure HY der Konzentration c_y. Es kommt zu einer Änderung des pH-Wertes und einer Erhöhung der Anionenkonzentration. Die Kationenkonzentration $c(X^+)$ ändert sich bei der Zugabe der starken Stäure nicht, sodass über Gleichung (1) die Anionenkonzentration in Abhängigkeit des pH-Wertes gemessen werden kann.

Als Säurekonstante nehmen wir den experimentell beobachteten Wert von Kohlensäure (6,35) an, als normalen pH-Wert des Blutes 7,40. Die Gesamtkonzentration an Kohlensäurespezies sei 25 mmol/L.

i) ***Berechnen*** *Sie, welche Konzentration* c_y *einer starken Säure maximal aufgenommen werden kann, bevor sich der pH-Wert um 0,03 ändert.*

Aufgabe 4-03 Saurer Regen auf der Venus 29 Punkte

In der Venusatmosphäre herrschen extreme Bedingungen, da sie zum einen sehr dicht ist und zum anderen zum größten Teil (96,5 %) aus Kohlenstoffdioxid besteht, das infolge eines galoppierenden Treibhauseffektes extreme Temperaturen hervorruft. An der Planetenoberfläche werden im Mittel Temperaturen von 465 °C und Drücke von 90,0 bar gemessen. Außerdem ist in der Venusatmosphäre aufgrund von vulkanischer Aktivität eine relativ große Menge an Schwefelverbindungen – unter anderem Schwefelsäure – enthalten.

Schwefelsäure hat bei Standarddruck ($p^{\ominus} = 1\,\text{bar}$) eine Verdampfungsenthalpie von $\Delta_\text{v}H^{\ominus} = 50{,}0\,\text{kJ mol}^{-1}$ und siedet bei 337 °C.

a) ***Berechnen*** *Sie die Verdampfungsentropie am Siedepunkt bei Standarddruck.*

Zur thermodynamischen Beschreibung des Phasenübergangs zwischen Flüssigkeit und Gas kann genutzt werden, dass die chemischen Potentiale μ_i in den beiden Phasen gleich sind, wenn die Phasen im chemischen Gleichgewicht stehen:

$$\mu_\text{Flüssigkeit} = \mu_\text{Gas}$$

Die Änderung des chemischen Potentials mit der Temperatur T und dem Druck p kann dabei mit der Gibbs-Duhem-Beziehung unter Verwendung der molaren Entropie S_m und des molaren Volumens V_m der jeweiligen Phase beschrieben werden:

$$\text{d}\mu_i = -S_{\text{m},i}\text{d}T + V_{\text{m},i}\text{d}p$$

Die Gibbs-Duhem-Beziehung kann verwendet werden, um die Druckabhängigkeit des Siedepunktes zu berechnen, da entlang der Dampfdruckkurve (Phasengrenzline flüssig – gasförmig im Phasendiagramm) die Veränderung der chemischen Potentiale der beiden Phasen gleich ist:

$$\text{d}\mu_\text{Flüssigkeit} = \text{d}\mu_\text{Gas}$$

b) ***Leiten*** *Sie einen Ausdruck für die Druckabhängigkeit der Siedetemperatur* ***her****. Nehmen Sie dabei an, dass das Volumen der Flüssigkeit gegenüber dem Gasvolumen vernachlässigbar klein ist und sich das Gas ideal verhält. Für die Volumenänderung bei der Verdampfung gilt also:*

$$\Delta_\text{v}V = V_\text{m,Gas} - V_\text{m,Flüssigkeit} \approx V_\text{m,Gas} = \frac{RT}{p}$$

Nehmen Sie weiterhin an, dass die Verdampfungsenthalpie im betrachteten Temperaturbereich temperaturunabhängig ist.

Falls Sie Teilaufgabe *b)* nicht gelöst haben, verwenden Sie in der nächsten Teilaufgabe die folgende Formel für die Druckabhängigkeit der Verdampfungsentropie idealer Gase.

$$\Delta_v S_1 = \Delta_v S_0 - R \cdot \ln\left(\frac{p_1}{p_0}\right)$$

c) ***Berechnen*** *Sie die Siedetemperatur (in °C) von Schwefelsäure bei dem Druck an der Venusoberfläche unter der Annahme, dass die Druckabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie vernachlässigbar ist und dass Schwefelsäure in der Gasphase näherungsweise als ideales Gas modelliert werden kann.*

d) ***Beurteilen*** *Sie, ob die Schwefelsäure an der Venusoberfläche als Flüssigkeit oder als Gas vorliegt.*

In der oberen Venusatmosphäre wird SO_2 durch die Sonneneinstrahlung photochemisch gespalten und reagiert mit Wasser zu Schwefelsäure-Monohydrat (genau genommen Oxonium-Hydrogensulfat) und Schwefel-Aerosol (elementarem Schwefel). Aufgrund der tiefen Temperatur in der oberen Atmosphäre kondensiert das entstandene Schwefelsäure-Monohydrat zu Tröpfchen, die dann auf die Oberfläche abregnen.

e) ***Stellen*** *Sie eine Reaktionsgleichung für die Bildung von Schwefelsäure in der Venusatmosphäre* ***auf****.*

f) ***Berechnen*** *Sie die Konzentration der Schwefelsäure (in Massenprozent) in den Regentropfen.*

Bei der Reaktion von Schwefeltrioxid mit Schwefelsäure entsteht in einer Gleichgewichtsreaktion die sogenannte „rauchende Schwefelsäure".

$$SO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2S_2O_7$$

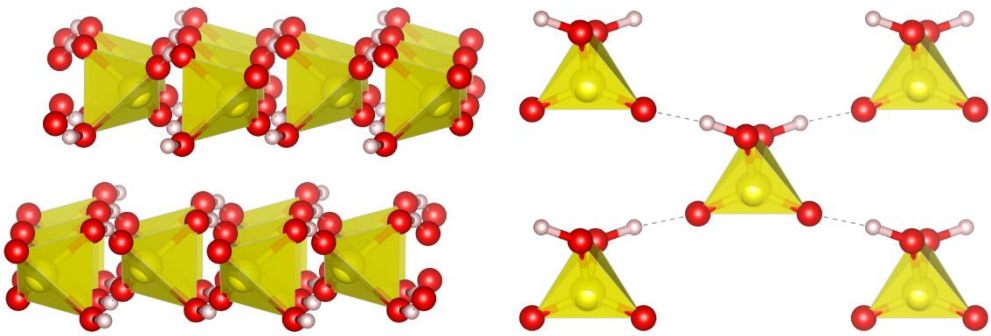
g) ***Berechnen*** *Sie die Masse rauchender Schwefelsäure, die mit 1 g Schwefelsäure-Monohydrat gemischt werden muss, um Schwefelsäure mit einer Massenkonzentration von 98 % zu erhalten.*

Auf der Oberfläche angekommen zersetzt sich die Schwefelsäure aufgrund der hohen Temperatur langsam wieder und es entstehen SO_2, H_2O und O_2, die wieder in die Atmosphäre aufsteigen, sodass ein Kreislauf entsteht.

h) ***Stellen*** *Sie eine Reaktionsgleichung für den Zerfall von Schwefelsäure* ***auf****.*

i) ***Berechnen*** *Sie die Volumina der Reaktionsprodukte, die beim Zerfall eines Regentropfens (1 g) mit einer Massenkonzentration von 98 % bei Oberflächenbedingungen entstehen. Nehmen Sie an, dass der Zerfall der Schwefelsäure vollständig und irreversibel verläuft und dass sich alle Gase ideal verhalten.*

Durch einen Meteoriteneinschlag werden einige Schwefelsäuretröpfchen in den Weltraum geschleudert, wo sie sofort zu fester Schwefelsäure erstarren. In der Kristallstruktur von Schwefelsäure ordnen sich die Schwefelatome in hexagonalen Schichten an und innerhalb einer Schicht sind die Schwefelsäuremoleküle mit je vier benachbarten Molekülen über Wasserstoffbrücken verbunden. Nehmen Sie an, dass die Wasserstoffatome im Kristall aufgrund der schnellen Abkühlung nicht perfekt geordnet sind.



j) ***Berechnen*** *Sie die molare Entropie am absoluten Nullpunkt im Schwefelsäurekristall unter der Annahme, dass für jedes der beiden Wasserstoffatome eines Schwefelsäuremoleküls zwei stabile, gleich wahrscheinliche Atompositionen möglich sind.*

Betrachten Sie nun die Anordnung von Wasserstoffatomen um einen zentralen SO_4-Tetraeder.

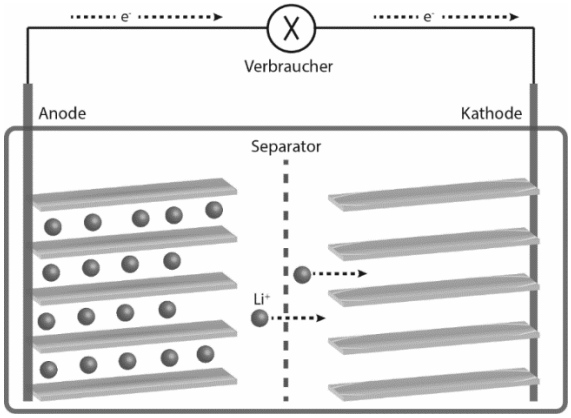
k) ***Geben*** *Sie* ***an****, wie viele Möglichkeiten es insgesamt für die Anordnung von Wasserstoffatomen an den vier Eckpositionen gibt. Listen Sie dabei alle verschiedenen möglichen chemischen Spezies auf (z.B.* HSO_4^-*) und geben Sie jeweils an, wie viele Möglichkeiten für eine Spezies existieren.*

Aufgabe 4-04 Die Chemie in der Tasche: Li-Ionen-Akkus 23 Punkte

Für den mobilen Energiemarkt sind Li-Ionen-Akkumulatoren nicht mehr wegzudenken. Lithium eignet sich besonders aufgrund seiner geringen Masse und des äußerst negativen Elektrodenpotentials für portable Energiespeicherung. In der folgenden Abbildung wird schematisch die Entladung eines Li-Ionen Akkus dargestellt. Zwei unterschiedliche, oft schichtartig aufgebaute Materialien bilden die Anode und Kathode des Systems. Sie müssen in der Lage sein, mit unterschiedlicher thermodynamischer Triebkraft Li-Ionen einzubauen (= zu interkalieren). Die Trennung der zwei Redoxprozesse liefert bewegte Elektronen in einem externen Stromkreis. Ist dieser Prozess reversibel, wird das System Akkumulator genannt. Im untenstehenden Beispiel liefert die Li-Ionen-Batterie eine Spannung von

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Kathode}} - E^\circ_{\text{Anode}} = 1{,}11\ \text{V} - (-3{,}04\ \text{V}) = 4{,}15\ \text{V}$$

bei Standardbedingungen.



a) *In der Praxis werden zumeist Graphit und $LiCoO_2$ als Anode bzw. Kathode verwendet. Die maximale Lithium-Interkalation in Graphit beträgt 1:6 n(Li):n(C).* ***Formulieren*** *Sie die jeweiligen Halbzellengleichungen als Reduktionsgleichung.*

b) ***Skizzieren*** *Sie die Umgebung eines Li-Ions in LiC_6 und* ***geben*** *Sie die Koordinationszahl* ***an****.* ***Nennen*** *Sie die zwei vorrangingen strukturellen Veränderungen im Vergleich zu hexagonalem Graphit.*

Ein Li-Ionen Akku mit einer Kapazität von 2600 mAh soll für ein Handy konstruiert werden.

c) ***Berechnen*** *Sie die benötigte Masse an Graphit für den Bau des Akkus.*

Effiziente Lade- und Entlade-Charakteristiken basieren vor allem auf guter Li-Ionen Leitfähigkeit im Elektrolyten. Abhängig vom Lösemittel kann das gelöste Li-Salz (z.B. $LiPF_6$) durch Ionenpaarbildung deaktiviert werden:

$$\mathrm{Li}^+_{(\mathrm{solv})} + \mathrm{PF}^-_{6\,(\mathrm{solv})} \rightleftharpoons \mathrm{LiPF}_{6\,(\mathrm{Ionenpaar})} \qquad \Delta G_{IP} = 1{,}92\ \mathrm{kJ/mol}$$

d) ***Berechnen*** *Sie das Elektrodenpotential der Anode unter Berücksichtigung der Ionenpaarbildung bei 20 °C. Die Anfangskonzentration des verwendeten Elektrolytsalzes beträgt* $c_0(\mathrm{LiPF_6}) = 8\,\mathrm{mol/L}$.

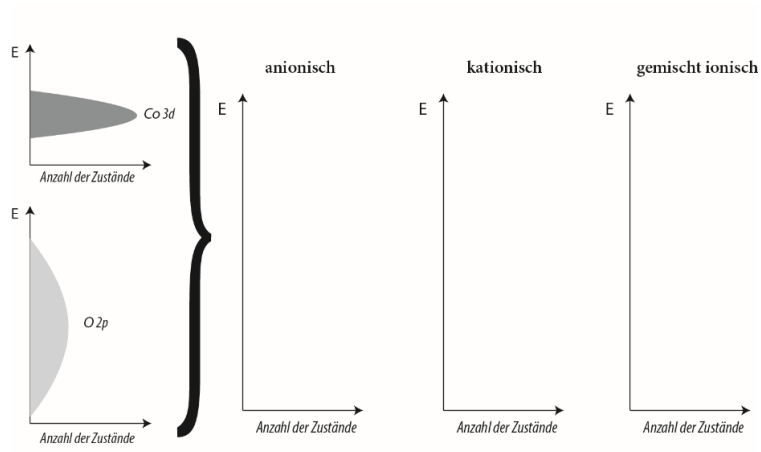
e) ***Berechnen*** *Sie die Gesamtspannung der Batterie.*

Ionische Flüssigkeiten (A^+B^-) werden aktuell als Elektrolytsolvens untersucht. Sie bieten den Vorteil, dass sie im Gegensatz zu herkömmlichen Lösemitteln nicht brennbar sind. Allerdings kann das Anion B^- ebenfalls Ionenpaare mit Li-Ionen bilden ($K_{IP,B} = 2$). In einem Experiment wurden die folgenden Gleichgewichtskonzentrationen ermittelt: Li-Ionen in Ionenpaaren = $0{,}94\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$, $c(PF_6^-) = 0{,}8\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$ und $c(B^-) = 0{,}65\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$.

f) ***Bestimmen*** *Sie die Konzentration der freien Li-Ionen im Elektrolyten mit ionischen Flüssigkeiten. Falls Sie Aufgabenteil d nicht gelöst haben, nehmen sie $K_{IP} = 0{,}7$ für die Gleichgewichtskonstante der Ionenpaarbildung von $LiPF_6$ an.*

Eine Forschungsgruppe möchte sich etwas näher mit der Redoxchemie von $LiCoO_2$ auseinandersetzen. Bis heute ist nicht geklärt, ob die Deinterkalation von Li durch kationische (Co^{3+}/Co^{4+}) oder anionische (O^{2-}/O_2^{2-}) Redoxvorgänge begleitet wird. Die Gesamtheit der höchstliegenden, besetzten Orbitale (HOMOs) in $LiCoO_2$ kann durch sogenannte Bänder (Co 3d, O 2p) dargestellt werden.

g) *Vervollständigen Sie die Diagramme mit den angegebenen Bändern von Cobalt und Sauerstoff.* ***Zeichnen*** *Sie dazu die drei leeren Diagramme in das Anwortkästchen und* ***skizzieren*** *sie die jeweilige Lage der Bänder für die drei Fälle. Berücksichtigen Sie dabei die relative Lage der zwei Bänder, die zu dem angegebenen Redoxprozess passen würde.*

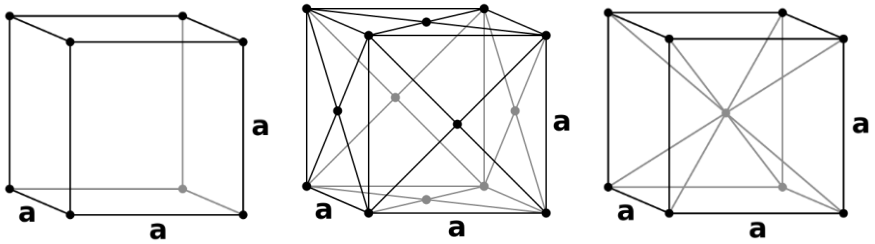


Die Co-Ionen im Kathodenmaterial können auch mithilfe der Ligandenfeldtheorie betrachtet werden. Sie sind oktaedrisch von Oxid-Ionen koordiniert und befinden sich in einem low spin Zustand.

h) ***Skizzieren*** *Sie ein Energieniveauschema nach der Ligandenfeldtheorie für Co(III).* ***Nennen*** *Sie eine messbare Eigenschaft, die sich bei der Oxidation zu Co(IV) ändern würde.*

Aufgabe 4-05 Perowskite 30 Punkte

Die Raumausfüllung (auch Packungsdichte) einer Struktur gibt an, welcher Anteil des Volumens einer Elementarzelle von den Atomen eingenommen wird. Im kubischen Kristallsystem können drei verschiedene Raumausfüllungen angegeben werden:



Gitter	kubisch primitiv	kubisch flächenzentriert	kubisch raumzentriert
Packungsdichte	52 %	74 %	68 %

Elementares Silizium kann sowohl in einer hexagonal dichtesten Kugelpackung (hdP) als auch einer Diamant-Struktur (Packungsdichte = 34 %) kristallisieren.

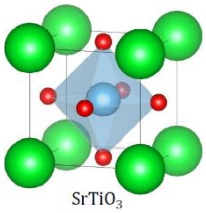
a) ***Geben*** *Sie die Raumausfüllung der hexagonal dichtesten Kugelpackung* ***an*** *(ohne Rechnung).*

b) ***Ordnen*** *Sie die beiden Strukturtypen (Diamantstruktur und hdP) einer Kristallisation bei Normaldruck (1 bar) und Hochdruck (0,4 Mbar)* ***zu****.* ***Begründen*** *Sie kurz die Zuordnung und* ***geben*** *Sie dabei die Koordinationszahlen des Siliziums in beiden Strukturtypen* ***an****.*

Perowskit ist ein Mineral mit der Summenformel $CaTiO_3$. Viele technisch bedeutsame Verbindungen weisen einen ähnlichen Strukturtyp auf wie $CaTiO_3$. In der kubischen Elementarzelle der Perowskitstruktur besetzt das Ti-Ion das Zentrum, die Ca-Ionen die Ecken und die O-Ionen die Kantenmitten.

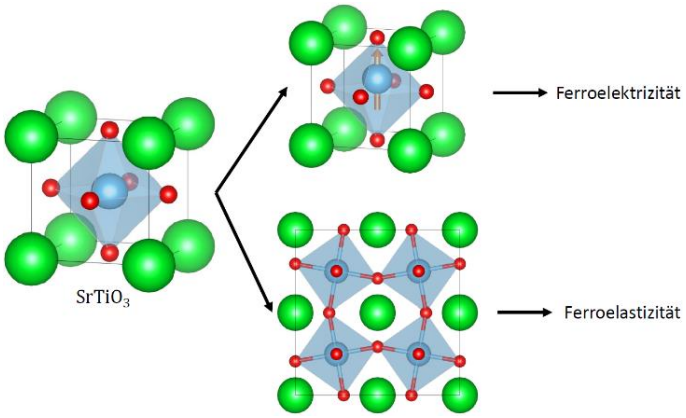
c) ***Geben*** *Sie die Gesamtanzahl der Atome je Elementarzelle im Mineral Perowskit, sowie den Anteil der mit Ti besetzten Oktaeder- und Tetraederlücken* ***an****.*

In der Grafik unten ist die Elementarzelle von Strontiumtitanat, $SrTiO_3$, gezeigt (Sr: grün, Ti: blau, O: rot). Unter Standardbedingungen nimmt $SrTiO_3$ die ideal kubische Perowskitstruktur an.



d) ***Berechnen*** *Sie den maximalen Radius der Kugel, die in einer Oktaederlücke von $SrTiO_3$ platziert werden kann. Gehen sie von einer idealen kubisch flächenzentrierten Anordnung von Sr und O aus. Verwenden Sie die Ionenradien* $r(O^{2-})$ = 0,126 nm *und* $r(Sr^{2+})$ = 0,158 nm.

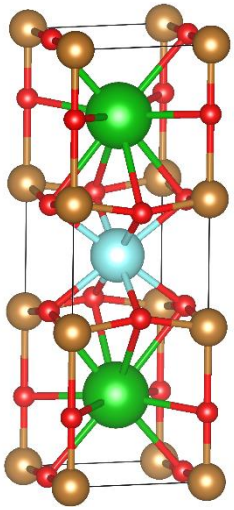
Andere Perowskitmaterialien mit der Zusammensetzung **AB**O_3 (**A**, **B**: Metall-Ionen) dagegen zeigen eine Verzerrung, bei der das zentrale Ion ausgelenkt ist. Die Folge dieser Symmetrieerniedrigung ist eine elektrische Polarisation des Materials, da die Ladungsschwerpunkte der positiven und negativen Ionen in der Elementarzelle nicht mehr im gleichen Punkt liegen. In Analogie zum Ferromagnetismus wird diese Eigenschaft Ferroelektrizität genannt. Verkippen dagegen die gesamten **B**O_6-Oktaeder, wird von Ferroelastizität gesprochen. In der Abbildung weiter unten sind je eine Struktur eines ferroelektrischen und eines ferroelastischen Stoffs im Vergleich zum $SrTiO_3$ gezeigt (Sr bzw. Metall-Ion **A**: grün, Ti bzw. Metall-Ion **B**: blau, O: rot).



e) ***Ordnen*** *Sie $CaTiO_3$, $PbTiO_3$, $MgSiO_3$ und $BiFeO_3$ den ferroelektrischen oder den ferroelastischen Perowskiten* ***zu****.* ***Begründen*** *Sie ihre Zuordnung!*

Perowskitmaterialien werden auch häufig in der Katalyse eingesetzt. Auf Basis von $SrTiO_3$ soll ein katalytisch aktives Material hergestellt werden, bei dem das $SrTiO_3$-Gerüst als Trägermaterial und Eisen als katalytisch aktive Komponente dient. Dazu werden formal 20 % der Strontiumionen durch Lanthanionen ersetzt, weitere 45 % durch Calciumionen. Die resultierende Ladung wird durch Leerstellen von Strontium ausgeglichen, wodurch der Kristall wieder neutral geladen ist. Zusätzlich wurden 3 % der Ti^{4+}-Ionen durch Fe^{3+}-Ionen ersetzt. Die hierdurch entstehende Ladung wird durch Leerstellen von Sauerstoff ausgeglichen. Die Verbindung hat eine Zusammensetzung der Form $La_{0.2}Sr_xCa_{0.45}Ti_{0.97}Fe_{0.03}O_{3-\delta}$

f) ***Geben*** *Sie die Werte* ***an****, welche die Größen x und δ besitzen.*



Um 1987 wurden erstmals Hochtemperatur-Supraleiter aus der Familie der Yttrium-Barium-Kupferoxide synthetisiert. Unterhalb einer gewissen Sprungtemperatur zeigen solche Materialen supraleitende Eigenschaften. Insbesondere $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ sticht aufgrund seiner hohen Sprungtemperatur von 92 K heraus, eine Verbesserung gegenüber dem alten Rekordhalter Nb_3Ge (23 K). Die Struktur ist nebenstehend gezeigt (Y: hellblau, Ba: grün, Cu: golden, O: rot). Sie kann als Defektvariante der Perowskit-Struktur von $BaCuO_3$ beschrieben werden.

g) ***Geben*** *Sie* ***an****, welcher Anteil der Sauerstoffpositionen (im Vergleich zum idealen Perowskiten) unbesetzt bleibt.*

h) ***Begründen*** *Sie, warum die Entdeckung von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ einen Durchbruch für den technischen Einsatz von Supraleitern darstellt.*

Auch $LaCoO_3$ kristallisiert in der Perowskitstruktur. Da der Strukturtyp eine höhere Temperaturstabilität als viele andere Kobaltverbindungen aufweist, wird $LaCoO_3$ auf mögliche Anwendungen in der heterogenen Katalyse untersucht. Hierbei ist eine hohe spezifische Oberfläche [$m^2\ g^{-1}$] wichtig. Die spezifische Oberfläche eines Materials wird üblicherweise experimentell aus einer Adsorptionsisotherme bestimmt. Zur Auswertung trifft man modellabhängig gewisse Grundannahmen:

- Adsorption findet nur an zugänglichen Stellen der Materialoberfläche statt. Sie ist für alle Adsorptionsstellen gleich wahrscheinlich.
- Die Adsorptionsenthalpie ist konstant.
- Adsorption findet nur in Form einer Monolage statt. Der Bedeckungsgrad θ gibt an, welcher Anteil der Adsorptionsstellen belegt ist.
- Es treten weder in der Gasphase noch nach erfolgter Adsorption Wechselwirkungen zwischen Adsorptivteilchen auf.

i) ***Stellen*** *Sie je eine Gleichung* ***auf****, die für die Adsorption bzw. die Desorption beschreibt, wie sich* $\frac{d\theta}{dt}$ *ändert. Nutzen Sie den Partialdruck des Adsorptivs* p_i *und die Anzahl der Adsorptionsstellen je Oberfläche* N_{ges} $\left[\frac{mol}{m^2}\right]$. *(Hinweis: Betrachten Sie die Adsorption und die Desorption als zwei getrennte Teilprozesse; verwenden Sie die Geschwindigkeitskonstanten* k_{ad} *für die Adsorption und* k_{de} *für die Desorption.)*

j) ***Stellen*** *Sie eine Gleichung für die Abhängigkeit des Bedeckungsgrads* θ *vom Partialdruck des Adsorptivs* p_i *im dynamischen Adsorptionsgleichgewicht* ***auf****. Vereinfachen Sie die Gleichung durch die Definition einer Gleichgewichtskonstante K.*

Bei der Aufnahme einer Adsorptionsisotherme werden adsorbiertes Volumen V_{ad} und Partialdruck des Adsorptivs p_i in Abhängigkeit voneinander aufgenommen. Zur Auswertung wird die in j) aufgestellte Gleichung mit $\theta = \frac{V_{\mathrm{ad}}}{V_{\mathrm{mono}}}$ in folgende linearisierte Form gebracht:

$$\frac{p_i}{V_{\mathrm{ad}}} = \frac{p_i}{V_{\mathrm{mono}}} + \frac{1}{K \cdot V_{\mathrm{mono}}}$$

V_{mono}: Gesamtvolumen der adsorbierten Moleküle bei vollständiger Bedeckung in Form einer Monolage

V_{ad}: Gesamtvolumen der adsorbierten Moleküle bei gegebenem Partialdruck p_i

k) ***Berechnen*** *Sie aus den angegebenen Daten die Anzahl der zugänglichen reaktiven Stellen je Gramm $LaCoO_3$-Katalysator sowie den Anteil an der spezifischen Gesamtoberfläche a_s, welcher bei vollständiger Belegung dieser Stellen mit CO-Molekülen bedeckt ist.*

Adsorbens: $LaCoO_3$	m(Probe) = 209 g	a_s(Probe) = 18 m^2g^{-1}
Adsorptiv: CO	(kinetischer) Durchmesser d = 3,76 10^{-10} m	
Temperatur	*konstant*	

p_i in kPa	8,0	17	42	71	99
V_{ad} in cm^3	0,166	0,254	0,378	0,43	0,476

Aufgabe 4-06 Von Molekülschwingungen zur Geometrieoptimierung 38 Punkte

Molekülschwingungen zweiatomiger Moleküle können durch verschiedene Modelle beschrieben werden, von denen im Folgenden zwei behandelt werden sollen: Das einfachste Modell ist der harmonische Oszillator, dessen Potential durch Gleichung 1 beschrieben wird.

$$E = \frac{1}{2} \cdot k \cdot (R - R_0)^2 \qquad (1)$$

Unter gewissen Umständen versagt diese Modellierung jedoch, sodass das Potential des Moleküls anharmonisch genähert werden muss. Ein Beispiel hierfür ist das Morse-Potential, welches durch Gleichung 2 beschrieben wird.

$$E = D_e \cdot \left(1 - e^{-a \cdot (R - R_0)}\right)^2 \qquad (2)$$

Hier sind k, a, R_0 und D_e Konstanten. Alle Zahlenwerte in dieser Aufgabe sind einheitenlos gegeben, sie beziehen sich jeweils auf definierte, aber nicht relevante, Referenzwerte.

a) ***Zeichnen*** *Sie R_0 des harmonischen und anharmonischen Oszillators sowie D_e des anharmonischen Oszillators in Abb. 1* ***ein*** *und* ***geben*** *Sie die Werte für diese Parameter* ***an***. ***Geben*** *Sie* ***an****, welche physikalischen Größen diese Parameter beschreiben.* ***Bestimmen*** *Sie außerdem näherungsweise die Zahlenwerte von k und a.*

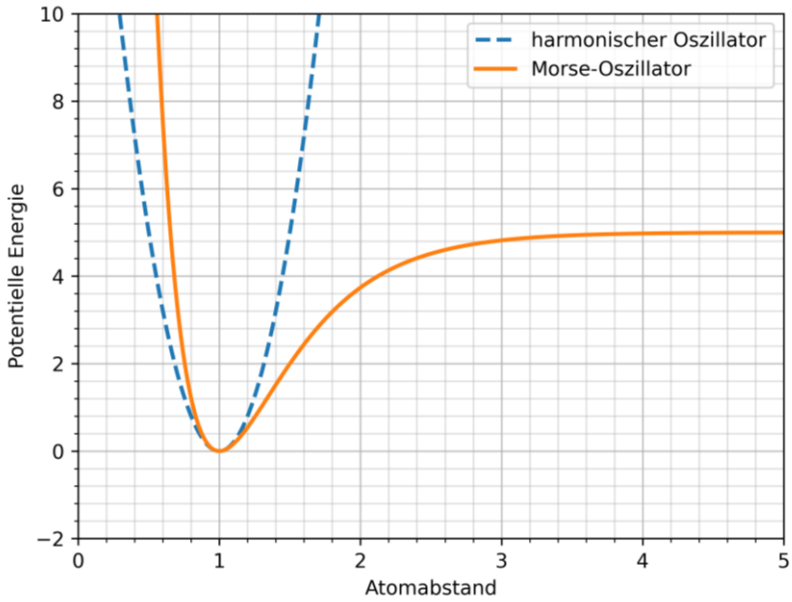


Abbildung 1: Darstellung der Potentialverläufe des harmonischen Oszillators und des anharmonischen Oszillators mit Morse-Potential.

b) ***Skizzieren*** *Sie die Energiedifferenz zwischen harmonischem und anharmonischem Oszillator in die Abbildung bei Aufgabenteil a) (Abb. 1).* ***Erläutern*** *Sie den wichtigsten Aspekt, aufgrund dessen der anharmonische Oszillator besser zur Beschreibung von Molekülschwingungen geeignet ist als der harmonische Oszillator.* ***Begründen*** *Sie außerdem anhand Ihrer Kurve, unter welchen Bedingungen der harmonische Oszillator dennoch eine gute Näherung zur Beschreibung von Molekülschwingungen sein kann.*

Während die potentielle Energie zweiatomiger Moleküle durch die zuvor beschriebenen Funktionen allein in Abhängigkeit vom Atomabstand in einer eindimensionalen Kurve dargestellt werden kann, ist die Beschreibung für mehratomige Moleküle komplexer. Hier können mehrere Atomabstände oder auch Bindungswinkel eine Rolle spielen, woraus sich mehrdimensionale Potentialenergieflächen ergeben. Abb. 2 zeigt die potentielle Energie in einem Molekül als Funktion eines Atomabstand und eines Bindungswinkels.

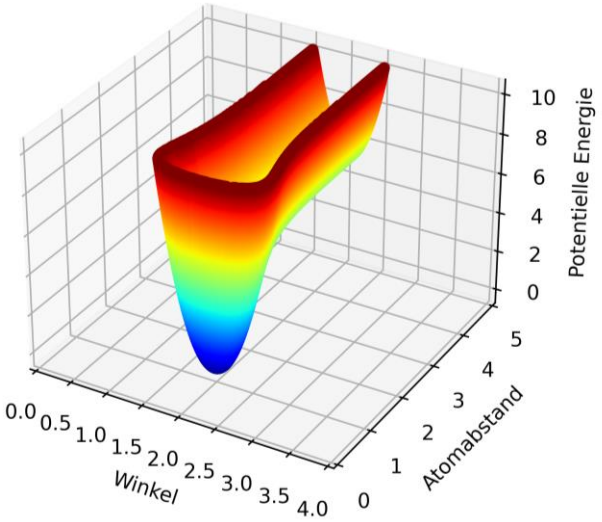
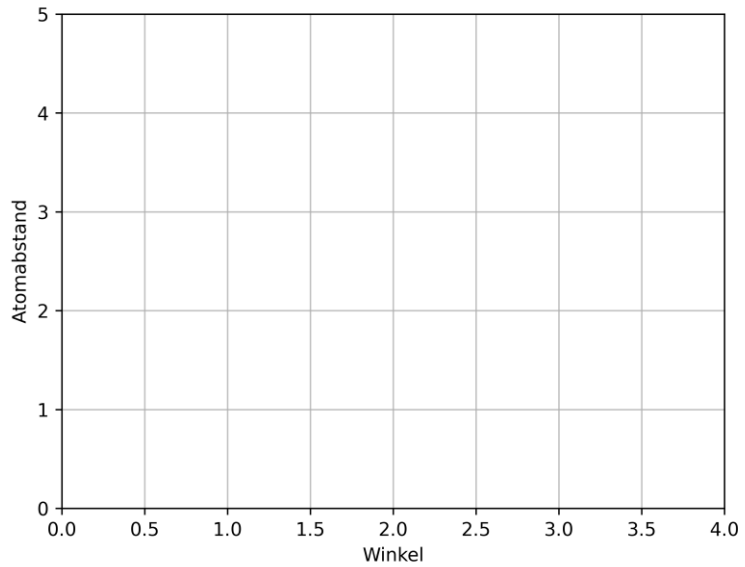


Abbildung 2: Potentialenergiefläche für ein Molekül. Dargestellt ist die Abhängigkeit von einem Atomabstand sowie einem Bindungswinkel.

Potentialenergieflächen werden häufig in zweidimensionaler Darstellung durch Konturlinien wiedergegeben, die Molekülstrukturen gleicher potentieller Energie verbinden.

c) ***Skizzieren*** *Sie die Konturliniendarstellung der Potentialfläche in Abb. 2 mit mindestens fünf Konturlinien.* ***Markieren*** *Sie außerdem in Ihrer Skizze das Energieminimum.*



Neben Atomabständen und Bindungswinkeln sind Diederwinkel wichtige Eigenschaften einer Molekülstruktur. Aus dem Verlauf der potentiellen Energie in Abhängigkeit des C1-C2-C3-C4-Diederwinkels im *n*-Butan ergibt sich die Rotationsbarriere für Konformationsänderungen des Moleküls. Abb. 3 zeigt die Potentialkurven in Abhängigkeit des Diederwinkels bei folgenden C2—C3-Bindungslängen: 1,4; 1,5; 1,6 und 1,7.

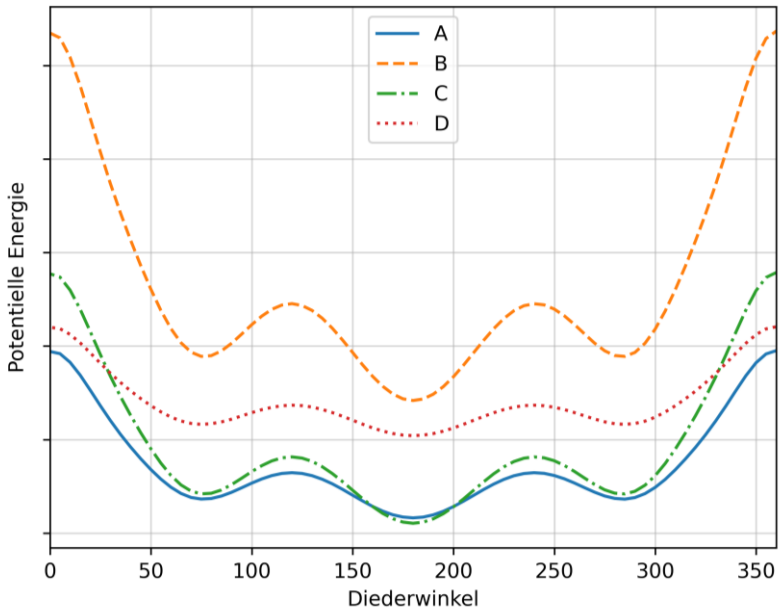


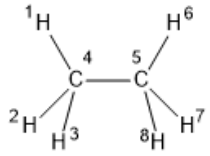
Abbildung 3: Potentialenergiekurven für n-Butan in Abhängigkeit vom Diederwinkel für verschiedene C2—C3-Abstände. Alle übrigen Strukturparameter sind jeweils konstant.

d) ***Zeichnen*** *Sie die Newman-Projektionen von n-Butan für die Molekülgeometrien mit minimaler Energie,* ***benennen*** *Sie die Konformationen und* ***geben*** *Sie die Diederwinkel mit Hilfe von Abb. 3* ***an****.*

e) ***Ordnen*** *Sie die Kurven A bis D den vier Bindungslängen zu.* ***Begründen*** *Sie Ihre Entscheidung und* ***erläutern*** *Sie für jedes der Konformere in Aufgabe d), in welchem Intervall Sie die Bindungslänge erwarten.*

Die Potentialenergieflächen chemischer Reaktionen sind vieldimensional, zur Veranschaulichung muss daher immer eine Vereinfachung gewählt werden, wie beim *n*-Butan die Beschränkung auf zwei Freiheitsgrade. Im Allgemeinen hat jedes Molekül 3*n* Freiheitsgrade, wobei *n* die Anzahl der Atome ist. Dies ist darauf zurück zu führen, dass die Bewegung jedes Atoms über die drei Raumachsen beschrieben werden kann. Die Freiheitsgrade eines Moleküls lassen sich in Translations-, Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade unterteilen. Im Fall eines nichtlinearen Moleküls entfallen jeweils drei Freiheitsgrade auf Translation und drei weitere auf Rotation des gesamten Moleküls, wodurch sich 3*n*-6 Schwingungsfreiheitsgrade ergeben. Etwas intuitiver als über beispielsweise die Koordinaten der einzelnen Atome können die Schwingungsfreiheitsgrade auch über Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel beschrieben werden.

f) ***Geben*** *Sie einen vollständigen Satz Schwingungsfreiheitsgrade von Ethan unter Nutzung von Bindungslängen, Bindungswinkeln und Diederwinkeln* ***an****.* ***Geben*** *Sie außerdem die Summe dieser Freiheitsgrade* ***an****. Nummerieren Sie die Atome dabei wie bei dem im folgenden gezeigten Ethanmolekül.*



Die Veränderungen der Molekülstuktur während einer chemischen Reaktion lassen sich durch einen Pfad auf der Potentialenergiefläche beschreiben. Der Pfad minimaler Energie wird auch als intrinsische Reaktionskoordinate bezeichnet. Entlang dieses Pfades ist die potentielle Energie in allen Dimensionen minimal, außer in Richtung des Übergangszustands. In dieser Richtung steigt die Energie an, während sie in entgegengesetzter Richtung abnimmt. Dabei findet sich am Übergangszustand ein Sattelpunkt, von dem ausgehend zwei Minima mittels des Pfades minimaler Energie erreicht werden sollten. Bei diesen Minima handelt sich dann um das Edukt und das Produkt der Reaktion. Abb. 4 zeigt die potentielle Energie eines Protons in der Nähe eines Cyanidions bei festgehaltenem C—N-Abstand.

g) ***Markieren*** *Sie in Abb. 4 die beiden Minima und Übergangszustände und* ***zeichnen*** *Sie für jedes Minimum eine Lewisformel.* ***Geben*** *Sie dabei jeweils* ***an****, zu welchem Minimum die Struktur gehört.*

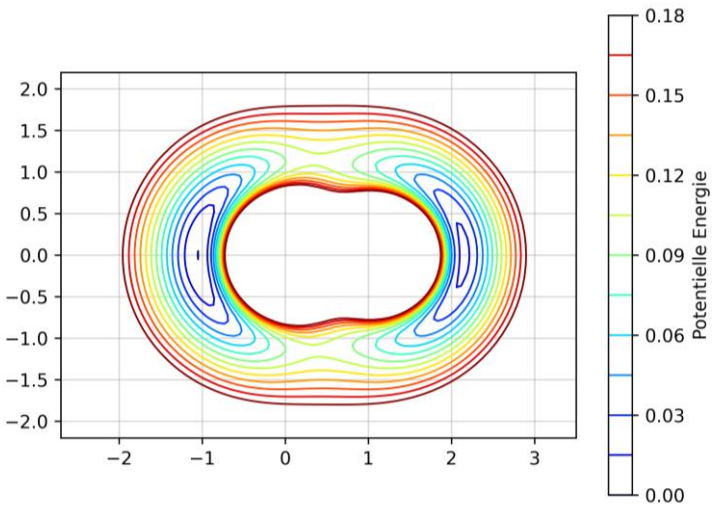


Abbildung 4: Konturliniendarstellung der potentiellen Energie eines Protons in der Nähe eines Cyanidions. x und y geben die Koordinaten des Protons relativ zum Anion an.

h) ***Skizzieren*** *Sie in die Abbildung bei Aufgabenteil g) (Abb. 4) den Pfad minimaler Energie für die Isomerisierung von Blausäure und* ***bestimmen*** *Sie, in welchem Intervall die Aktivierungsenergie auf dieser Potentialenergiefläche liegt.*

i) ***Erklären*** *Sie, weshalb Sie anhand der gegebenen Potentialenergiefläche nicht entscheiden können, ob Blausäure oder Isoblausäure eine niedrigere Energie hat.*

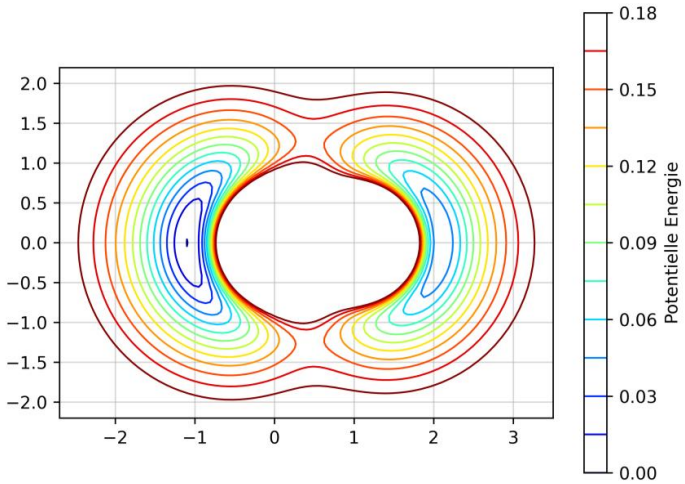


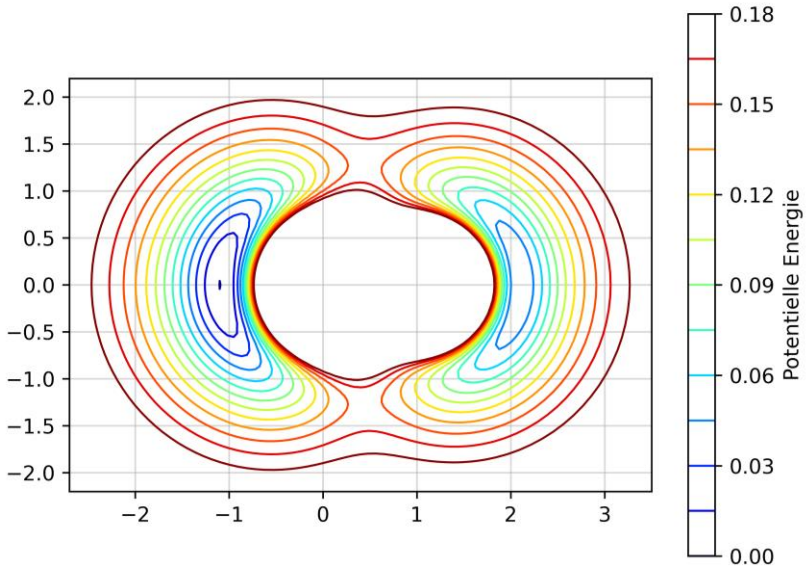
Abbildung 5: Konturliniendarstellung der potentiellen Energie eines Protons in der Nähe eines CO-Moleküls. x und y geben die Koordinaten des Protons relativ zum Molekül an.

Abb. 5 zeigt die Potentialenergiefläche für das zur Blausäure isoelektronische System H^+ + CO.

j) ***Begründen*** *Sie anhand von Abb. 4 und 5, ob das Proton stärker an CN^- oder CO gebunden ist und* ***erklären*** *Sie diese Beobachtung.*

Neben der Beschreibung chemischer Reaktionen finden Potentialenergieflächen auch Anwendung in der Geometrieoptimierung von Molekülen, bei denen oft angestrebt wird, die energetisch günstigste Molekülstruktur zu finden. Ein Beispiel für ein solches Verfahren ist das *Steepest Descent*-Verfahren, bei dem zunächst ein Strukturvorschlag vorgegeben wird, dessen Geometrie optimiert werden soll. In diesem Verfahren wird so vorgegangen, dass ausgehend von dem Strukturvorschlag auf der Potentialenergiefläche die Richtung des steilsten Abstiegs bestimmt wird. In dieser Richtung wird eine neue Geometrie des Moleküls festgelegt, die nun also eine geringere potentielle Energie hat. Die Berechnung wird so häufig wiederholt, bis ein energetisches Minimum gefunden wird.

k) ***Zeichnen*** *Sie den Pfad einer Steepest Descent-Optimierung von HCO^+ ausgehend vom Punkt (−1, 1,5) in folgende Abbildung ein (diese entspricht Abb. 5).*



l) ***Erläutern*** *Sie, ob beim Steepest Descent-Verfahren stets das globale Minimum gefunden wird und* ***begründen*** *Sie, ob dieses Verfahren für die Optimierung großer Moleküle wie z.B. Proteine geeignet ist.*

Aufgabe 4-07 De Bella Galla 46 Punkte

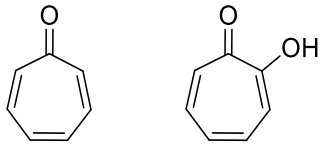
„Hoc pensum omne est divisum in partes tres."

„Diese Aufgabe ist in drei Teile geteilt."

So oder so ähnlich beginnt ein bedeutender Bericht des römischen Feldherrn Caesar. Doch in dieser Aufgabe soll es nicht um den gallischen Krieg (bello Gallico) oder eine schöne Gallierin (bella Galla), sondern u.a. um den schönen Gallapfel (bella galla) gehen. Dazu mehr im dritten Teil. Zuerst aber kommen wir zu (Benzo)troponen und der Synthese von Colchicin.

Pars prima: (Benzo)tropone

Tropone und Tropolone sind ungesättigte Ketone, die sich als Strukturmotiv in einigen Naturstoffen finden lassen. Tropon und Tropolon sind für die Wissenschaft vor allem wegen ihrer außergewöhnlichen chemischen und spektroskopischen Eigenschaften interessant.

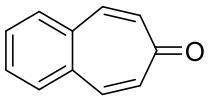


Tropon **Tropolon**

a) ***Kreuzen*** *Sie bei den folgenden Aussagen jeweils* ***an****, ob diese wahr oder falsch sind.*

	wahr	falsch
Tropolon hat einen höheren Siedepunkt als Tropon.	☐	☐
Die C=O-Streckschwingung von Cycloheptanon ist im Infrarot-Spektrum bei einer höheren Wellenzahl sichtbar als die Die C=O-Streckschwingung von Tropon.	☐	☐
Tropon besitzt ein niedrigeres Dipolmoment als Cycloheptanon.	☐	☐
Tropolon besitzt einen niedrigeren pK_S-Wert als Phenol.	☐	☐

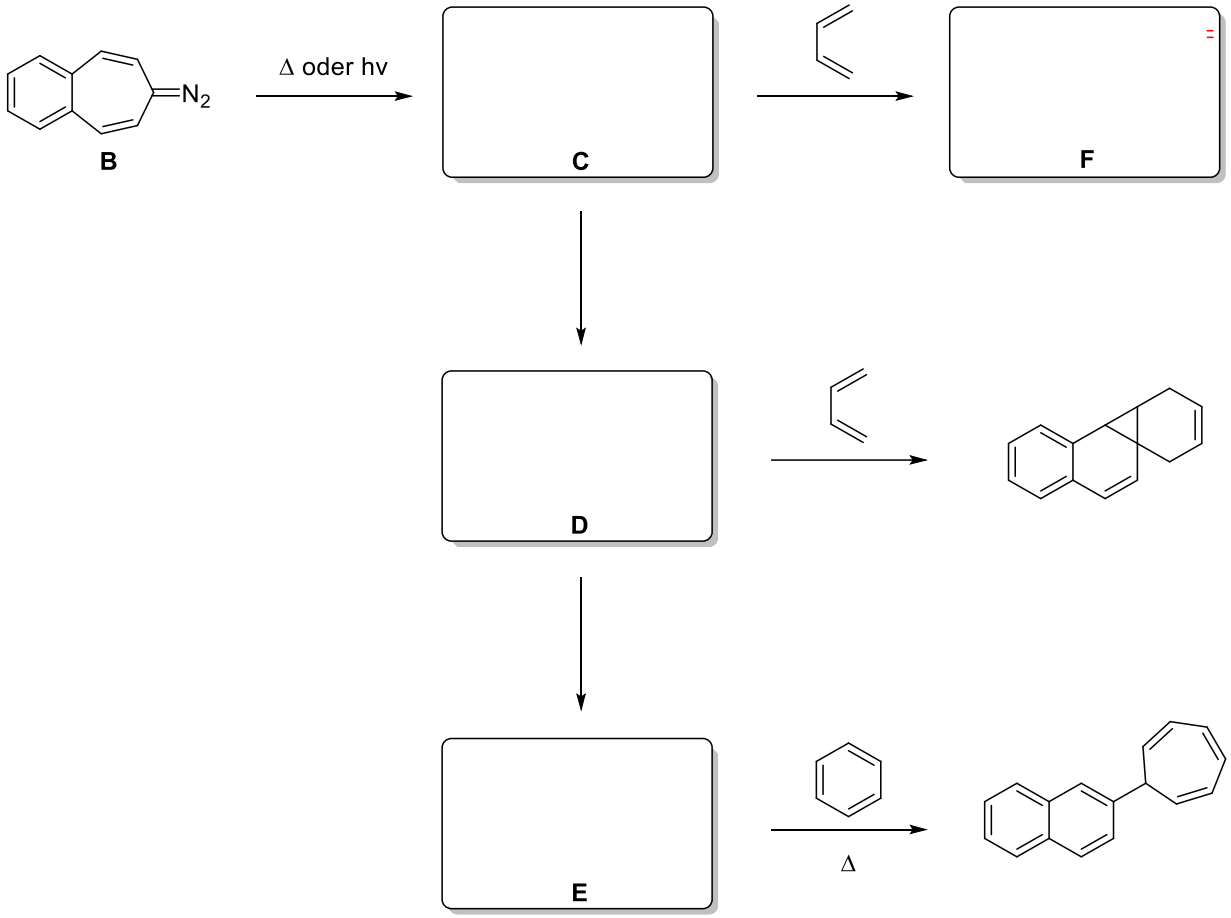
Als Benzotropone werden drei isomere bicyclische Verbindungen bezeichnet, die Benzol sowie Tropon als Strukturmotiv enthalten. Eines dieser Benzotropone ist Verbindung **A**.



A

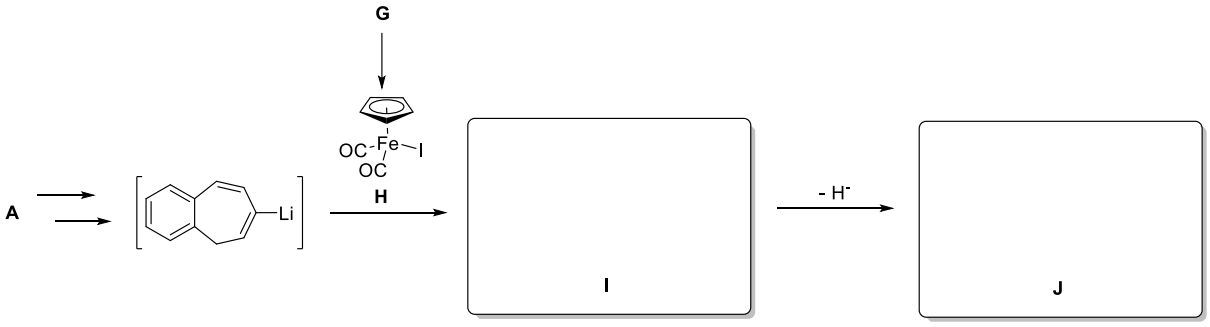
b) ***Zeichnen*** *Sie die beiden zu Verbindung* ***A*** *isomeren Benzotropone.*

Um aus Benzotropon **A** oligocyclische Kohlenwasserstoffe zu gewinnen, wird **A** zunächst in die Diazo-Verbindung **B** überführt. Anschließend kann entweder thermisch oder photochemisch induziert das reaktive Intermediat **C** erhalten werden, welches zu den Spezies **D** und **E** umlagern kann. Die Reaktion von Intermediat **C** mit 1,3-Butadien führt zu Verbindung **F**.



c) ***Zeichnen*** *Sie die Strukturformeln der Verbindungen **C** bis **F**.*

Benzotropon **A** dient auch als Edukt für die Synthese metallorganischer Benzotropone wie Verbindung **I**, dessen Synthese u.a. von $[CpFe(CO)_2I]$ (**H**) ausgeht. **H** wiederum kann aus $[CpFe(CO)_2]_2$ (**G**) hergestellt werden. **I** oxidiert unter Abgabe eines Hydrid-Ions zu **J**.



d) ***Zeichen*** *Sie die Strukturformeln von **I** und **J**.*

e) ***Geben*** *Sie für alle Liganden sowie das Zentralatom in* ***H*** ***an****, wie viele Valenzelektronen diese jeweils zu den Komplexbindungen beitragen.* ***Geben*** *Sie außerdem die Gesamtvalenzelektronenzahl des Komplexes* ***an****.*

f) ***Geben*** *Sie die Strukturformeln der drei Isomere von* $[CpFe(CO)_2]_2$ *(Verbindung* ***G****)* ***an****.*

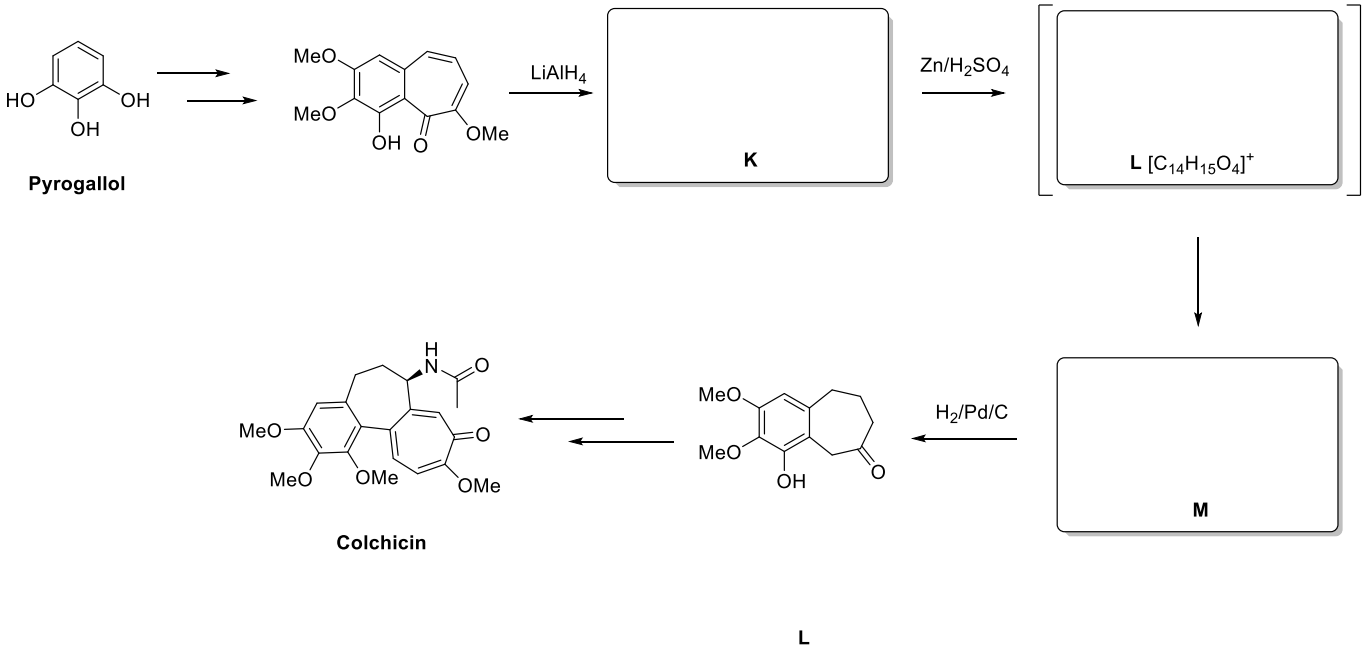
Isomer 1

Isomer 2

Isomer 3

Pars secunda: Eschenmoser's Synthese von Colchicin

Colchicin ist ein Tropolon-Derivat, dessen Name auf das Vorkommen in der Herbstzeitlosen (*Colchicum autumnale)* zurückzuführen ist. Eine Totalsynthese dieses Moleküls wurde 1959 von Eschenmoser et al. veröffentlicht.



g) ***Zeichnen*** *Sie die Strukturformeln der Verbindungen* ***K*** *bis* ***M****.*

Pars tertia: Eisengallustinte

Gallussäure ($C_7H_6O_5$) kann nicht nur dazu genutzt werden, das für Eschenmosers Synthese benötigte Pyrogallol zu synthetisieren, sondern auch zur Herstellung von Eisengallustinte. Zwei für die Reaktionen der Eisengallustinte relevante, oktaedrische Komplexe sind $[Fe(CN)_6]^{4-}$ und $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$.

h) ***Skizzieren*** *Sie die Aufspaltung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld.* ***Benennen*** *Sie die Orbitale und* ***ordnen*** *Sie die fünf d-Orbitale den Gruppen e_g und t_{2g}* ***zu****.*

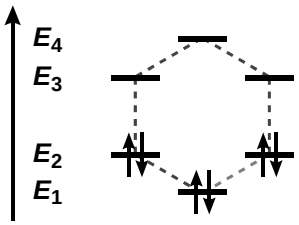
i) ***Skizzieren*** *Sie die Besetzung dieser Orbitale für die Komplexe $[Fe(CN)_6]^{4-}$ und $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ und* ***berechnen*** *Sie jeweils die Ligandenfeldstabilisierungsenergie in Einheiten von Dq, wenn die Oktaederaufspaltung 10 Dq beträgt.*

j) ***Kreuzen*** *Sie in der folgenden Tabelle* ***an****, welche Eigenschaften auf die Komplexe $[Fe(CN)_6]^{4-}$ und $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ jeweils zutreffen.*

Komplex	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$
high-spin	☐	☐
low-spin	☐	☐
paramagnetisch	☐	☐
diamagnetisch	☐	☐

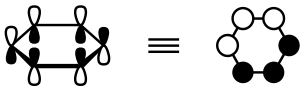
Aufgabe 4-08 Aromaten 39 Punkte

Die Reaktivität aromatischer Verbindungen wird entscheidend durch ihre π-Molekülorbitale bestimmt. Eine einfache Möglichkeit, die Molekülorbital-Diagramme von Aromaten vorherzusagen, ist die sogenannte Frost-Methode. Diese besagt, dass sich in einem symmetrischen, cyclischen, konjugierten System aus *n* gleichartigen Atomen die Energieniveaus der π-Orbitale durch ein auf der Spitze stehendes *n*-Eck beschreiben lassen. Für das Benzol ist das in folgender Abbildung gezeigt:



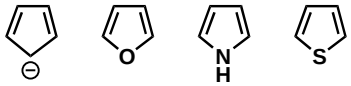
Der einfachste denkbare Aromat ist dabei das Cyclopropenium-Kation, welches aus Chlorcyclopropen und einer Lewis-Säure synthetisiert werden kann.

a) ***Zeichnen*** *Sie das Molekülorbitalschema des Cyclopropenium-Ions und* ***skizzieren*** *Sie die beteiligten Molekülorbitale. Tipp: Nutzen Sie für die Darstellung der Molekülorbitale die Aufsicht, wie hier für ein Molekülorbital des Benzols skizziert (links: 3D-Darstellung, rechts: Aufsicht).*

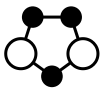


b) ***Begründen*** *Sie basierend auf der Frost-Methode, warum die Zahl an π-Elektronen in einem aromatischen System der Hückel-Regel genügen muss.*

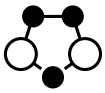
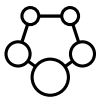
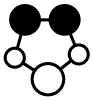
Von besonderer Bedeutung für die organische Chemie sind fünfgliedrige aromatische Verbindungen wie das Cyclopentadienyl-Anion, Furan, Pyrrol und Thiophen. Auch deren Reaktivität lässt sich mithilfe der Molekülorbitaltheorie beschreiben. Im Vergleich zu reinen Kohlenstoffsystemen werden dabei stets die Orbitale energetisch abgesenkt, bei denen die Elektronendichte an elektronegativen Atomen lokalisiert ist.



c) ***Ordnen*** *Sie den gezeigten Molekülorbitalen des Cyclopentadienyl-Anions die entsprechenden Energieniveaus (E_1, E_2, E_3, ...) zu.*

Orbital					
Energie					

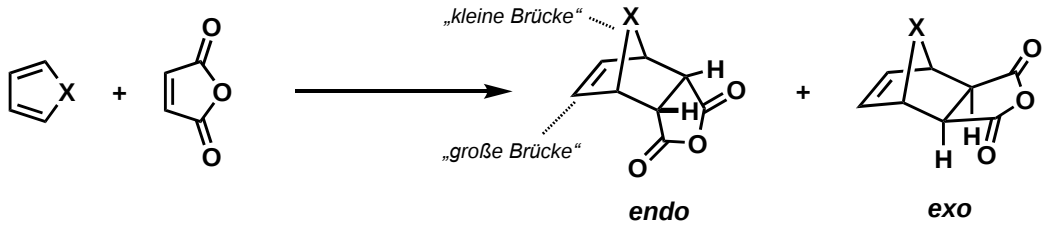
d) ***Kreuzen Sie an****, welche Orbitale beim Furan das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) bzw. das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) darstellen.*

Orbital					
HOMO	☐	☐	☐	☐	☐
LUMO	☐	☐	☐	☐	☐

e) **Skizzieren** Sie in gleicher Darstellungsweise HOMO und LUMO des 1,3-Butadiens.

HOMO	LUMO

Sowohl „klassische“ Diene als auch Furane können unter Nutzung dieser Orbitale Cycloadditionsreaktionen eingehen. Bei der Reaktion solcher cyclischer Diene mit Alkenen werden dabei zwei verschiedene diastereomere Produkte gebildet, die als *endo* (Substituenten auf der Seite der größeren Brücke) und *exo* (Substituenten auf der Seite der kleineren Brücke) bezeichnet werden. Die Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien (X=CH_2) und Furan (X=O) mit Maleinsäureanhydrid zeigt dabei sehr unterschiedliche *endo*-*exo*-Selektivitäten:

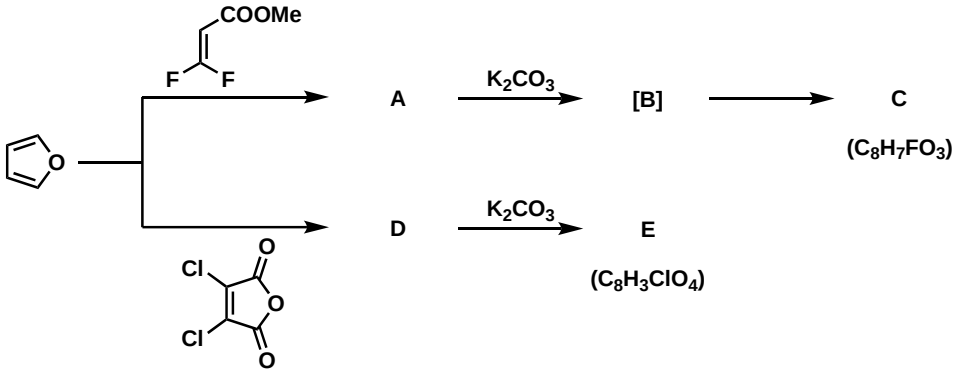


	endo	*exo*
X = CH_2	4,7	1
X = O	1	13,3

f) **Kreuzen** Sie die korrekten Aussagen zu dieser Beobachtung an.

☐	Das *exo*-Produkt ist aufgrund geringerer sterischer Abstoßungen stabiler als das *endo*-Produkt.
☐	Die Aromatizität von Furan führt dazu, dass die Diels-Alder-Reaktion von Furan (X=O) schneller als die Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien (X=CH_2) ist.
☐	Die Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien (X=CH_2) ist wesentlich exothermer als die Diels-Alder-Reaktion von Furan (X=O).
☐	Die Diels-Alder-Reaktion von Furanen läuft kinetisch kontrolliert ab.
☐	Aufgrund von Hyperkonjugation liegt das *endo*-Produkt energetisch niedriger als das *exo*-Produkt.
☐	Die Aktivierungsenergie für die Bildung des *endo*-Produkts ist geringer als für die Bildung des *exo*-Produkts.

Bei der Umsetzung von Furan mit chlorierten oder fluorierten Alkenen werden entsprechende Produkte erhalten, die unter basischen Reaktionsbedingungen weiter umgesetzt werden können. Intermediat **[B]** kann dabei nicht isoliert werden, sondern reagiert direkt weiter zu Verbindung **C**.

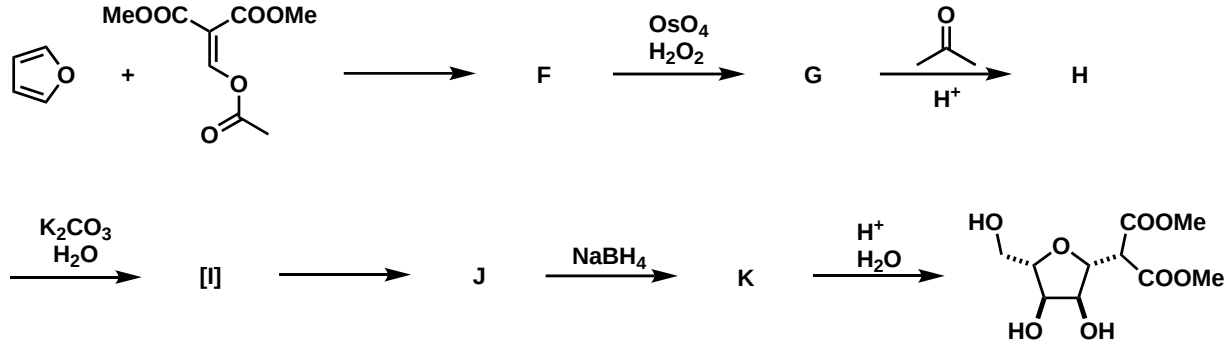


g) ***Zeichnen*** *Sie die Strukturformeln der Verbindungen* ***A***, ***[B]***, ***C***, ***D*** *und* ***E***.

Hinweis: Stereochemische Aspekte müssen hier nicht berücksichtigt werden.

A	**[B]**	**C**
D	**E**	

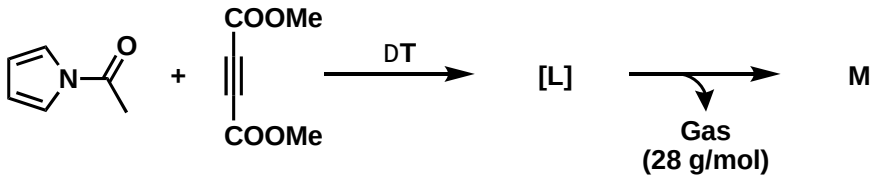
Am folgenden Beispiel soll gezeigt werden, wie solche Diels-Alder-Reaktionen zum Aufbau komplexer Zucker-Strukturen genutzt werden können.



h) **<u>Zeichnen</u>** Sie die Strukturformeln der Verbindungen **F**, **G**, **H**, **[I]**, **J** und **K.**

F	**G**	**H**
[I]	**J**	**K**

Von besonderer Bedeutung ist auch der stickstoffhaltige „Bruder" des Furans, das sogenannte Pyrrol. Aufgrund seiner erhöhten aromatischen Stabilisierung kann Pyrrol jedoch – im Vergleich zum Furan – nicht in Diels-Alder-Reaktionen umgesetzt werden. Hierzu ist zuvor die Umsetzung zu aktivierten Derivaten wie dem gezeigten 1-Acetylpyrrol notwendig, welches unter thermischen Bedingungen mit Butindisäuredimethylester zu Produkt **M** umgesetzt werden kann.

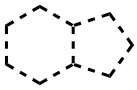


i) ***Begründen Sie*** *anhand geeigneter Resonanzformeln, warum 1-Acetylpyrrol im Gegensatz zu freiem Pyrrol Diels-Alder-Reaktionen eingeht.*

j) ***Zeichnen*** *Sie die Strukturformeln von Intermediat* ***[L]*** *und Produkt* ***M.***

[L]	**M**

Zusätzlich zum Pyrrol existieren zwei aromatische Verwandte des Pyrrols, die als Indol und Isoindol bezeichnet werden. Beide Verbindungen besitzen die Summenformel C_8H_7N und zeichnen Sich durch folgendes Grundgerüst aus:



Für beide Verbindungen wurden experimentell die Bindungslängen innerhalb der Ringe bestimmt.

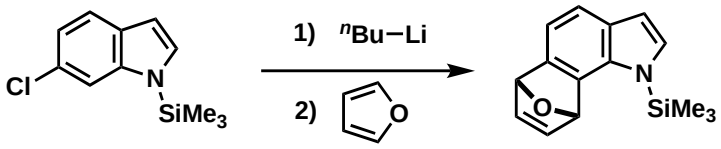
Experiment 1: 135 pm, 136 pm, 136 pm, 138 pm, 138 pm, 139 pm, 142 pm, 142 pm, 143 pm, 143 pm

Experiment 2: 138 pm, 138 pm, 139 pm, 139 pm, 139 pm, 139 pm, 139 pm, 140 pm, 140 pm, 140 pm

k) ***Zeichnen*** *Sie die Strukturformeln beider Verbindungen und* ***ordnen*** *Sie anhand der experimentell bestimmten Bindungslängen die Strukturen der beiden Verbindungen* ***zu.***

Struktur		
Zuordnung der Bindungslängen (Nummer des Experiments)		

Spezielle Derivate solcher Verbindungen können dabei ungewöhnliche Reaktionsmodi eingehen, wie in folgendem Schema gezeigt.

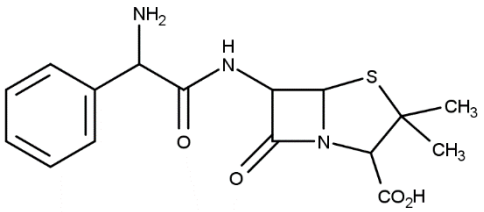


l) ***Zeichnen*** *Sie die Struktur des in dieser Reaktion auftretenden Intermediats.*

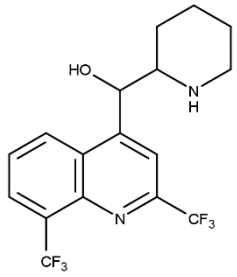
Aufgabe 4-09 Was es nicht alles gibt… 41 Punkte

Um in allen Ländern der Welt die medizinische Versorgung der Bevölkerung sicherzustellen, veröffentlicht die WHO eine Liste der unentbehrlichen Arzneimittel. In dieser Aufgabe werden einige Vertreter verschiedener Arzneimittelklassen exemplarisch besprochen.

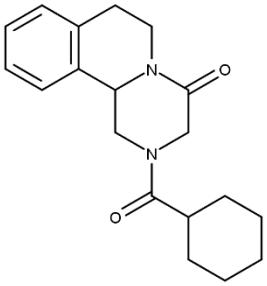
Es gibt vielfältige Infektionserkrankungen, die durch unterschiedliche Erreger verursacht werden. Hierzu zählen beispielsweise Bakterien, Viren oder Würmer. Häufig muss der Körper durch die Gabe von Medikamenten bei der Bekämpfung unterstützt werden. Dabei handelt es sich um Antibiotika, antivirale Medikamente sowie Anthelmintika. Zytotoxine werden bei Tumorerkrankungen eingesetzt, um das Wachstum bösartiger Tumorzellen zu verhindern oder im Idealfall deren Zelltod einzuleiten. Bei Störungen der Blutgerinnung kann diese medikamentös verstärkt oder inhibiert werden. Einige wichtige Beispiele sind hier angegeben.



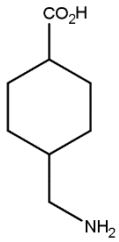
Ampicillin (Antibiotikum)



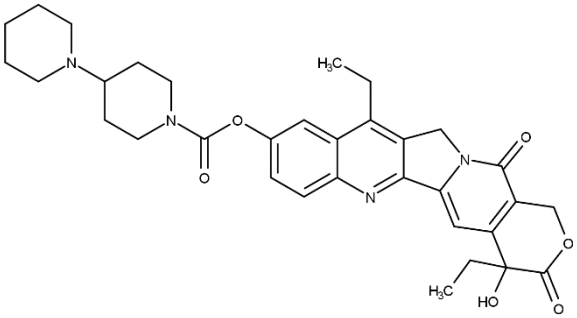
Mefloquin (Malariaprophylaxe)



Praziquantel (Anthelminthikum)



Tranexamsäure (Blutgerinnungsmodifizierendes Medikament)

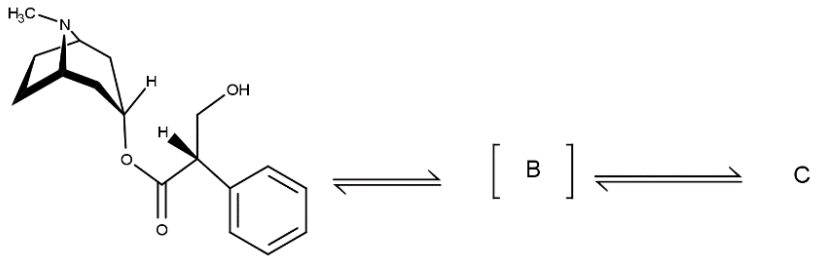


Irinotecan (Zytotoxin)

a) *Zeichnen Sie die oben angegebenen Arzneistoffe jeweils in ein Kästchen ab,* ***markieren*** *Sie alle stereogenen Zentren mit einem * und* ***geben*** *Sie die Anzahl der möglichen Stereoisomere* ***an****.*

Anticholinergika

Wird (*S*)-Hyoscyamin (**A**) aus Nachtschattengewächsen wie Alraunen, Engelstrompeten oder Tollkirschen isoliert, wird dies im Basischen durchgeführt. Hierbei entsteht mit Verbindung **B** als Intermediat eine weitere Verbindung **C**. Das Gemisch aus **A** und **C** wird als Atropin in der Notfallmedizin in hoher Dosierung als Antidot bei Vergiftungen mit Phosphorsäureestern und in geringerer Dosierung bei zu niedriger Herzfrequenz verwendet.



A

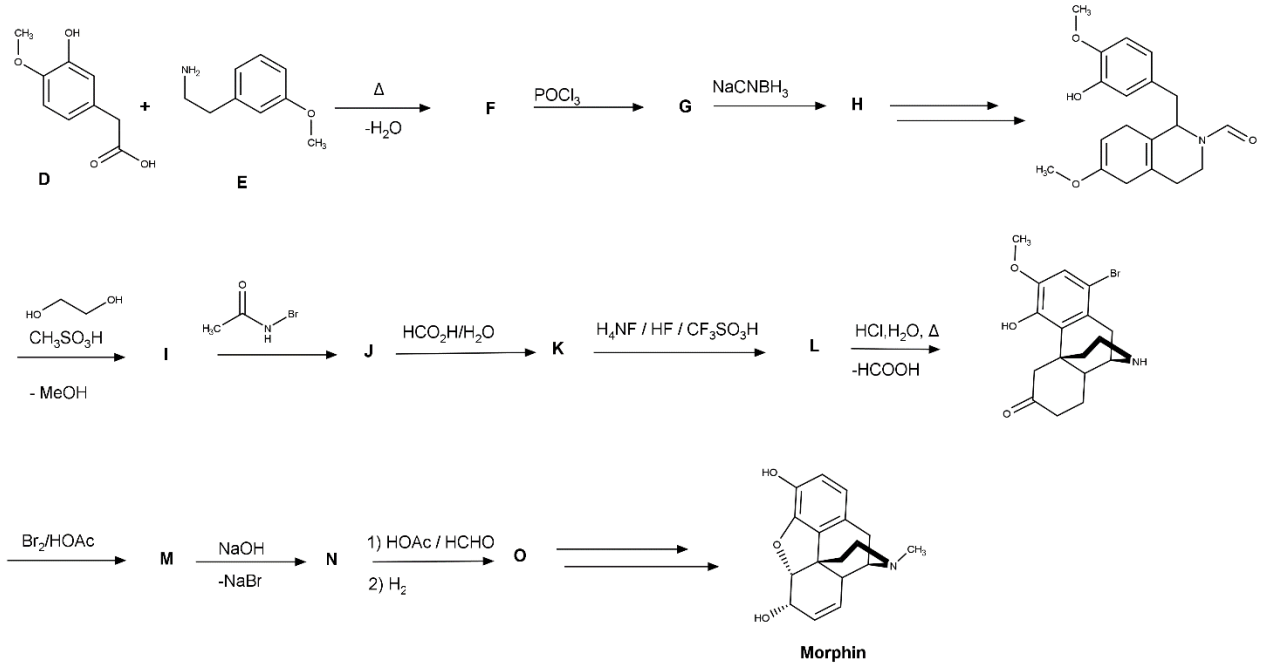
b) ***Geben*** *Sie die Strukturen von* ***B*** *und* ***C*** ***an****.*

B	***C***

c) ***Benennen*** *Sie die strukturelle Beziehung von* ***A*** *und* ***C****.*

Analgetika

Morphin, früher und heute noch umgangssprachlich als Morphium bezeichnet, ist wie die anderen Opiate ein starkes Schmerzmittel, das in der Behandlung von stärksten Schmerzen bei Tumorerkrankungen verwendet wird. Neben der Isolierung aus Schlafmohn, sind heute mehrere Totalsynthesen bekannt. Die Synthese von Rice verläuft sehr ähnlich zur Biosynthese.



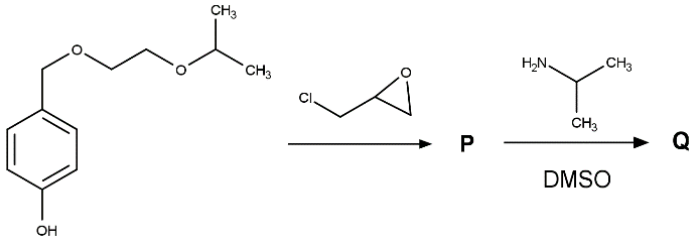
d) ***Geben*** *Sie die Strukturen der Verbindungen* ***F–O*** ***an****.*

F	**G**	**H**
I	**J**	**K**
L	**M**	**N**
O		

e) ***Geben*** *Sie* ***an****, in welchem Schritt zuerst ein Stereozentrum induziert wird.*

Kardiovaskuläre Medikamente

β-Blocker werden häufig zur Behandlung von Erkrankungen des Herz- /Kreislaufsystems, wie Bluthochdruck oder Angina Pectoris eingesetzt. Bisoprolol (**Q**) ist ein Wirkstoff dieser Medikamentenklasse. Dieser lässt sich auf folgendem Weg herstellen.



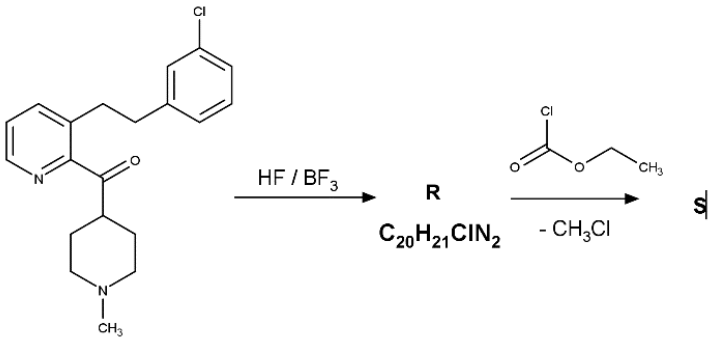
f) ***Geben*** *Sie die Strukturen von* ***P*** *und* ***Q*** ***an****.*

P	***Q***

g) ***Markieren*** *Sie alle Stereozentren in Verbindung* ***Q*** *mit einem *.*

Therapie von Allergie und Anaphylaxie

In der Behandlung von Allergien wie Heuschnupfen werden unter Anderem Antihistaminika eingesetzt. Hierzu gehört Loratadin (**S**). Die letzten Schritte der Synthese sind hier angegeben.

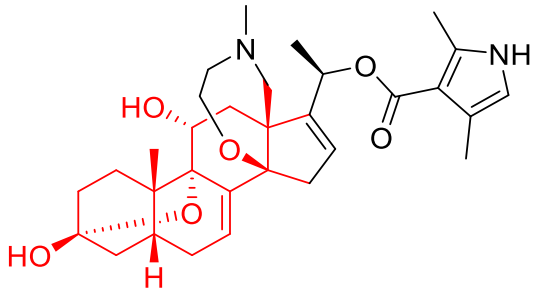


h) ***Geben*** *Sie die Strukturen der Verbindungen* ***R*** *und* ***S*** ***an****.*

R	***S***

Aufgabe 4-10 Giftige Frösche 35 Punkte

Die südamerikanischen Baumsteigerfrösche (auch als Pfeilgiftfrösche bekannt) nehmen über ihre Nahrung diverse Insektentoxine auf und sondern sie auf ihrer Haut ab. Sehr bekannt ist das Steroid (–)-Batrachotoxin (**BTX**), welches mit einer LD_{50} von 1 bis 2 µg/kg Körpergewicht zu den giftigsten Substanzen zählt. **BTX** erzwingt die Öffnung der spannungsgesteuerten Natriumkanäle in Nervenzellen und führt zu Verkrampfungen. Interessanterweise kann als Gegenmittel Tetrodotoxin (aus Kugelfischen) verabreicht werden, welches die Natriumkanäle wieder schließt.

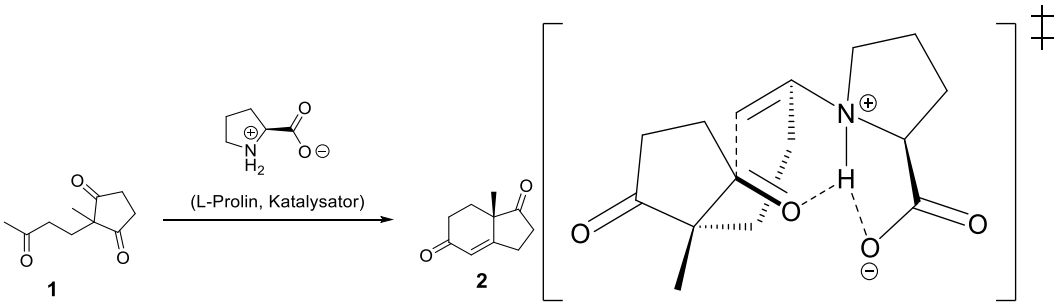


BTX

a) *Zeichen Sie die Struktur von **BTX** auf Ihren Antwortbogen ab und **markieren** Sie alle Stereozentren. **Benennen** Sie diese nach der CIP-Nomenklatur.*

b) ***Zeichnen** Sie den roten Teil von **BTX** als dreidimensionale Struktur. Legen Sie dabei vor allem Wert auf die Darstellung der Sechsringe in der korrekten Konformation. Hinweis: Starten Sie mit einem Sechsring in der Sesselkonformation und kürzen Sie alle schwarzen Teile mit „R“ ab.*

Die Synthese von **BTX** startet, wie auch die anderer Steroide, von Keton **2**, welches mithilfe der Hajos-Parrish-Eder-Sauer-Wiechert-Reaktion aus **1** unter Katalyse durch L-Prolin dargestellt wird. Dabei tritt folgender Übergangszustand auf, mit dem die Stereoselektivität der Reaktion erklärt werden kann:

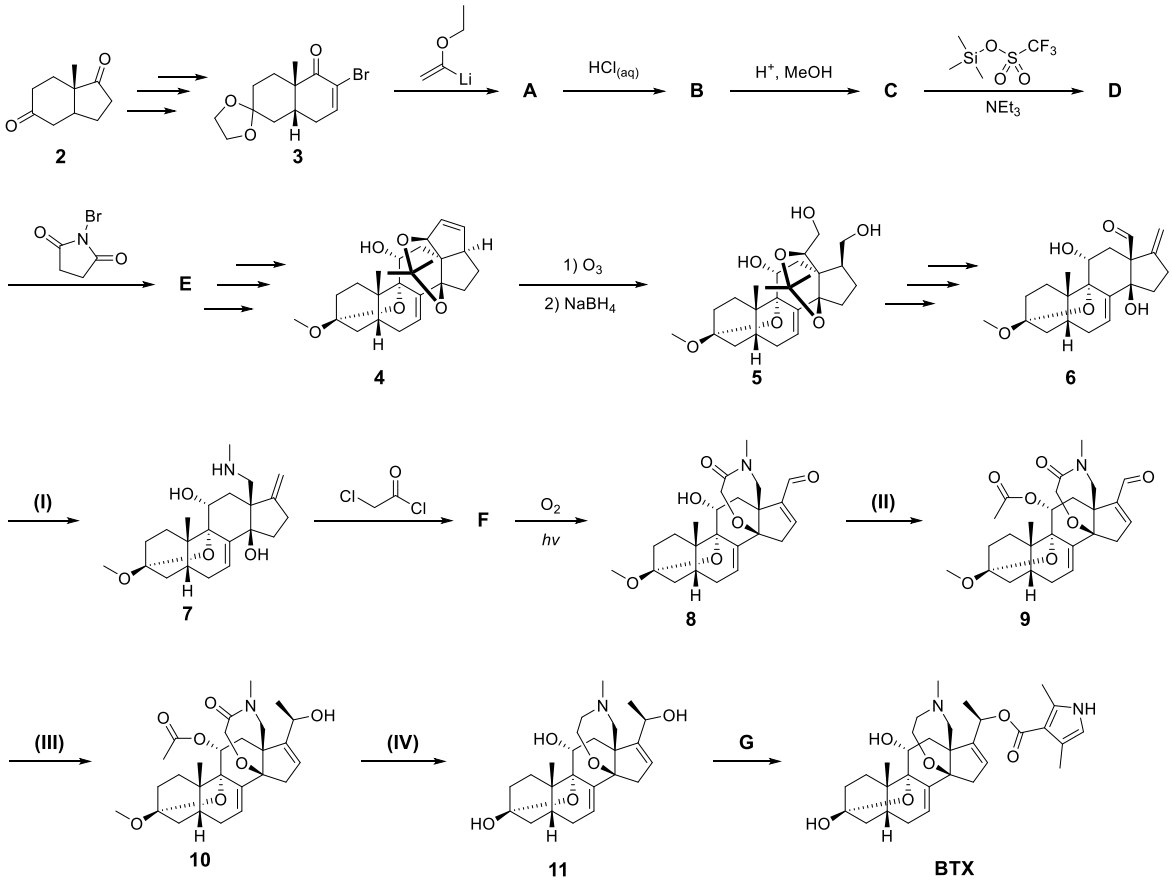


c) ***Zeichnen*** *Sie den Mechanismus der Reaktion inklusive einer dreidimensionalen Darstellung des Übergangszustandes.*

Hinweise:

- Formulieren Sie die Bildung des Iminiums ausführlich. Die Hydrolyse am Ende der Reaktion kann abgekürzt werden.
- Die Zeichnung des Übergangszustands erfolgt nach dem Zimmermann-Traxler-Modell, bei dem für die nucleophile Addition an das Keton ein sechsgliedriger Ring in Sesselkonformation angenommen wird.

Mit dem benötigten Startmaterial in der Hand kann die Totalsynthese von **BTX** beginnen:



d) ***Zeichnen*** *Sie die Strukturformeln von* ***A*** *bis* ***G****.*

Hinweis: Bei der Reaktion von ***B*** *zu* ***C*** *bildet sich ein cyclisches Vollketal, wobei sich nur ein Sauerstoff im Ring befindet. Der andere Sauerstoff ist mit einer Methylgruppe verbunden.*

A	**B**
C	**D**
E	**F**
G	

e) ***Kreuzen*** *Sie für die Reaktionsbedingungen* ***(I)*** *bis* ***(IV)*** *jeweils die am besten geeignete Möglichkeit* ***an*** *(nur eine Antwort ist jeweils richtig!).*

(I)	
☐	$MeNH_2$, dann $NaBH(OOCCF_3)_3$
☐	$MeNH_2$, dann NaH
☐	NH_3, dann MeI
☐	NH_3, dann $H_2C{=}O$, dann $LiAlH_4$
(III)	
☐	MeI
☐	MeLi
☐	Me_2SO_4
☐	MeMgBr

(II)	
☐	$(H_3CCO)_2O$
☐	$H_3CCOOH + H_2SO_4$
☐	H_3CCOF
☐	H_3CCOOH + *t*BuLi
(IV)	
☐	NaH, dann H_3O^+
☐	H_3O^+, Erhitzen, dann NaOH
☐	$NaIO_4$, dann H_3O^+
☐	$LiAlH_4$, dann H_3O^+

Internationale ChemieOlympiade

Musterlösung 4. Runde 2021

Vorname: _____

Nachname: _____

Geburtsdatum: _____

Bundesland: _____

Beginnen Sie erst, wenn das Startsignal gegeben wird.

Zeit	300 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 auf dem **Antwortbogen**, nichts anderes wird korrigiert!
Schmierpapier	Benutzen Sie die freien Rückseiten. Das dort Geschriebene wird allerdings nicht bewertet.

Viel Erfolg!

Aufgabe 4-01 ABC der Wasserstoffverbindungen 34 Punkte

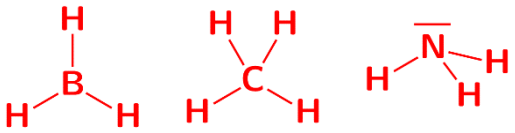
Azan (NH_3), (Mono-)Boran (BH_3) und "Carban" (CH_4) sind die ersten Vertreter der homologen Reihen von Wasserstoffverbindungen der Nichtmetallelemente der Gruppen 15, 13 und 14.

a) ***Geben*** *Sie die geometrischen Strukturen der drei Moleküle* ***an*** *und* ***erklären*** *Sie diese anhand von Lewisstrukturformeln.*

Ammoniak: trigonal-pyramidal

Monoboran: trigonal-planar

Methan: tetraedrisch



Im Boran gibt es keine freien Elektronenpaare am Zentralatom. Die Wasserstoffatome können in der trigonal-planaren Konformation den größten Abstand zueinander einnehmen. Im Methan ist das in der tetraedrischen Konformation gegeben. Im Ammoniak ist die Situation anders als im Boran, da am Stickstoffatom ein weiteres freies Elektronenpaar vorliegt, sodass eine trigonal-pyramidale Struktur gefunden wird, die der tetraedrischen insofern ähnelt, dass ein Elektronenpaar die Position eines Wasserstoffatoms besetzt.

Amminboran (Borazan, BH_6N) ist ein farbloser Feststoff der Dichte 780 kg m^{-3}, der von besonderem Interesse für die Speicherung von Wasserstoff ist: Durch thermische Zersetzung kann 1 mol Amminboran bis zu 3 mol Wasserstoff freisetzen, der dann zum Beispiel einer Brennstoffzelle zugeführt werden kann.

b) ***Nennen*** *Sie eine organische Verbindung, die isoelektronisch zum Amminboran ist und* ***begründen*** *Sie, weshalb diese bei Standardbedingungen in einem anderen Aggregatzustand auftritt.*

Isoelektronisch zum Amminboran ist das gasförmige Ethan. Während Ethan ein unpolares Molekül ist, besitzt Amminboran ein Dipolmoment durch die unterschiedlichen Elektronegativitäten von Bor und Stickstoff. Dadurch sind die intermolekularen Wechselwirkungen stärker und Amminboran ist bei Standardbedingungen fest.

c) ***Berechnen*** *Sie die Masse an Wasserstoff in 1 L Amminboran und* ***vergleichen*** *Sie mit gasförmigem Wasserstoff bei Normaldruck (101,3 kPa) und 20 °C.*

Der Massenanteil von Wasserstoff im Amminboran beträgt

$$w = \frac{6 \cdot m(\mathrm{H})}{m(\mathrm{BH_6N})} = \frac{6 \cdot 1{,}008}{10{,}811 + 6 \cdot 1{,}008 + 14{,}007} = 0{,}1959$$

1 L Amminboran hat eine Masse von

$$m = \rho V = 780\ \mathrm{kg\ m^{-3}} \cdot 0{,}001\ \mathrm{m^3} = 780\ \mathrm{g}$$

Davon sind $0{,}1959 \cdot 780\ \mathrm{g} = 153\ \mathrm{g}$ Wasserstoff.

Der Wasserstoffgehalt im Gas bei Normaldruck beträgt

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101{,}3\ \mathrm{kPa} \cdot 1\ \mathrm{L}}{8{,}3145\ \mathrm{kPa\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}} \cdot 293{,}15\ \mathrm{K}} = 41{,}6\ \mathrm{mmol}$$

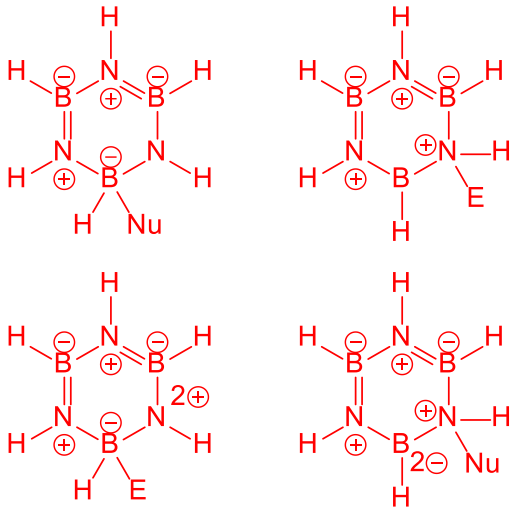
$$m = nM = 41{,}6\ \mathrm{mmol} \cdot 2{,}016\ \mathrm{mg\ mmol^{-1}} = 83{,}9\ \mathrm{mg}$$

Der Wasserstoffgehalt pro Volumen ist in Amminboran folglich fast 2000mal höher als im Gas; um einen entsprechenden Faktor müsste das Gas also komprimiert werden, um den gleichen Gehalt zu erreichen.

Als Zwischenprodukt entsteht bei der thermischen Zersetzung Borazin, das die Verhältnisformel BH_2N hat und isoelektronisch zum Benzol ist. Im Vergleich zum Benzol ist Borazin reaktiver sowohl gegenüber Elektrophilen als auch gegenüber Nukleophilen.

d) ***Begründen*** *Sie, an welchen Stellen Borazin bevorzugt nukleophil oder elektrophil angegriffen wird.* ***Zeichnen*** *und* ***bewerten*** *Sie dazu geeignete mesomere Grenzstrukturen möglicher Addukte.*

Für die Addukte eines nukleophilen oder elektrophilen Angriffs am Bor- oder Stickstoffatom ergeben sich folgende mesomere Grenzstrukturen (sowie weitere, in denen die Ladungen im Ring verteilt sind, deren Gewichte aber ähnlich sind):



Die Addukte, die nur durch Strukturen mit doppelten Formalladungen formuliert werden können, sind ungünstiger. Daher reagiert Borazin mit Nukleophilen bevorzugt am Boratom, mit Elektrophilen bevorzugt am Stickstoffatom.

Praktisch einfacher umzusetzen ist die hydrolytische Wasserstofffreisetzung aus Amminboran, die beispielsweise durch Rhodiumnanopartikel katalysiert wird. Bei einer experimentellen Untersuchung der Reaktion wurde die aus 1,37 g Amminboran freigesetzte Wasserstoffmenge zu bestimmten Zeiten bei Normaldruck (101,3 kPa) und 20 °C gemessen, dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

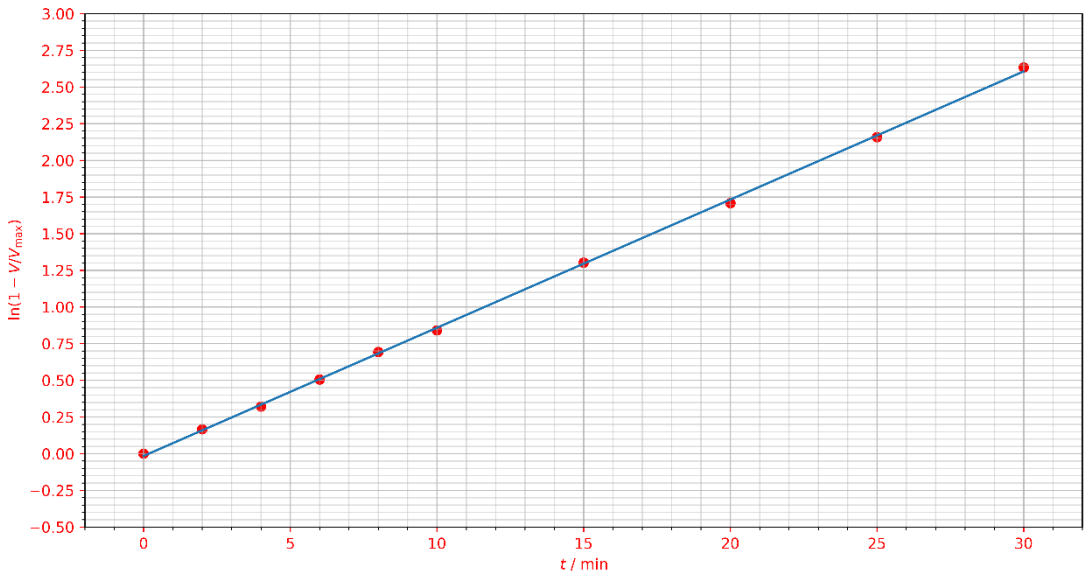
t **/ min**	***V*** **/ L**
0	0,00
2	0,49
4	0,88
6	1,27
8	1,60
10	1,82
15	2,33
20	2,62
25	2,83
30	2,97

Als weiteres Produkt wird bei der Hydrolyse unter anderem eine anionische Spezies mit einem Sauerstoffanteil von 75 % gebildet.

e) ***Stellen*** *Sie eine ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Hydrolyse* ***auf****.*

$$BH_6N + 2\,H_2O \longrightarrow NH_4^+ + BO_2^- + 3\,H_2$$

f) ***Bestimmen*** *Sie durch graphische Auftragung die Geschwindigkeitskonstante der katalysierten Reaktion (in min^{-1}), indem Sie zunächst das Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen 1. Ordnung linearisieren.*



Das Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung für die Produktbildung ist

$$V = V_{\text{max}} \cdot (1 - \mathrm{e}^{-kt})$$

Um den Exponentialterm zu isolieren, wird umgeformt zu

$$\mathrm{e}^{-kt} = 1 - \frac{V}{V_{\text{max}}}$$

Durch Logarithmieren wird eine lineare Beziehung erhalten:

$$kt = -\ln\left(1 - \frac{V}{V_{\text{max}}}\right)$$

k kann also als Geradensteigung bestimmt werden, wenn $\ln\left(1 - \frac{V}{V_{\text{max}}}\right)$ über t aufgetragen wird. Um die jeweiligen Werte zu errechnen, muss zunächst V_{max} bestimmt werden:

$$n(\mathrm{H_2}) = 3n(\mathrm{BH_6N}) = 3 \cdot \frac{1{,}37\ \mathrm{g}}{30{,}866\ \mathrm{g\ mol^{-1}}} = 133\ \mathrm{mmol}$$

$$V(\mathrm{H_2}) = \frac{n(\mathrm{H_2})RT}{p} = \frac{133\ \mathrm{mmol} \cdot 8{,}3145\ \mathrm{kPa\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}} \cdot 293{,}15\ \mathrm{K}}{101{,}3\ \mathrm{kPa}} = 3{,}20\ \mathrm{L}$$

(Alternativ kann die verbleibende Stoffmenge des Edukts zu jedem Zeitpunkt berechnet werden. Aus dem Geschwindigkeitsgesetz für den exponentiellen Zerfall

$$n = n_0 \cdot \mathrm{e}^{-kt}$$

folgt dann der lineare Zusammenhang

$$kt = \ln\left(\frac{n_0}{n}\right)$$

und die Geschwindigkeitskonstante aus der Steigung der Auftragung $y = \ln\left(\frac{n_0}{n}\right)$.)

Für $y = -\ln\left(1 - \frac{V}{V_{\text{max}}}\right)$ werden dann folgende Werte erhalten:

***t* / min**	***V* / L**	***y***
0	0,00	0,000
2	0,49	0,166
4	0,88	0,322
6	1,27	0,506
8	1,60	0,693
10	1,82	0,841
15	2,33	1,302
20	2,62	1,708
25	2,83	2,157
30	2,97	2,633

Aus der Auftragung ergibt sich die Steigung $m = k = 0{,}087\ \mathrm{min^{-1}}$.

Rhodium ist ein Übergangsmetall aus der 9. Gruppe im Periodensystem. Es kristallisiert in einer kubisch-flächenzentrierten Kugelpackung und hat eine Dichte von $1{,}238 \cdot 10^4\ \mathrm{kg\ m^{-3}}$.

g) ***Berechnen*** *Sie die Gitterkonstante des Kristallgitters von Rhodium sowie den maximalen Atomradius.*

Die kubisch-flächenzentrierte Kugelpackung enthält vier Atome pro Elementarzelle, also eine Masse von

$$m = 4 \cdot M(\mathrm{Rh}) = 4 \cdot 102{,}91\ \mathrm{u} = 411{,}64\ \mathrm{u}$$

Das Volumen der Elementarzelle ist also

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{411{,}64\ \mathrm{u}}{1{,}238 \cdot 10^4\ \mathrm{kg\ m^{-3}}} = \frac{6{,}8354\ \cdot 10^{-25}\ \mathrm{kg}}{1{,}238 \cdot 10^4\ \mathrm{kg\ m^{-3}}} = 5{,}521 \cdot 10^{-29}\ \mathrm{m^3}$$

Aus $V = a^3$ folgt die Gitterkonstante:

$$a = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{5{,}521 \cdot 10^{-29}\ \mathrm{m^3}} = 3{,}808 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m} = 380{,}8\ \mathrm{pm}$$

In der kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle enthält die Flächendiagonale $d = \sqrt{2}a$ vier Atomradien, damit ist

$$r = \frac{d}{4} = \frac{\sqrt{2}a}{4} = \frac{\sqrt{2}}{4} \cdot 380{,}8\ \mathrm{pm} = 134{,}6\ \mathrm{pm}$$

h) ***Berechnen*** *Sie die ungefähre Anzahl an Rhodiumatomen in einem perfekt kugelförmigen Nanopartikel mit 12 nm Durchmesser. Nehmen Sie dazu an, dass die Anordnung der Atome im Nanopartikel mit der Kristallstruktur übereinstimmt.*

Die höheren Homologen der Borane bilden faszinierende Strukturen aus. Ein häufiges Strukturmotiv

Das Volumen des kugelförmigen Nanopartikels ist

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(6{,}0\ \mathrm{nm})^3 = \frac{4}{3}\pi(6{,}0 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{m})^3 = 9{,}0 \cdot 10^{-25}\ \mathrm{m^3}$$

Mit der Dichte folgt daraus die Masse

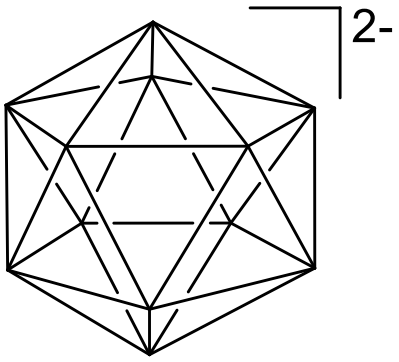
$$m = \rho V = 1{,}238 \cdot 10^4\ \mathrm{kg\ m^{-3}} \cdot 9{,}0 \cdot 10^{-25}\ \mathrm{m^3} = 1{,}1 \cdot 10^{-20}\ \mathrm{kg} = 6{,}7 \cdot 10^6\ \mathrm{u}$$

Und schließlich die Anzahl der Rhodiumatome:

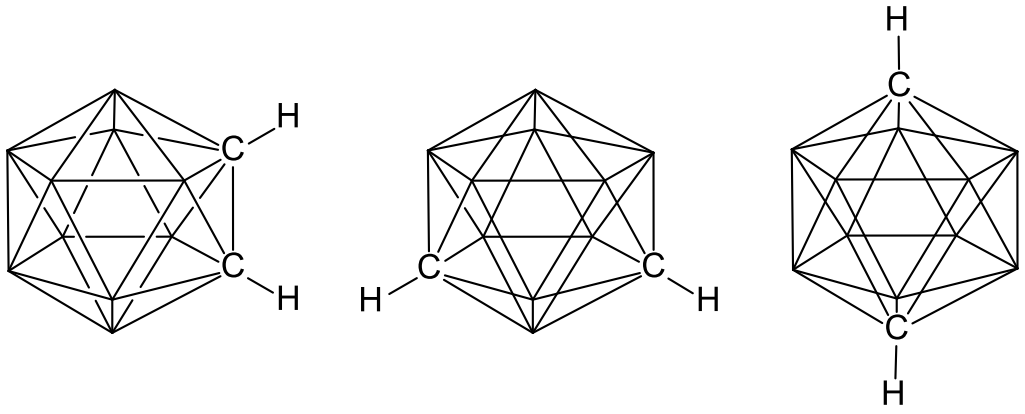
$$N = \frac{m}{M(\mathrm{Rh})} = \frac{6{,}7 \cdot 10^6\ \mathrm{u}}{102{,}91\ \mathrm{u}} = 6{,}6 \cdot 10^4$$

Das Nanopartikel enthält also etwa 66.000 Atome.

ist dabei der Ikosaeder, der im Anion $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ vollständig realisiert ist. Die nebenstehende Strichformel veranschaulicht diese Struktur: Jede Ecke des Ikosaeders repräsentiert eine B—H-Einheit, die negativen Ladungen sind über alle Boratome delokalisiert.



Daneben existieren Borane mit Heteroatomen, wie zum Beispiel die isomeren *ortho*-, *meta*- und *para*-Carborane der Summenformel $C_2B_{10}H_{12}$, in denen ein Kohlenstoffatom je ein Boratom sowie ein Elektron ersetzt. Die nicht an Boratome gebundenen Wasserstoffatome sind in den folgenden Strukturformeln explizit dargestellt, eine Ecke repräsentiert weiterhin eine B—H-Einheit.

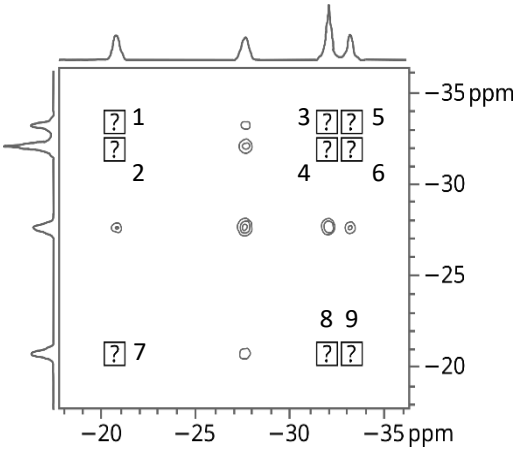


^{11}B ist ein NMR-aktiver Kern, der zur Untersuchung solcher Borane genutzt werden kann.

i) ***Geben*** *Sie* ***an****, wie viele Signale von nicht-äquivalenten Boratomen Sie in den vollständig entkoppelten* ^{11}B*-NMR-Spektren der drei Carborane erwarten.*

ortho: 4
meta: 4
para: 1

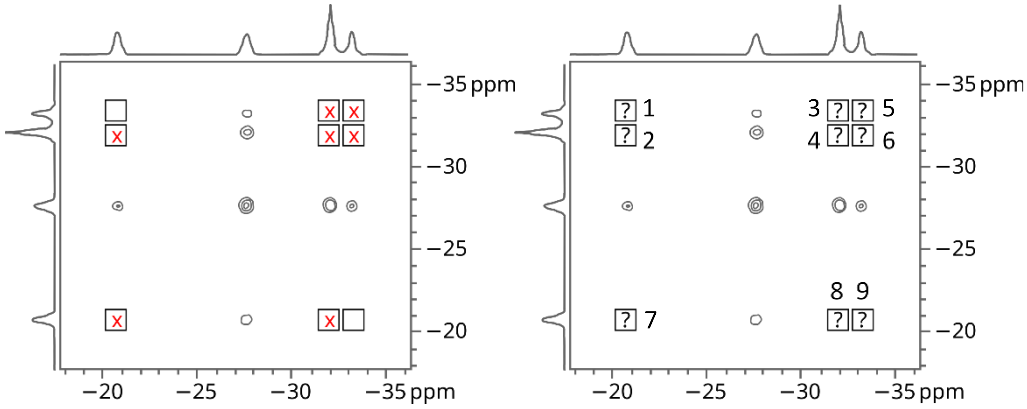
Zur genaueren Untersuchung der Heteroborane eignen sich Methoden der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie. Eine verbreitete Methode ist die homonukleare verschiebungskorrelierte NMR-Spektroskopie, auch *COSY (Correlation Spectroscopy)* genannt. Bei dieser Methode sind an der *x*- und *y*-Achse des 2D-Spektrums die eindimensionalen Spektren eines Kerns aufgetragen, hier also das ^{11}B-NMR-Spektrum. Auf der Fläche des Spektrums sind *Korrelationspeaks* durch Isolinien eingetragen, die immer dann entstehen, wenn die beiden zugehörigen Kerne unmittelbar benachbart sind. Weiterhin korreliert in einem homonuklearen Korrelationsspektrum jeder Kern mit sich selbst.



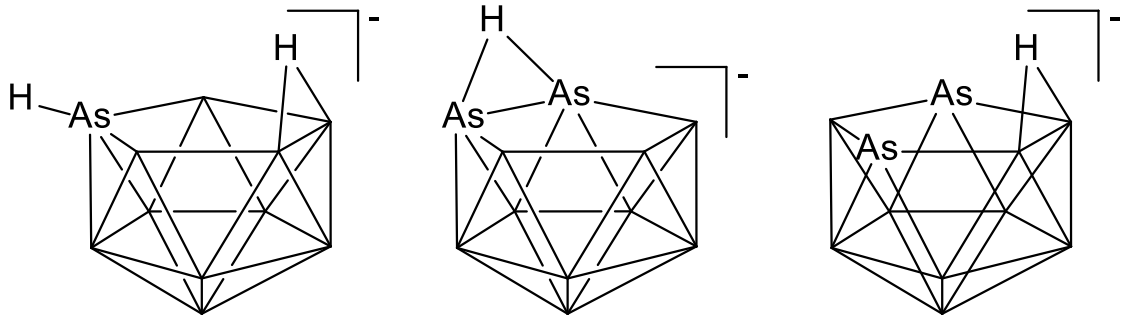
Die nebenstehende Abbildung zeigt einige Korrelationspeaks im 2D-Spektrum eines der drei Carborane.

j) ***Geben*** *Sie* ***an****, von welchem Carboran dieses Spektrum aufgenommen wurde,* ***begründen*** *Sie Ihre Entscheidung und* ***geben*** *Sie* ***an****, an welchen der nummerierten Stellen Sie weitere Korrelationspeaks erwarten.*

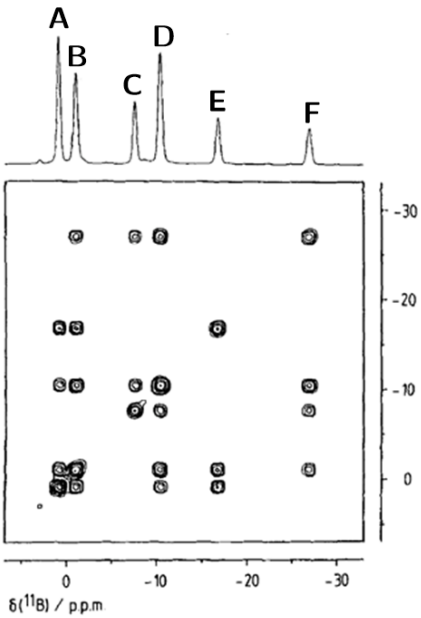
Gemäß der Zahl der Signale kommen das *ortho*- und *meta*-Carboran in Frage. Aus den dargestellten Peaks ist offensichtlich, dass es eine Borposition geben muss, die doppelt (nicht vierfach!) vorkommt und zu allen anderen nichtäquivalenten Positionen benachbart ist. Im *meta*-Carboran ist die Situation nicht gegeben, daher handelt es sich um das *ortho*-Carboran.



Neben Kohlenstoff können weitere Atome, beispielsweise aus der 15. Gruppe, in Heteroboranen auftreten. Die Strukturen der Heteroborane leiten sich von Deltaedern wie dem Ikosaeder ab, dabei können bestimmte Ecken aber auch unbesetzt bleiben.



k) ***Ordnen*** *Sie dem folgenden 2D-NMR-Spektrum dasjenige der drei Arsen-Heteroborane* ***zu****, von dem dieses Spektrum aufgenommen wurde und* ***erläutern*** *Sie Ihren Lösungsweg.*



Zunächst ist für jede der drei Strukturen die Anzahl der Kopplungspartner für alle chemisch nicht-äquivalenten Boratome zu bestimmen. Dabei werden für die Strukturen von links nach rechts folgende Anzahlen koppelnder Nachbarn erhalten:

- 5, 3, 3, 3, 3, 3
- 4, 4, 3, 3, 2, 2
- 4, 3, 3, 3, 2, 1

Zum abgebildeten Spektrum passt nur die mittlere Struktur mit den entsprechenden Anzahlen der Korrelationspeaks, die wie erwartet beobachtet werden.

Aufgabe 4-02 Nicht gleich sauer werden! 40 Punkte

Kohlenstoffdioxid ist bekanntermaßen ein farbloses, geruchloses Gas, doch erfreut es uns zum Beispiel in gelöster Form als Kohlensäure in Getränken. Auch bildet es zusammen mit Phosphorsäure und Proteinen ein Puffersystem für das Blut in unserem Körper. Ein Puffersystem ist ein System bestehend aus einer schwachen Säure und der korrespondierenden Base. Mit Hilfe der sogenannten Pufferkapazität ist es möglich, die Güte eines Puffers zu quantifizieren. Die Pufferkapazität beschreibt, wie viele H^+- oder OH^--Ionen hinzugefügt werden können, bis sich der pH-Wert um eine Einheit erhöht oder absenkt.

a) ***Kreuzen*** *Sie* ***an****, ob folgende Aussagen über Puffersysteme wahr oder falsch sind.*

	wahr	falsch
Das Kohlensäure-Bicarbonat-System ist das wichtigste Puffersystem im Blut.	X	
Ein Gemisch aus starker Säure und starker Base kann ebenfalls als Puffersystem verwendet werden.		X
Die Pufferkapazität ist unabhängig von der Konzentration der Säure im Puffersystem.		X
Ammoniumacetat (c = 1 mol/L) hat eine bessere Pufferwirkung als Essigsäure/Natriumacetat (jeweils c = 0,5 mol/L).	X	
Wird mehr konjugierte Base als Säure eingesetzt, ist der pH-Wert des Puffersystems kleiner als der pKs-Wert der Säure.		X

Beim Lösen von Kohlenstoffdioxid in Wasser läuft eine ganze Reihe von Reaktionen ab. Diese Reaktionen sind nachfolgend aufgelistet. Die zugehörigen Gleichgewichtskonstanten sind, bis auf eine, ebenfalls angegeben.

(I): $CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(l)}$ $\quad K_H = 3{,}40 \cdot 10^{-2}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{atm}}$

(II): $CO_{2(l)} + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$ $\quad K_{hyd} = 2{,}00 \cdot 10^{-3}$

(III): $H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ $\quad pK_{s,1}$

(IV): $CO_{2(l)} + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ $\quad pK_s = 6{,}35$

(V): $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$ $\quad pK_{s,2} = 10{,}33$

Der CO_2-Anteil in der Atmosphäre liegt bei ca. 400 ppm. Der Atmosphärendruck (1 atm) liegt bei 1,01325 bar.

b) ***Berechnen*** *Sie die Konzentration von H_2CO_3 in Wasser, welches im Gleichgewicht mit der Atmosphäre steht. Hinweis: Nehmen Sie eine Dichte von 1,00 g/cm³ für Wasser an, unabhängig von der Menge gelösten Kohlenstoffdioxids.*

HENRY'sches Gesetz: $K_H = \frac{c}{p}$ p = Partialdruck von CO_2

$p(CO_2) = x \cdot p_0 = 400 \cdot 10^{-6} \cdot 1{,}01325\ \text{bar} = 4{,}053 \cdot 10^{-4}\ \text{bar}$

$c(CO_{2(l)}) = p \cdot K_H = 4{,}053 \cdot 10^{-4}\ \text{bar} \cdot 3{,}40 \cdot 10^{-2}\ \text{mol/(L} \cdot 1{,}01325\ \text{bar)} = 1{,}36 \cdot 10^{-5}\ \text{mol/L}$

Konzentration von H_2O:

$c(H_2O) = n(H_2O) / V(H_2O) = m(H_2O) / (M(H_2O) \cdot V(H_2O)) = \rho(H_2O) / M(H_2O) = 55{,}6\ \text{mol/L}$

Massenwirkungsgesetz für Hydratisierung: $K_{hyd} = \frac{c(H_2CO_3)\cdot c_0}{c(CO_2)\cdot c(H_2O)}$

$$c(H_2CO_3) = \frac{K_{hyd}\cdot c(CO_{2(l)})\cdot c(H_2O)}{c_0} = \frac{2{,}00 \cdot 10^{-3} \cdot 55{,}6\ \text{mol/l} \cdot 1{,}36 \cdot 10^{-5}\text{mol/l}}{1\ \text{mol/l}} = 1{,}51 \cdot 10^{-6}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Die Gleichgewichtskonzentration von H_2CO_3 ist sehr gering, sodass sich dieser Wert sehr schlecht experimentell messen lässt. Experimentell wird daher die Gleichgewichtskonstante der vierten Reaktionsgleichung (IV) bestimmt und daraus der Wert für die eigentliche erste Säurekonstante $pK_{s,1}$ von Kohlensäure rechnerisch ermittelt.

c) ***Berechnen*** *Sie aus den gegebenen Informationen die erste Säurekonstante von Kohlensäure sowie den zugehörigen $pK_{s,1}$-Wert.* ***Geben*** *Sie* ***an****, ob es sich um eine starke, mittelstarke oder schwache Säure handelt.*

Massenwirkungsgesetz für erste Protolysestufe:

$$K_{s,1} = \frac{c(H^+)\cdot c(HCO_3^-)}{c(H_2CO_3)\cdot c_0} = \frac{c(H^+)\cdot c(HCO_3^-)}{c(CO_{2(l)})\cdot c(H_2O)} \cdot \frac{c(CO_2)\cdot c(H_2O)}{c(H_2CO_3)\cdot c_0} = \frac{K_s}{K_{hyd}}$$

Einsetzen der Werte:

$$K_{s,1} = \frac{K_s}{K_{hyd}} = \frac{10^{-6,35}}{2,00\cdot 10^{-3}} = 2,23\cdot 10^{-4}$$

$pK_{s,1}$-Wert: $pK_{s,1} = -\log_{10} K_{s,1} = -\log_{10}(2,23\cdot 10^{-4}) = 3,65$

Bei einem $pK_{s,1}$-Wert von 3,65 handelt es sich um eine mittelstarke Säure.

Obwohl Blut ein sehr gutes Puffersystem enthält, kann auch hier die Pufferwirkung bei einer zu extremen Änderung der Zusammensetzung des Blutes nicht mehr ausreichend sein. Eine zu starke Abweichung des pH-Wertes des Blutes wird von Medizinern als Azidose (pH-Wert zu niedrig) oder Alkalose (pH-Wert zu hoch) bezeichnet. Die Ursachen für eine Azidose bzw. Alkalose können vielfältig sein.

d) ***Kreuzen*** *Sie für die folgenden Ursachen* ***an****, ob eine Azidose oder Alkalose zu erwarten ist.*

	Azidose	Alkalose
Hyperventilation (erhöhte Atmungsaktivität in der Lunge)		X
Erbrechen		X
Asthma (gesenkte Atmungsaktivität in der Lunge)	X	
Diabetes (vermehrter Abbau von Fetten aufgrund Insulinmangels; Aceton, Acetessigsäure und ß-Hydroxybuttersäure als Abbauprodukte)	X	

Im Folgenden soll abgeschätzt werden, wie gut die Pufferwirkung von Blut wirklich ist. Für stark verdünnte Lösungen und sehr schwachen Säuren gilt die Henderson-Hasselbalch-Gleichung nur noch näherungsweise, da sie die Autoprotolyse des Wassers nicht berücksichtigt. Der entstehende Fehler ist im Blut deutlich größer als die pH-Schwankungen, an denen wir interessiert sind.

Um eine bessere Beschreibung des Blutpuffers zu entwickeln, wird das Blut als Modellsystem bestehend aus einer einprotonigen Säure HA mit der Säurekonstante K_1 betrachtet. In der Lösung liegen als Spezies HA, A^-, OH^- und H^+ vor. Daneben können noch andere Anionen oder Kationen präsent sein, die kollektiv als Y^- und X^+ zusammengefasst werden. Die zugehörigen Konzentrationen der Spezies seien $c(HA)$, $c(A^-)$, $c(OH^-)$ und $c(H^+)$ sowie $c(Y^-)$ und $c(X^+)$. Die Gesamtkonzentration an Säure sei definiert als $c(A) = c(HA) + c(A^-)$.

e) ***Prüfen*** *Sie durch* ***Berechnung*** *der Konzentrationsanteile von $CO_{2(l)}$, HCO_3^- und CO_3^{2-} an der Gesamtkohlensäurespezieskonzentration, ob die zweite Protolysestufe von Kohlensäure näherungsweise vernachlässigt werden kann und die Annahme des obigen Modellsystems für den Blutpuffer gerechtfertigt ist. Gehen Sie dabei von einem Blut-pH-Wert von 7,40 aus. Gehen Sie dabei für die erste Protolysestufe von dem in Gleichung (IV) gegebenem pK_s-Wert von 6,35 aus. Vernachlässigen Sie in ihren Rechnungen die Spezies H_2CO_3 komplett.*

$c(H^+)$-Konzentration: $c(H^+) = 10^{-pH} \cdot c_0 = 3{,}98 \cdot 10^{-8}$ mol/l

Anteil Kohlensäure: $x(CO_{2(l)}) = \frac{c(CO_{2(l)})}{c(CO_{2(l)}) + c(HCO_3^-) + c(CO_3^{2-})}$

$$K_s = \frac{c(H^+) \cdot c(HCO_3^-)}{c(CO_{2(l)}) \cdot c_0} = 10^{-6{,}35} \rightarrow c(HCO_3^-) = \frac{c(CO_{2(l)}) \cdot c_0 \cdot K_s}{c(H^+)}$$

$$K_{s,2} = \frac{c(H^+) \cdot c(CO_3^{2-})}{c(HCO_3^-) \cdot c_0} = 10^{-10{,}33} \quad \rightarrow c(CO_3^{2-}) = \frac{c(HCO_3^-) \cdot c_0 \cdot K_{s,2}}{c(H^+)} = \frac{c(CO_{2(l)}) \cdot c_0^2 \cdot K_s \cdot K_{s,2}}{c(H^+)^2}$$

Einsetzen der Ausdrücke für die Konzentrationen:

$$x(CO_{2(l)}) = \frac{c(CO_{2(l)})}{c(CO_{2(l)}) + c(HCO_3^-) + c(CO_3^{2-})}$$

$$x(CO_{2(l)}) = \frac{c(CO_{2(l)})}{c(CO_{2(l)}) + \frac{c(CO_{2(l)}) \cdot c_0 \cdot K_s}{c(H^+)} + \frac{c(CO_{2(l)}) \cdot c_0^2 \cdot K_s \cdot K_{s,2}}{c(H^+)^2}}$$

$$x(CO_{2(l)}) = \frac{c(H^+)^2}{c(H^+)^2 + c_0 \cdot K_s \cdot c(H^+) + c_0^2 \cdot K_s \cdot K_{s,2}}$$

$$x(CO_{2(l)}) = \frac{(10^{-7{,}40}\ \text{mol/l})^2}{(10^{-7{,}40})^2 + 10^{-6{,}35} \cdot 10^{-7{,}40} + 10^{-6{,}35} \cdot 10^{-10{,}33})\ \text{mol}^2/\text{l}^2}$$

$$x(CO_{2(l)}) = 0{,}082$$

Anteil Hydrogencarbonat:

$$x(HCO_3^-) = \frac{c(HCO_3^-)}{c(CO_{2(l)})} x(CO_{2(l)}) = \frac{c(H_2O) \cdot K_s}{c(H^+)} x(H_2CO_3)$$

$$x(HCO_3^-) = \frac{c(H^+) \cdot c(H_2O) \cdot K_s}{c(H^+)^2 + c_0 \cdot K_s \cdot c(H^+) + c_0^2 \cdot K_s \cdot K_{s,2}} = 0{,}917$$

Anteil Carbonat:

$$x(CO_3^{2-}) = \frac{c(CO_3^{2-})}{c(HCO_3^-)} x(HCO_3^-) = \frac{c_0 \cdot c(H_2O) \cdot K_s \cdot K_{s,2}}{c(H^+)^2 + c_0 \cdot K_s \cdot c(H^+) + c_0^2 \cdot K_s \cdot K_{s,2}} = 1{,}1 \cdot 10^{-3}$$

$x(CO_3^{2-}) \gg x(H_2CO_3)$, damit ist die Annahme gerechtfertigt.

f) *Liefert das Modellsystem für den Blutpuffer, bei dem nur die erste Protolysestufe der Kohlensäure berücksichtigt wird, eher im Falle einer Azidose oder einer Alkalose genauere Werte?* ***Begründen*** *Sie kurz.*

Die Konzentrationsanteile sind pH-abhängig, bei geringerem pH wird mehr der protonierten Formen ($CO_{2(l)}$, HCO_3^-) vorliegen, welche der betrachteten Näherung entsprechen.

Demnach kann damit eine Azidose besser beschrieben werden.

In den folgenden Aufgabenteilen soll das bei e) beschriebene Modellsystem für den Blutpuffer etwas genauer betrachtet werden.

Hinweis: Volumenänderungen bei der Zugabe von Reagenzien sollen bei allen Berechnungen vernachlässigt werden.

g) ***Geben*** *Sie eine Gleichung für die Ladungsneutralität der Lösung* ***an****, sowie die relevanten Massenwirkungsgesetze für Säure und Wasser im Modellsystem.*

Ladungsneutralität: $c(H^+) + c(X^+) = c(A^-) + c(OH^-) + c(Y^-)$

Massenwirkungsgesetz für Säure: $K_1 = \frac{c(H^+)\cdot c(A^-)}{c(HA)\cdot c_0}$

Autoprotolyse des Wassers: $K_w = \frac{c(H^+)\cdot c(OH^-)}{c_0^2}$

Die Gleichungen in der Lösung von g) können durch elegantes Umstellen und Eliminieren auf eine Gleichung gebracht werden, die $c(H^+)$ in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration an Säure $c(A)$ und Konstanten ausdrückt. Diese Gleichung (1) ist analytisch nach $c(H^+)$ auflösbar, jedoch werden die Ausdrücke dafür kompliziert, sodass hier nur eine implizite Angabe erfolgt.

$$c(H^+)^3 + c(H^+)^2\left(c_0 K_1 + c(X^+) - c(Y^-)\right) - c(H^+)\cdot\left(K_w c_0^2 + K_1 c_0\left(c(A) - c(X^+) + c(Y^-)\right) - K_1 K_w c_0^3 = 0 \quad (1)$$

Im Folgenden wird nun betrachtet, wie das Puffersystem auf eine "Störung", also die Zugabe einer starken Säure.

An dieser Stelle spielen auch die im Blut vorhandenen Kat- und Anionen eine sehr wichtige Rolle. Im Blut gibt es vier in relevanten Konzentrationen vorkommende Kationen, deren Konzentrationen in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet sind.

Kation	c in mmol/L	Kation	c in mmol/L
Na^+	138,8	Ca^{2+}	4,1
K^+	4,1	Mg^{2+}	0,7

h) ***Berechnen*** *Sie ausgehend von den gegebenen Kationenkonzentrationen die Konzentration* $c(X^+)$ *im zugehörigen Modellsystem.*

$c(X^+) = c(Na^+) + c(K^+) + 2\,c(Ca^{2+}) + 2\,c(Mg^{2+}) = 152{,}5$ mmol/L

Eine Azidose kann nun gut simuliert werden durch formale Zugabe einer starken Säure HY der Konzentration c_y. Es kommt zu einer Änderung des pH-Wertes und einer Erhöhung der Anionenkonzentration. Die Kationenkonzentration $c(X^+)$ ändert sich bei der Zugabe der starken Stäure nicht, sodass über Gleichung (1) die Anionenkonzentration in Abhängigkeit des pH-Wertes gemessen werden kann.

Als Säurekonstante nehmen wir den experimentell beobachteten Wert von Kohlensäure (6,35) an, als normalen pH-Wert des Blutes 7,40. Die Gesamtkonzentration an Kohlensäurespezies sei 25 mmol/L.

i) ***Berechnen*** *Sie, welche Konzentration c_y einer starken Säure maximal aufgenommen werden kann, bevor sich der pH-Wert um 0,03 ändert.*

Gleichung (1) umgestellt nach $c(\mathrm{Y^-})$ ergibt

$$c(\mathrm{Y^-}) = \frac{c(\mathrm{H^+})^3 + c(\mathrm{H^+})^2\left(c_0 K_1 + c(\mathrm{X^+})\right) - c(\mathrm{H^+})\left(K_\mathrm{w} c_0{}^2 + K_1 c_0\left(c(\mathrm{A}) - c(\mathrm{X^+})\right)\right) - K_1 K_\mathrm{w} c_0{}^3}{c(\mathrm{H^+})^2 + K_1 c_0\, c(\mathrm{H^+})}$$

bei pH=7,37: $c(\mathrm{Y^-})_{7,37} = 129{,}68\ \frac{\mathrm{mmol}}{\mathrm{L}}$

bei pH=7,40: $c(\mathrm{Y^-})_{7,40} = 129{,}55\ \frac{\mathrm{mmol}}{\mathrm{L}}$

Die maximale Konzentration an starker Säure, die aufgenommen werden kann, ergibt sich als Differenz dieser beiden Werte.

$$c_y = c(\mathrm{Y^-})_{7,37} - c(\mathrm{Y^-})_{7,40} = 0{,}13\ \frac{\mathrm{mmol}}{\mathrm{L}} = 1{,}3 \cdot 10^{-4}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$$

Aufgabe 4-03 Saurer Regen auf der Venus 29 Punkte

In der Venusatmosphäre herrschen extreme Bedingungen, da sie zum einen sehr dicht ist und zum anderen zum größten Teil (96,5 %) aus Kohlenstoffdioxid besteht, das infolge eines galoppierenden Treibhauseffektes extreme Temperaturen hervorruft. An der Planetenoberfläche werden im Mittel Temperaturen von 465 °C und Drücke von 90,0 bar gemessen. Außerdem ist in der Venusatmosphäre aufgrund von vulkanischer Aktivität eine relativ große Menge an Schwefelverbindungen – unter anderem Schwefelsäure – enthalten.

Schwefelsäure hat bei Standarddruck ($p^{\ominus} = 1\,\text{bar}$) eine Verdampfungsenthalpie von $\Delta_\text{v}H^{\ominus} = 50{,}0\,\text{kJ mol}^{-1}$ und siedet bei 337 °C.

a) ***Berechnen*** *Sie die Verdampfungsentropie am Siedepunkt bei Standarddruck.*

$$\Delta_\text{v}S^{\ominus} = \frac{\Delta_\text{v}H^{\ominus}}{T_\text{v}} = \frac{5{,}00 \cdot 10^4\,\text{J mol}^{-1}}{(337 + 273{,}15)\,\text{K}} = 81{,}9\,\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Zur thermodynamischen Beschreibung des Phasenübergangs zwischen Flüssigkeit und Gas kann genutzt werden, dass die chemischen Potentiale μ_i in den beiden Phasen gleich sind, wenn die Phasen im chemischen Gleichgewicht stehen:

$$\mu_\text{Flüssigkeit} = \mu_\text{Gas}$$

Die Änderung des chemischen Potentials mit der Temperatur T und dem Druck p kann dabei mit der Gibbs-Duhem-Beziehung unter Verwendung der molaren Entropie S_m und des molaren Volumens V_m der jeweiligen Phase beschrieben werden:

$$\text{d}\mu_i = -S_{\text{m},i}\text{d}T + V_{\text{m},i}\text{d}p$$

Die Gibbs-Duhem-Beziehung kann verwendet werden, um die Druckabhängigkeit des Siedepunktes zu berechnen, da entlang der Dampfdruckkurve (Phasengrenzline flüssig – gasförmig im Phasendiagramm) die Veränderung der chemischen Potentiale der beiden Phasen gleich ist:

$$\text{d}\mu_\text{Flüssigkeit} = \text{d}\mu_\text{Gas}$$

b) ***Leiten*** *Sie einen Ausdruck für die Druckabhängigkeit der Siedetemperatur* ***her****. Nehmen Sie dabei an, dass das Volumen der Flüssigkeit gegenüber dem Gasvolumen vernachlässigbar klein ist und sich das Gas ideal verhält. Für die Volumenänderung bei der Verdampfung gilt also:*

$$\Delta_\text{v}V = V_\text{m,Gas} - V_\text{m,Flüssigkeit} \approx V_\text{m,Gas} = \frac{RT}{p}$$

Nehmen Sie weiterhin an, dass die Verdampfungsenthalpie im betrachteten Temperaturbereich temperaturunabhängig ist.

$$\text{d}\mu_\text{l} = \text{d}\mu_\text{g}$$

$$\Leftrightarrow\ -S_\text{m,l}\text{d}T + V_\text{m,l}\text{d}p = -S_\text{m,g}\text{d}T + V_\text{m,g}\text{d}p$$

$$\Leftrightarrow -(S_\text{m,g} - S_\text{m,l})\text{d}T + (V_\text{m,g} - V_\text{m,l})\text{d}p = 0$$

$$\Leftrightarrow \Delta_\text{v}V \cdot \text{d}p = \Delta_\text{v}S \cdot \text{d}T$$

$$\Leftrightarrow \frac{RT}{p} \cdot \text{d}p = \frac{\Delta_\text{v}H}{T} \cdot \text{dT} \quad \Leftrightarrow \int \frac{1}{p}\text{d}p = \frac{\Delta_\text{v}H}{R}\int \frac{1}{T^2}\text{d}T$$

$$\Leftrightarrow \ln\frac{p_1}{p_0} = \frac{\Delta_\text{v}H}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right) \Leftrightarrow T_1 = \frac{1}{\frac{1}{T_0} - \frac{R}{\Delta_\text{v}H}\cdot\ln\left(\frac{p_1}{p_0}\right)}$$

Falls Sie Teilaufgabe *b)* nicht gelöst haben, verwenden Sie in der nächsten Teilaufgabe die folgende Formel für die Druckabhängigkeit der Verdampfungsentropie idealer Gase.

$$\Delta_\mathrm{v} S_1 = \Delta_\mathrm{v} S_0 - R \cdot \ln\left(\frac{p_1}{p_0}\right)$$

c) ***Berechnen*** *Sie die Siedetemperatur (in °C) von Schwefelsäure bei dem Druck an der Venusoberfläche unter der Annahme, dass die Druckabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie vernachlässigbar ist und dass Schwefelsäure in der Gasphase näherungsweise als ideales Gas modelliert werden kann.*

$$T_1 = \frac{\Delta_\mathrm{v} H}{\Delta_\mathrm{v} S_1} = \frac{\Delta_\mathrm{v} H}{\Delta_\mathrm{v} S_0 - R \cdot \ln\left(\frac{p_1}{p_0}\right)} = \frac{\Delta_\mathrm{v} H}{\frac{\Delta_\mathrm{v} H}{T_0} - R \cdot \ln\left(\frac{p_1}{p_0}\right)} = \frac{1}{\frac{1}{T_0} - \frac{R}{\Delta_\mathrm{v} H} \cdot \ln\left(\frac{p_1}{p_0}\right)}$$

$$= 1{,}12 \cdot 10^3\ \mathrm{K} = 850\ °\mathrm{C}$$

d) ***Beurteilen*** *Sie, ob die Schwefelsäure an der Venusoberfläche als Flüssigkeit oder als Gas vorliegt.*

$$T_\mathrm{vap} = 850\ °\mathrm{C} > T = 465\ °\mathrm{C}$$

Die Schwefelsäure auf der Venusoberfläche ist flüssig.

In der oberen Venusatmosphäre wird SO_2 durch die Sonneneinstrahlung photochemisch gespalten und reagiert mit Wasser zu Schwefelsäure-Monohydrat (genau genommen Oxonium-Hydrogensulfat) und Schwefel-Aerosol (elementarem Schwefel). Aufgrund der tiefen Temperatur in der oberen Atmosphäre kondensiert das entstandene Schwefelsäure-Monohydrat zu Tröpfen, die dann auf die Oberfläche abregnen.

e) ***Stellen*** *Sie eine Reaktionsgleichung für die Bildung von Schwefelsäure in der Venusatmosphäre* ***auf****.*

$$3\ \mathrm{SO_2} + 4\ \mathrm{H_2O} \xrightarrow{h\nu} 2\ \mathrm{H_2SO_4} \cdot \mathrm{H_2O} + \mathrm{S}$$

f) ***Berechnen*** *Sie die Konzentration der Schwefelsäure (in Massenprozent) in den Regentropfen.*

$$w(\mathrm{H_2SO_4}) = \frac{m(\mathrm{H_2SO_4})}{m(\mathrm{H_2SO_4}) + m(\mathrm{H_2O})} = \frac{1}{1 + \frac{m(\mathrm{H_2O})}{m(\mathrm{H_2SO_4})}} = \frac{1}{1 + \frac{n(\mathrm{H_2O})}{n(\mathrm{H_2SO_4})} \cdot \frac{M(\mathrm{H_2}O)}{M(\mathrm{H_2SO_4})}}$$

$$= \frac{1}{1 + \frac{18{,}0153\ \mathrm{g\ mol^{-1}}}{98{,}0785\ \mathrm{g\ mol^{-1}}}} = 84{,}5\ \%$$

Bei der Reaktion von Schwefeltrioxid mit Schwefelsäure entsteht in einer Gleichgewichtsreaktion die sogenannte „rauchende Schwefelsäure“.

$$\mathrm{SO_3} + \mathrm{H_2SO_4} \rightleftharpoons \mathrm{H_2S_2O_7}$$

g) ***Berechnen*** *Sie die Masse rauchender Schwefelsäure, die mit 1 g Schwefelsäure-Monohydrat gemischt werden muss, um Schwefelsäure mit einer Massenkonzentration von 98 % zu erhalten.*

$$V = \frac{nRT}{p} = n \cdot \frac{R \cdot (465+273{,}15)\,\mathrm{K}}{90\ \mathrm{bar}}$$

$$n(\mathrm{SO_2}) = \frac{m_0 \cdot w}{M(\mathrm{H_2SO_4})}$$

$$V(\mathrm{SO_2}) = 6{,}81\ \mathrm{mL}$$

$$n(\mathrm{O_2}) = \frac{1}{2} n(\mathrm{SO_2})$$

$$V(\mathrm{O_2}) = \frac{1}{2} V(\mathrm{SO_2}) = 3{,}41\ \mathrm{mL}$$

$$n(\mathrm{H_2O}) = n(\mathrm{SO_2}) + \frac{m_0(1-w)}{M(\mathrm{H_2O})}$$

$$V(\mathrm{H_2O}) = 7{,}57\ \mathrm{mL}$$

Auf der Oberfläche angekommen zersetzt sich die Schwefelsäure aufgrund der hohen Temperatur langsam wieder und es entstehen SO_2, H_2O und O_2, die wieder in die Atmosphäre aufsteigen, sodass ein Kreislauf entsteht.

h) ***Stellen*** *Sie eine Reaktionsgleichung für den Zerfall von Schwefelsäure* ***auf****.*

$$\mathrm{H_2SO_4} \rightleftharpoons \mathrm{H_2O} + \mathrm{SO_2} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2}$$

i) ***Berechnen*** *Sie die Volumina der Reaktionsprodukte, die beim Zerfall eines Regentropfens (1 g) mit einer Massenkonzentration von 98 % bei Oberflächenbedingungen entstehen. Nehmen Sie an, dass der Zerfall der Schwefelsäure vollständig und irreversibel verläuft und dass sich alle Gase ideal verhalten.*

Sei

$$m_0 = 1\ \mathrm{g}, w_0 = 84{,}5\ \%, w_1 = 98\ \%, m_1 = ?$$

$$m_0(\mathrm{H_2SO_4}) = m_0 \cdot w_0$$

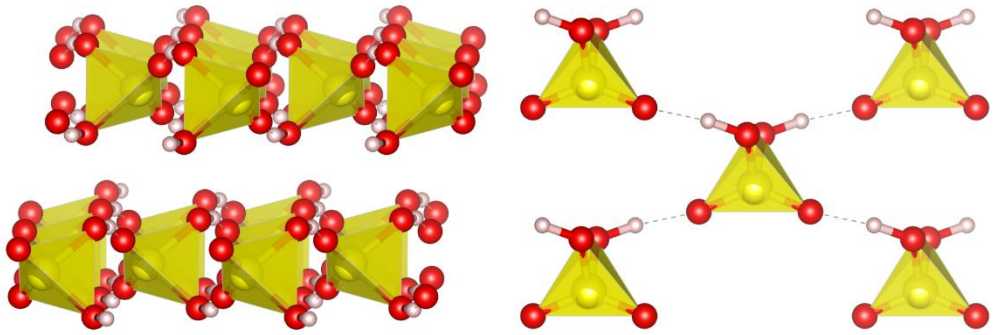
$$m_1(\mathrm{H_2SO_4}) = m_{\mathrm{ges}} \cdot w_1$$

$$= m_0(\mathrm{H_2SO_4}) + n(\mathrm{H_2S_2O_7}) \cdot M(\mathrm{H_2SO_4}) \cdot 2$$

$$= m_0(\mathrm{H_2SO_4}) + m_1 \cdot \frac{M(\mathrm{H_2SO_4})}{M(\mathrm{H_2S_2O_7})} \cdot 2 \Leftrightarrow (m_0 + m_1) \cdot w_1 = m_0(\mathrm{H_2SO_4}) + m_1 \cdot \frac{M(\mathrm{H_2SO_4})}{M(\mathrm{H_2S_2O_7})} \cdot 2$$

$$\Leftrightarrow m_1 = \frac{m_0(w_1 - w_0)}{\frac{M(\mathrm{H_2SO_4})}{M(\mathrm{H_2S_2O_7})} \cdot 2 - w_1} = \frac{1\ \mathrm{g} \cdot (98\ \% - 84{,}5\ \%)}{\frac{98{,}0785\ \mathrm{g\ mol^{-1}}}{178{,}142\ \mathrm{g\ mol^{-1}}} \cdot 2 - 98\ \%} = 1{,}116\ \mathrm{g}$$

Durch einen Meteoriteneinschlag werden einige Schwefelsäuretröpfchen in den Weltraum geschleudert, wo sie sofort zu fester Schwefelsäure erstarren. In der Kristallstruktur von Schwefelsäure ordnen sich die Schwefelatome in hexagonalen Schichten an und innerhalb einer Schicht sind die Schwefelsäuremoleküle mit je vier benachbarten Molekülen über Wasserstoffbrücken verbunden. Nehmen Sie an, dass die Wasserstoffatome im Kristall aufgrund der schnellen Abkühlung nicht perfekt geordnet sind.



j) ***Berechnen*** *Sie die molare Entropie am absoluten Nullpunkt im Schwefelsäurekristall unter der Annahme, dass für jedes der beiden Wasserstoffatome eines Schwefelsäuremoleküls zwei stabile, gleich wahrscheinliche Atompositionen möglich sind.*

Die Konfigurationsentropie in einer Struktur kann nach Boltzmann aus der Anzahl der möglichen Mikrozustände W berechnet werden.

$S = k_\mathrm{B} \ln W$

$S = k_\mathrm{B} \ln\left(2^{2^{N_\mathrm{A}}}\right) = k_B \cdot N_\mathrm{A} \cdot \ln(4) = R \cdot \ln(4) = 11{,}5\ \mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}}$

Betrachten Sie nun die Anordnung von Wasserstoffatomen um einen zentralen SO_4-Tetraeder.

k) ***Geben*** *Sie* ***an****, wie viele Möglichkeiten es insgesamt für die Anordnung von Wasserstoffatomen an den vier Eckpositionen gibt. Listen Sie dabei alle verschiedenen möglichen chemischen Spezies auf (z.B. HSO_4^-) und geben Sie jeweils an, wie viele Möglichkeiten für eine Spezies existieren.*

Insgesamt: $2^4 = 16$ Anordnungen

$H_4SO_4^{2+}: 1$

$H_3SO_4^{+}: 4$

$H_2SO_4: 6$

$HSO_4^{-}: 4$

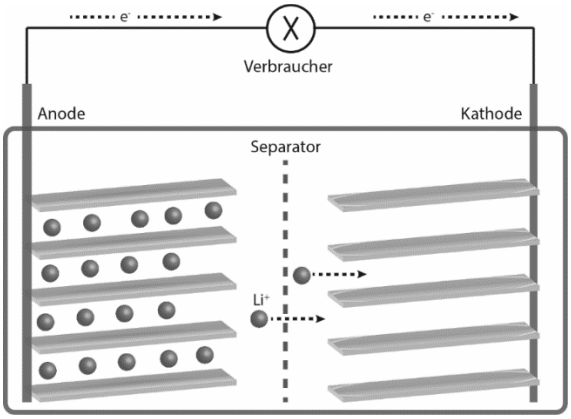
$SO_4^{2-}: 1$

Aufgabe 4-04 Die Chemie in der Tasche: Li-Ionen-Akkus 23 Punkte

Für den mobilen Energiemarkt sind Li-Ionen-Akkumulatoren nicht mehr wegzudenken. Lithium eignet sich besonders aufgrund seiner geringen Masse und des äußerst negativen Elektrodenpotentials für portable Energiespeicherung. In der folgenden Abbildung wird schematisch die Entladung eines Li-Ionen Akkus dargestellt. Zwei unterschiedliche, oft schichtartig aufgebaute Materialien bilden die Anode und Kathode des Systems. Sie müssen in der Lage sein, mit unterschiedlicher thermodynamischer Triebkraft Li-Ionen einzubauen (= zu interkalieren). Die Trennung der zwei Redoxprozesse liefert bewegte Elektronen in einem externen Stromkreis. Ist dieser Prozess reversibel, wird das System Akkumulator genannt. Im untenstehenden Beispiel liefert die Li-Ionen-Batterie eine Spannung von

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Kathode}} - E^\circ_{\text{Anode}} = 1{,}11\ \text{V} - (-3{,}04\ \text{V}) = 4{,}15\ \text{V}$$

bei Standardbedingungen.



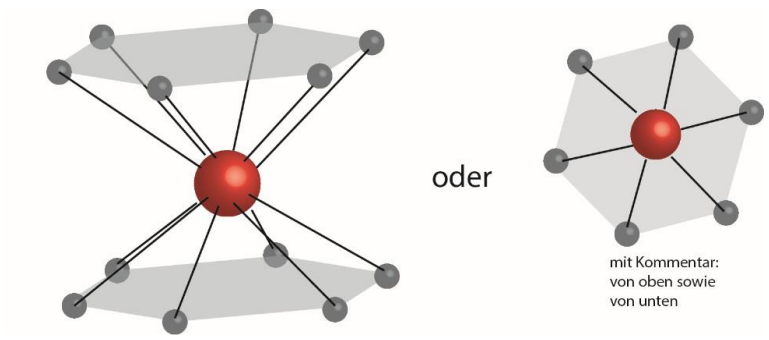
a) *In der Praxis werden zumeist Graphit und $LiCoO_2$ als Anode bzw. Kathode verwendet. Die maximale Lithium-Interkalation in Graphit beträgt 1:6 n(Li):n(C).* ***Formulieren*** *Sie die jeweiligen Halbzellengleichungen als Reduktionsgleichung.*

$Li^+ + 6\ C + e^- \rightarrow LiC_6$

$Li^+ + CoO_2 + e^- \rightarrow LiCoO_2$ oder $xLi^+ + Li_yCoO_2 + e^- \rightarrow Li_{x+y}CoO_2$

b) ***Skizzieren*** *Sie die Umgebung eines Li-Ions in LiC_6 und* ***geben*** *Sie die Koordinationszahl* ***an****.* ***Nennen*** *Sie die zwei vorrangingen strukturellen Veränderungen im Vergleich zu hexagonalem Graphit.*

CN = 12



Größerer Abstand zwischen den Graphitschichten. Graphitschichten nicht mehr versetzt wie in Graphit, sondern exakt übereinander (AAA gegenüber ABA oder ABC.) Anmerkung: Die 3R-Struktur ist auch exakt übereinandergeschichtet, allerdings tritt sie sehr selten auf.

Ein Li-Ionen Akku mit einer Kapazität von 2600 mAh soll für ein Handy konstruiert werden.

c) ***Berechnen*** *Sie die benötigte Masse an Graphit für den Bau des Akkus.*

ACHTUNG: Molare Masse von Graphit ist hier 6 mal so groß wie von Kohlenstoff, da es 6 Kohlenstoffatome für die Einlagerung von einem Li-Kation bedarf! Falls die molare Masse von LiC_6 verwendet wird, kann dies auch als richtig gewertet werden.

$$m(Graphit) = \frac{Q \cdot M(Graphit)}{zF} = \frac{2{,}600\ \mathrm{Ah} \cdot 6 \cdot 12\ \mathrm{g/mol}}{1 \cdot 96485\ \mathrm{As/mol}} \cdot \frac{3600\ \mathrm{s}}{\mathrm{h}} = 6{,}98\ \mathrm{g}$$

Effiziente Lade- und Entlade-Charakteristiken basieren vor allem auf guter Li-Ionen Leitfähigkeit im Elektrolyten. Abhängig vom Lösemittel kann das gelöste Li-Salz (z.B. $LiPF_6$) durch Ionenpaarbildung deaktiviert werden:

$$\mathrm{Li^+_{(solv)}} + \mathrm{PF^-_{6\,(solv)}} \rightleftharpoons \mathrm{LiPF_{6\,(Ionenpaar)}} \qquad \Delta G_{IP} = 1{,}92\ \mathrm{kJ/mol}$$

d) ***Berechnen*** *Sie das Elektrodenpotential der Anode unter Berücksichtigung der Ionenpaarbildung bei 20 °C. Die Anfangskonzentration des verwendeten Elektrolytsalzes beträgt* $c_0(\mathrm{LiPF_6}) = 8\ \mathrm{mol/L}$.

Zunächst wird die Gleichgewichtskonstante K_{IP} berechnet.

$$K_{IP} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{1920\ \mathrm{J/mol}}{8{,}314\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}} \cdot 293{,}15\ \mathrm{K}}\right) = 0{,}455$$

Die gesuchte Größe ist die Konzentration der Li-Ionen ($c/c_0 = x$).

$$\mathrm{Li^+_{(solv)}} + \mathrm{PF^-_{6\,(solv)}} \rightleftharpoons \mathrm{LiPF_{6\,(Ionenpaar)}}$$

xc_0 $\quad$ xc_0 $\quad$ $(1-x)c_0$

Daraus ergibt sich für das Massenwirkungsgesetz:

$$K_{IP} = \frac{1-x}{x^2 \cdot c_0} \Leftrightarrow x^2 + \frac{x}{c_0 K_{IP}} - \frac{1}{c_0 K_{IP}} = 0$$

$$x_{1,2} = -\frac{1}{2 \cdot c_0 K_{IP}} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{2 \cdot c_0 K_{IP}}\right)^2 - \left(-\frac{1}{c_0 K_{IP}}\right)} = -0{,}679 \text{ und } 0{,}404$$

Damit kann (mit Aktivität ≈ Konzentration und Aktivität von Feststoffen = 1) das Halbzellenpotential berechnet werden:

$$E_{Anode} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(c(\mathrm{Li^+})\right) = -3{,}04\ \mathrm{V} + \frac{8{,}314\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}} \cdot 293{,}15\ \mathrm{K}}{1 \cdot 96485\frac{\mathrm{As}}{\mathrm{mol}}} \cdot \ln\left(8\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} \cdot 0{,}404\right) = -3{,}01\ \mathrm{V}$$

e) ***Berechnen*** *Sie die Gesamtspannung der Batterie.*

Die Konzentration der Li-Ionen wirkt sich auf beide Halbzellen exakt gleich aus.

$$\Delta E = E_{\mathrm{Kathode}} - E_{\mathrm{Anode}}$$

$$= E^\circ_{\mathrm{Kathode}} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(c(\mathrm{Li^+})\right) - \left(E^\circ_{\mathrm{Anode}} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(c(\mathrm{Li^+})\right)\right) = E^\circ_{\mathrm{Kathode}} - E^\circ_{\mathrm{Anode}} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\frac{c(\mathrm{Li^+})}{c(\mathrm{Li^+})}\right)$$

$$= E^\circ_{\mathrm{Kathode}} - E^\circ_{\mathrm{Anode}} = 4{,}15\ \mathrm{V}$$

Ionische Flüssigkeiten (A^+B^-) werden aktuell als Elektrolytsolvens untersucht. Sie bieten den Vorteil, dass sie im Gegensatz zu herkömmlichen Lösemitteln nicht brennbar sind. Allerdings kann das Anion B^- ebenfalls Ionenpaare mit Li-Ionen bilden ($K_{IP,B} = 2$). In einem Experiment wurden die folgenden Gleichgewichtskonzentrationen ermittelt: Li-Ionen in Ionenpaaren = $0{,}94\,\frac{\text{mol}}{\text{L}}$, $c(PF_6^-) = 0{,}8\,\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ und $c(B^-) = 0{,}65\,\frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

f) ***Bestimmen*** *Sie die Konzentration der freien Li-Ionen im Elektrolyten mit ionischen Flüssigkeiten. Falls Sie Aufgabenteil d nicht gelöst haben, nehmen sie $K_{IP} = 0{,}7$ für die Gleichgewichtskonstante der Ionenpaarbildung von $LiPF_6$ an.*

Zunächst wird die Reaktionsgleichung für das Ionenpaar aus Li^+ und B^- aufgestellt. Die jeweiligen Konzentrationen werden mit Variablen versehen.

$$\mathrm{Li^+_{(solv)}} + \mathrm{B^-_{(solv)}} \rightleftharpoons \mathrm{LiB_{(Ionenpaar)}} \qquad K_{IP,B} = 2$$

$x \qquad b \qquad p_1$

$$\mathrm{Li^+_{(solv)}} + \mathrm{PF^-_{6\,(solv)}} \rightleftharpoons \mathrm{LiPF_{6\,(Ionenpaar)}} \quad K_{IP} = 0{,}455$$

$x \qquad y \qquad p_2$

x is gesucht. b, y und p (=p_1+p_2) sind bekannt.

Massenwirkungsgesetz aufstellen:

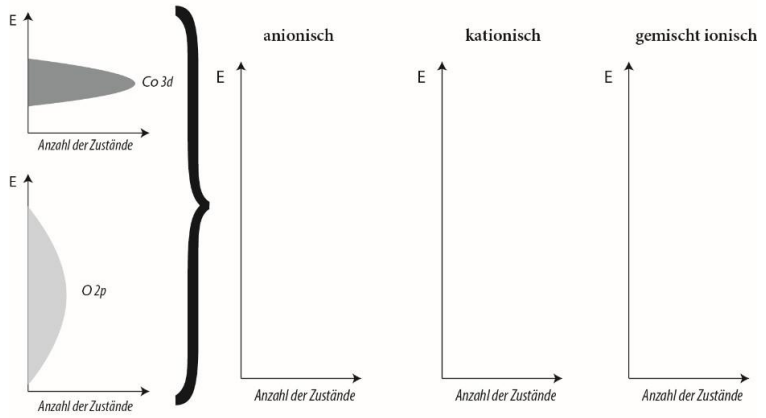
$$K_{IP,B} = \frac{p_1}{xb}, \quad K_{IP} = \frac{p_2}{xy} \quad \Leftrightarrow \quad p_1 = K_{IP,B}xb, \;\; p_2 = K_{IP}xy$$

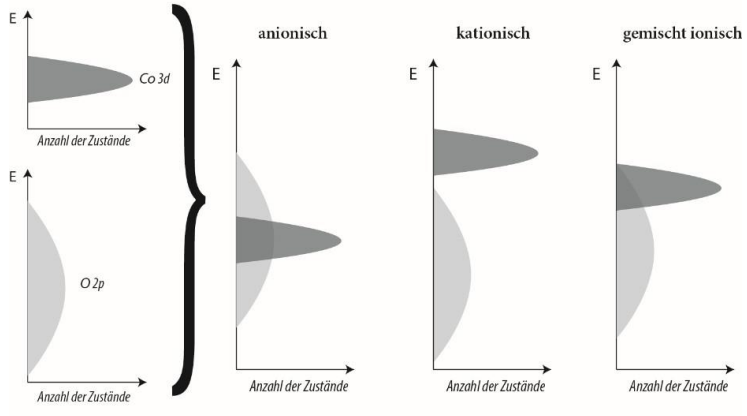
$$p = p_1 + p_2 = K_{IP,B}xb + K_{IP}xy \Leftrightarrow \; x = \frac{p}{K_{IP,B}b + K_{IP}y} = \frac{0{,}94}{2\cdot 0{,}65 + 0{,}455\cdot 0.8}\,\frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0{,}56\,\frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Ergebnis, falls Aufgabenteil d nicht gelöst wurde (mit $K_{IP} = 0{,}7$): $0{,}51\,\frac{\text{mol}}{\text{L}}$

Eine Forschungsgruppe möchte sich etwas näher mit der Redoxchemie von $LiCoO_2$ auseinandersetzen. Bis heute ist nicht geklärt, ob die Deinterkalation von Li durch kationische (Co^{3+}/Co^{4+}) oder anionische (O^{2-}/O_2^{2-}) Redoxvorgänge begleitet wird. Die Gesamtheit der höchstliegenden, besetzten Orbitale (HOMOs) in $LiCoO_2$ kann durch sogenannte Bänder (Co 3d, O 2p) dargestellt werden.

g) *Vervollständigen Sie die Diagramme mit den angegebenen Bändern von Cobalt und Sauerstoff.* ***Zeichnen*** *Sie dazu die drei leeren Diagramme in das Anwortkästchen und* ***skizzieren*** *sie die jeweilige Lage der Bänder für die drei Fälle. Berücksichtigen Sie dabei die relative Lage der zwei Bänder, die zu dem angegebenen Redoxprozess passen würde.*



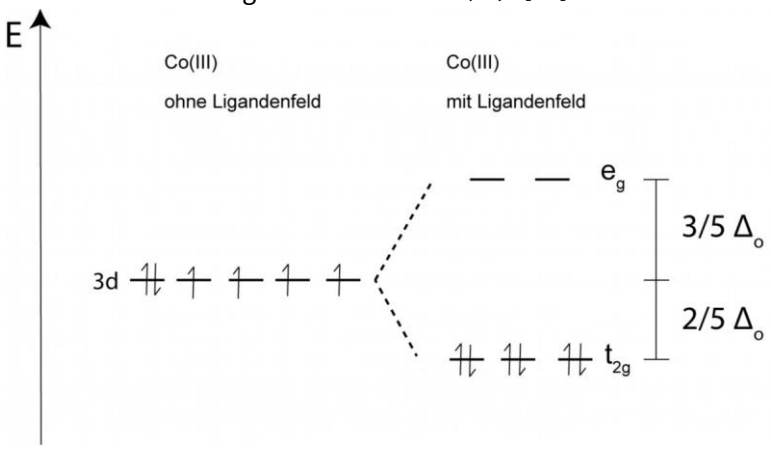


Für „anionisch“ kann auch als richtig gewertet werden, wenn das Sauerstoff-Band vollständig über dem von Cobalt eingezeichnet wird.

Die Co-Ionen im Kathodenmaterial können auch mithilfe der Ligandenfeldtheorie betrachtet werden. Sie sind oktaedrisch von Oxid-Ionen koordiniert und befinden sich in einem low spin Zustand.

h) ***Skizzieren*** *Sie ein Energieniveauschema nach der Ligandenfeldtheorie für Co(III).* ***Nennen*** *Sie eine messbare Eigenschaft, die sich bei der Oxidation zu Co(IV) ändern würde.*

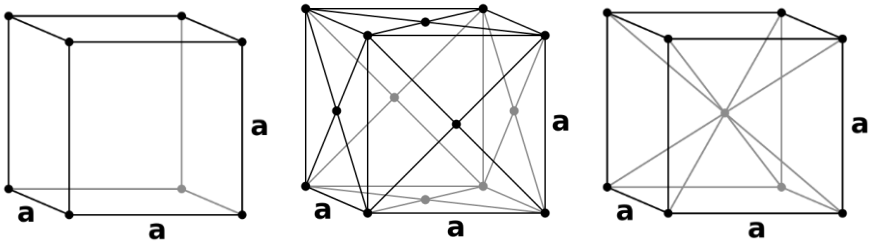
Die Elektronenkonfiguration lautet: *Co(III): [Ar]3d⁶*



Das Material bildet einen messbaren Magnetismus aus.
Co(III): diamagnetisch mit S = 0
Co(IV): paramagnetisch mit S = ½

Aufgabe 4-05 Perowskite 30 Punkte

Die Raumausfüllung (auch Packungsdichte) einer Struktur gibt an, welcher Anteil des Volumens einer Elementarzelle von den Atomen eingenommen wird. Im kubischen Kristallsystem können drei verschiedene Raumausfüllungen angegeben werden:



Gitter	kubisch primitiv	kubisch flächenzentriert	kubisch raumzentriert
Packungsdichte	52 %	74 %	68 %

Elementares Silizium kann sowohl in einer hexagonal dichtesten Kugelpackung (hdP) als auch einer Diamant-Struktur (Packungsdichte = 34 %) kristallisieren.

a) ***Geben*** *Sie die Raumausfüllung der hexagonal dichtesten Kugelpackung* ***an*** *(ohne Rechnung).*

74 % (identisch zu kubisch flächenzentriert = kubisch dichteste)

b) ***Ordnen*** *Sie die beiden Strukturtypen (Diamantstruktur und hdP) einer Kristallisation bei Normaldruck (1 bar) und Hochdruck (0,4 Mbar)* ***zu****.* ***Begründen*** *Sie kurz die Zuordnung und* ***geben*** *Sie dabei die Koordinationszahlen des Siliziums in beiden Strukturtypen* ***an****.*

Struktur	Diamantstruktur	hdP
Druck (1 bar oder 0,4 Mbar)	1 bar	0,4 Mbar
Koordinationszahl	4	12

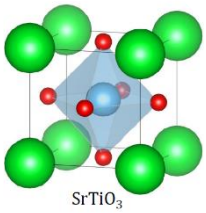
Begründung: Die hexagonal dichteste Packung ist die Hochdruckmodifikation. Sie weist eine höhere Packungsdichte und damit eine höhere Dichte als die Diamantstruktur auf, was dem Verhalten von Festkörpern unter Druck entspricht. Zugleich steigt auch die Koordinationszahl.

Perowskit ist ein Mineral mit der Summenformel $CaTiO_3$. Viele technisch bedeutsame Verbindungen weisen einen ähnlichen Strukturtyp auf wie $CaTiO_3$. In der kubischen Elementarzelle der Perowskitstruktur besetzt das Ti-Ion das Zentrum, die Ca-Ionen die Ecken und die O-Ionen die Kantenmitten.

c) ***Geben*** *Sie die Gesamtanzahl der Atome je Elementarzelle im Mineral Perowskit, sowie den Anteil der mit Ti besetzten Oktaeder- und Tetraederlücken* ***an****.*

Anzahl Atome	5
Anteil besetzte Oktaederlücken	25 %
Anteil besetzte Tetraederlücken	0

In der Grafik unten ist die Elementarzelle von Strontiumtitanat, $SrTiO_3$, gezeigt (Sr: grün, Ti: blau, O: rot). Unter Standardbedingungen nimmt $SrTiO_3$ die ideal kubische Perowskitstruktur an.



d) ***Berechnen*** *Sie den maximalen Radius der Kugel, die in einer Oktaederlücke von $SrTiO_3$ platziert werden kann. Gehen sie von einer idealen kubisch flächenzentrierten Anordnung von Sr und O aus. Verwenden Sie die Ionenradien* $r(O^{2-})$ = 0,126 nm *und* $r(Sr^{2+})$ = 0,158 nm.

Kantenlänge *a* der Elementarzelle (Annahme: Sr und O berühren sich auf der Diagonale):

$$a^2 + b^2 = c^2$$

$$2a^2 = \left(2r_{Sr^{2+}} + 2r_{O^{2-}}\right)^2$$

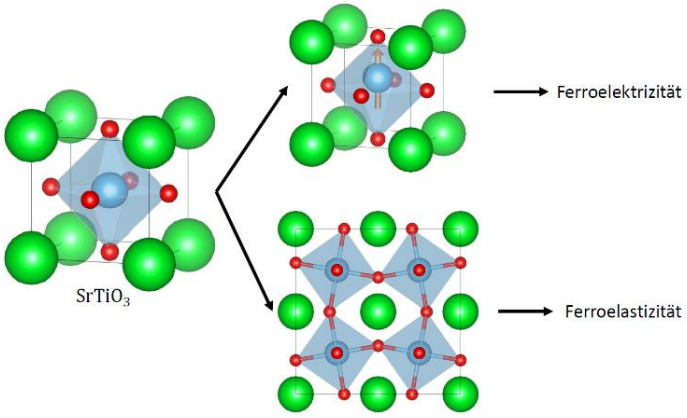
$$a = 0{,}401636652 \ldots \text{nm}$$

Die Verbindungsstrecke zweier gegenüberliegender Flächenmitten (Position der O^{2-}-Ionen) hat die gleiche Länge wie die Kantenlänge a. Wenn die Atome sich berühren, ergibt sich daraus:

$$a = r_{O^{2-}} + 2r_{\text{Lücke}} + r_{O^{2-}}$$

$$r_{\text{Lücke}} = \frac{a}{2} - r_{O^{2-}} = 0{,}0748 \text{ nm}$$

Andere Perowskitmaterialien mit der Zusammensetzung **AB**O_3 (**A**, **B**: Metall-Ionen) dagegen zeigen eine Verzerrung, bei der das zentrale Ion ausgelenkt ist. Die Folge dieser Symmetrieerniedrigung ist eine elektrische Polarisation des Materials, da die Ladungsschwerpunkte der positiven und negativen Ionen in der Elementarzelle nicht mehr im gleichen Punkt liegen. In Analogie zum Ferromagnetismus wird diese Eigenschaft Ferroelektrizität genannt. Verkippen dagegen die gesamten **B**O_6-Oktaeder, wird von Ferroelastizität gesprochen. In der Abbildung weiter unten sind je eine Struktur eines ferroelektrischen und eines ferroelastischen Stoffs im Vergleich zum $SrTiO_3$ gezeigt (Sr bzw. Metall-Ion **A**: grün, Ti bzw. Metall-Ion **B**: blau, O: rot).



e) ***Ordnen*** *Sie $CaTiO_3$, $PbTiO_3$, $MgSiO_3$ und $BiFeO_3$ den ferroelektrischen oder den ferroelastischen Perowskiten* ***zu****.* ***Begründen*** *Sie ihre Zuordnung!*

Ferroelektrika:	$PbTiO_3$, $BiFeO_3$
Ferroelastika:	$CaTiO_3$, $MgSiO_3$

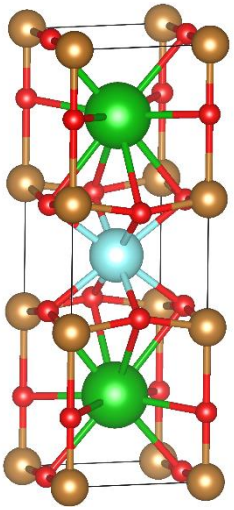
Begründung: Wir starten ausgehend von der ideal kubischen Struktur des $SrTiO_3$. Wird das Kation auf dem **A**-Platz größer als Sr (wie Pb oder Bi), so wird durch die größere Kantenlänge der kubischen Elementarzelle auch die Oktaederlücke größer, in der das **B**-Ion sitzt. Es kann daher ausgelenkt werden. Wird das Kation auf dem **A**-Platz dagegen kleiner als Sr (wie Ca oder Mg), verkippen die Oktaeder, um den Platz besser auszufüllen.

Perowskitmaterialien werden auch häufig in der Katalyse eingesetzt. Auf Basis von $SrTiO_3$ soll ein katalytisch aktives Material hergestellt werden, bei dem das $SrTiO_3$-Gerüst als Trägermaterial und Eisen als katalytisch aktive Komponente dient. Dazu werden formal 20 % der Strontiumionen durch Lanthanionen ersetzt, weitere 45 % durch Calciumionen. Die resultierende Ladung wird durch Leerstellen von Strontium ausgeglichen, wodurch der Kristall wieder neutral geladen ist. Zusätzlich wurden 3 % der Ti^{4+}-Ionen durch Fe^{3+}-Ionen ersetzt. Die hierdurch entstehende Ladung wird durch Leerstellen von Sauerstoff ausgeglichen. Die Verbindung hat eine Zusammensetzung der Form $La_{0.2}Sr_xCa_{0.45}Ti_{0.97}Fe_{0.03}O_{3-\delta}$

f) ***Geben*** *Sie die Werte* ***an****, welche die Größen x und δ besitzen.*

x = 0,25

δ = 0,015



Um 1987 wurden erstmals Hochtemperatur-Supraleiter aus der Familie der Yttrium-Barium-Kupferoxide synthetisiert. Unterhalb einer gewissen Sprungtemperatur zeigen solche Materialen supraleitende Eigenschaften. Insbesondere $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ sticht aufgrund seiner hohen Sprungtemperatur von 92 K heraus, eine Verbesserung gegenüber dem alten Rekordhalter Nb_3Ge (23 K). Die Struktur ist nebenstehend gezeigt (Y: hellblau, Ba: grün, Cu: golden, O: rot). Sie kann als Defektvariante der Perowskit-Struktur von $BaCuO_3$ beschrieben werden.

g) ***Geben*** *Sie* ***an****, welcher Anteil der Sauerstoffpositionen (im Vergleich zum idealen Perowskiten) unbesetzt bleibt.*

2/9

h) ***Begründen*** *Sie, warum die Entdeckung von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ einen Durchbruch für den technischen Einsatz von Supraleitern darstellt.*

Erstmals kann ein Supraleiter mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden (Siedetemperatur 77 K).

Auch $LaCoO_3$ kristallisiert in der Perowskitstruktur. Da der Strukturtyp eine höhere Temperaturstabilität als viele andere Kobaltverbindungen aufweist, wird $LaCoO_3$ auf mögliche Anwendungen in der heterogenen Katalyse untersucht. Hierbei ist eine hohe spezifische Oberfläche [$m^2\ g^{-1}$] wichtig. Die spezifische Oberfläche eines Materials wird üblicherweise experimentell aus einer Adsorptionsisotherme bestimmt. Zur Auswertung trifft man modellabhängig gewisse Grundannahmen:

- Adsorption findet nur an zugänglichen Stellen der Materialoberfläche statt. Sie ist für alle Adsorptionsstellen gleich wahrscheinlich.
- Die Adsorptionsenthalpie ist konstant.
- Adsorption findet nur in Form einer Monolage statt. Der Bedeckungsgrad θ gibt an, welcher Anteil der Adsorptionsstellen belegt ist.
- Es treten weder in der Gasphase noch nach erfolgter Adsorption Wechselwirkungen zwischen Adsorptivteilchen auf.

i) ***Stellen*** *Sie je eine Gleichung* ***auf****, die für die Adsorption bzw. die Desorption beschreibt, wie sich* $\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}$ *ändert. Nutzen Sie den Partialdruck des Adsorptivs* p_i *und die Anzahl der Adsorptionsstellen je Oberfläche* N_{ges} $\left[\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{m}^2}\right]$. *(Hinweis: Betrachten Sie die Adsorption und die Desorption als zwei getrennte Teilprozesse; verwenden Sie die Geschwindigkeitskonstanten* k_{ad} *für die Adsorption und* k_{de} *für die Desorption.)*

Für die Adsorption gilt:

$$\left.\frac{d\theta}{\mathrm{d}t}\right|_{\mathrm{Adsorption}} = k_{\mathrm{ad}} \cdot p_i \cdot N_{\mathrm{ges}} \cdot (1-\theta)$$

Für die Desorption gilt:

$$\left.\frac{d\theta}{\mathrm{d}t}\right|_{\mathrm{Desorption}} = -k_{\mathrm{de}} \cdot N_{\mathrm{ges}} \cdot \theta$$

j) ***Stellen*** *Sie eine Gleichung für die Abhängigkeit des Bedeckungsgrads* θ *vom Partialdruck des Adsorptivs* p_i *im dynamischen Adsorptionsgleichgewicht* ***auf****. Vereinfachen Sie die Gleichung durch die Definition einer Gleichgewichtskonstante K.*

Im dynamischen Gleichgewicht ändert sich der Bedeckungsgrad formal nicht mehr und die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit sind gleich.

$$\left.\frac{d\theta}{\mathrm{d}t}\right|_{\mathrm{Adsorption}} - \left.\frac{d\theta}{\mathrm{d}t}\right|_{\mathrm{Desorption}} = 0$$

$$k_{\mathrm{ad}} \cdot p_i \cdot N_{\mathrm{ges}} \cdot (1-\theta) = k_{\mathrm{de}} \cdot N_{\mathrm{ges}} \cdot \theta$$

$$mit\ \frac{k_{\mathrm{ad}}}{k_{\mathrm{de}}} = K$$

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

Bei der Aufnahme einer Adsorptionsisotherme werden adsorbiertes Volumen V_{ad} und Partialdruck des Adsorptivs p_i in Abhängigkeit voneinander aufgenommen. Zur Auswertung wird die in j) aufgestellte Gleichung mit $\theta = \frac{V_{\mathrm{ad}}}{V_{\mathrm{mono}}}$ in folgende linearisierte Form gebracht:

$$\frac{p_i}{V_{\mathrm{ad}}} = \frac{p_i}{V_{\mathrm{mono}}} + \frac{1}{K \cdot V_{\mathrm{mono}}}$$

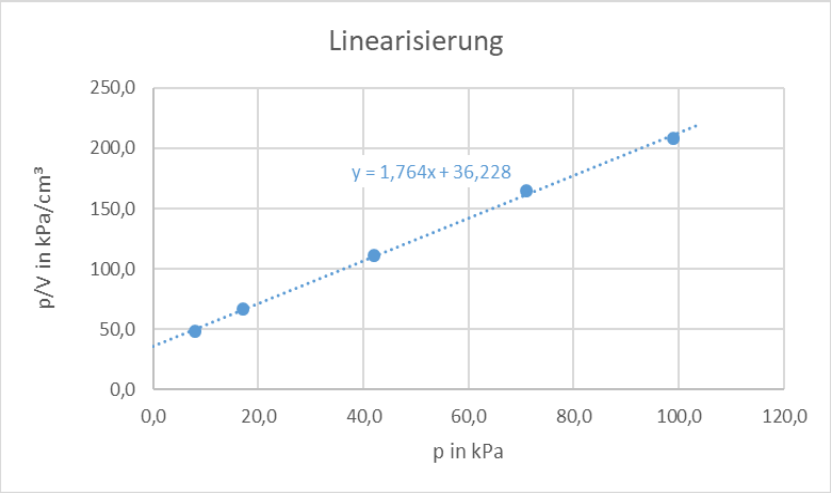
V_{mono}: Gesamtvolumen der adsorbierten Moleküle bei vollständiger Bedeckung in Form einer Monolage

V_{ad}: Gesamtvolumen der adsorbierten Moleküle bei gegebenem Partialdruck p_i

k) ***Berechnen*** *Sie aus den angegebenen Daten die Anzahl der zugänglichen reaktiven Stellen je Gramm $LaCoO_3$-Katalysator sowie den Anteil an der spezifischen Gesamtoberfläche a_s, welcher bei vollständiger Belegung dieser Stellen mit CO-Molekülen bedeckt ist.*

Adsorbens: $LaCoO_3$	m(Probe) = 209 g	a_s(Probe) = 18 m^2g^{-1}
Adsorptiv: CO	(kinetischer) Durchmesser d = 3,76 10^{-10} m	
Temperatur	*konstant*	

p_i in kPa	8,0	17	42	71	99
V_{ad} in cm^3	0,166	0,254	0,378	0,43	0,476



$\frac{p_i}{V_{\text{ad}}}$ gegen p_i auftragen (s. Graph oben)

p_i in kPa	8,0	17	42	71	99
$\frac{p_i}{V_{\text{ad}}}$ in kPa/cm³	48,2	66,8	111	165	208

Geradengleichung: $\frac{p_i}{V_{\text{ad}}} = \frac{1}{V_{\text{mono}}} \cdot p_i + \frac{1}{K \cdot V_{\text{mono}}}$

Geradensteigung ablesen: $\frac{1}{V_{\text{mono}}} = 1{,}8\ \text{cm}^{-3}$

$V_{\text{mono}} = 0{,}556\ \text{cm}^3$

Angenommen, CO sei kugelförmig, dann ist

$V_{\text{Molekül}}(\text{CO}) = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^3 = 2{,}78331 \ldots \cdot 10^{-29}\ \text{m}^3$

Da je zugänglicher reaktiver Stelle ein CO-Molekül adsorbiert, sind

$\frac{V_{\text{mono}}}{V_{\text{Molekül}}(\text{CO}) \cdot m(\text{Probe})} = N_{\text{ges}} = 9{,}56 \cdot 10^{19}\ \text{g}^{-1}$

reaktive Stellen zugänglich.

Nähert man den Platzbedarf eines (kugelförmigen) CO-Moleküls als dessen Querschnittsfläche, werden also

$\frac{Querschnittsfläche\ eines\ \ CO{-}Moleküls \cdot N_{\text{ges}}}{a_{\text{s}}} = \frac{\pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot 9{,}56 \cdot 10^{19}\ \text{g}^{-1}}{18\ \ \text{m}^2\text{g}^{-1}} = 59\ \%$

der Gesamtoberfläche belegt.

Aufgabe 4-06 Von Molekülschwingungen zur Geometrieoptimierung 38 Punkte

Molekülschwingungen zweiatomiger Moleküle können durch verschiedene Modelle beschrieben werden, von denen im Folgenden zwei behandelt werden sollen: Das einfachste Modell ist der harmonische Oszillator, dessen Potential durch Gleichung 1 beschrieben wird.

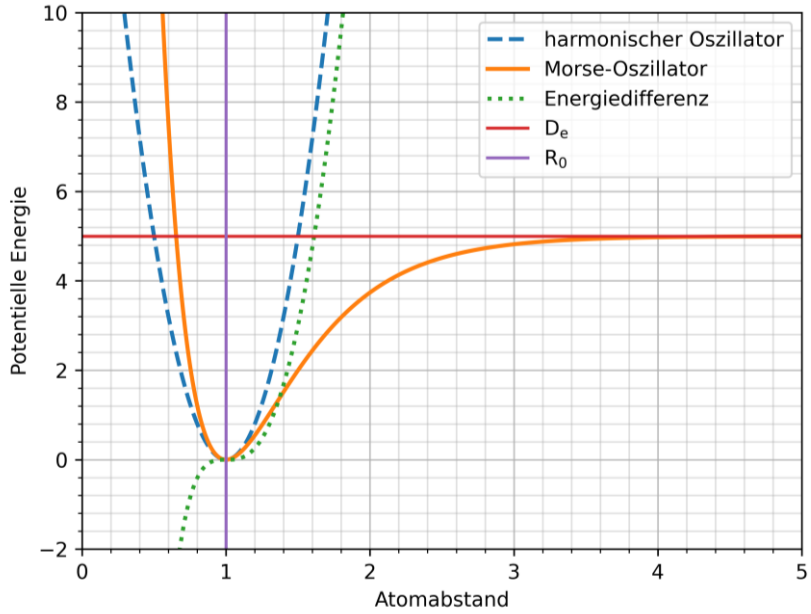
$$E = \frac{1}{2} \cdot k \cdot (R - R_0)^2 \qquad (1)$$

Unter gewissen Umständen versagt diese Modellierung jedoch, sodass das Potential des Moleküls anharmonisch genähert werden muss. Ein Beispiel hierfür ist das Morse-Potential, welches durch Gleichung 2 beschrieben wird.

$$E = D_e \cdot \left(1 - e^{-a \cdot (R - R_0)}\right)^2 \qquad (2)$$

Hier sind k, a, R_0 und D_e Konstanten. Alle Zahlenwerte in dieser Aufgabe sind einheitenlos gegeben, sie beziehen sich jeweils auf definierte, aber nicht relevante, Referenzwerte

a) ***Zeichnen*** *Sie R_0 des harmonischen und anharmonischen Oszillators sowie D_e des anharmonischen Oszillators in Abb. 1* ***ein*** *und* ***geben*** *Sie die Werte für diese Parameter* ***an****.* ***Geben*** *Sie* ***an****, welche physikalischen Größen diese Parameter beschreiben.* ***Bestimmen*** *Sie außerdem näherungsweise die Zahlenwerte von k und a.*



R_0 = 1 (Gleichgewichtsabstand), D_e = 5 (Dissoziationsenergie)

k: Aus $E = \frac{1}{2} \cdot k \cdot (R - R_0)^2$ folgt mit R_0 = 1 für R = 1,5: $E = k / 8$.

Abzulesen ist E = 5 und damit $k = 5 \cdot 8 = 40$.

a: Im Morsepotential ist $E = D_e$, wenn $e^{-a \cdot (R - R_0)} = 2$, daraus folgt $a = -ln\, 2/(R - R_0)$

Abzulesen ist ca. R = 0,65 und damit, mit R_0 = 1: $a = 2$

b) ***Skizzieren*** *Sie die Energiedifferenz zwischen harmonischem und anharmonischem Oszillator in die Abbildung bei Aufgabenteil a) (Abb. 1).* ***Erläutern*** *Sie den wichtigsten Aspekt, aufgrund dessen der anharmonische Oszillator besser zur Beschreibung von Molekülschwingungen geeignet ist als der harmonische Oszillator.* ***Begründen*** *Sie außerdem anhand Ihrer Kurve, unter welchen Bedingungen der harmonische Oszillator dennoch eine gute Näherung zur Beschreibung von Molekülschwingungen sein kann.*

Anmerkung: hier wurde E(harmonisch)-E(anharmonisch) eingezeichnet. Andersherum ist auch in Ordnung.

Während beim anharmonischen Oszillator die potentielle Energie für große R gegen einen konstanten Wert (Dissoziationsenergie) läuft, wird die potentielle Energie beim harmonischen Oszillator für große R unendlich groß. Somit kann beim harmonischen Oszillator keine Dissoziation modelliert werden, da es keinen festen Energiebetrag gibt, der benötigt wird, um die Atome unendlich weit voneinander zu entfernen.

Die Energiedifferenz zwischen den Potentialen hat einen Sattelpunkt bei $R = R_0$, wobei hier und in der Nähe von R_0 die Energiedifferenz zwischen dem harmonischen und anharmonischen Oszillator etwa null ist. In diesem Bereich sind die Potentiale von harmonischem und anharmonischem Oszillator also sehr ähnlich, weshalb hier der harmonische Oszillator gut als Näherung verwendet werden kann.

Damit Bindungslängen nahe dem Gleichgewichtsabstand liegen, ist eine niedrige Temperatur notwendig, sodass nur wenige Schwingungsniveaus angeregt sind.

Während die potentielle Energie zweiatomiger Moleküle durch die zuvor beschriebenen Funktionen allein in Abhängigkeit vom Atomabstand in einer eindimensionalen Kurve dargestellt werden kann, ist die Beschreibung für mehratomige Moleküle komplexer. Hier können mehrere Atomabstände oder auch Bindungswinkel eine Rolle spielen, woraus sich mehrdimensionale Potentialenergieflächen ergeben. Abb. 2 zeigt die potentielle Energie in einem Molekül als Funktion eines Atomabstand und eines Bindungswinkels.

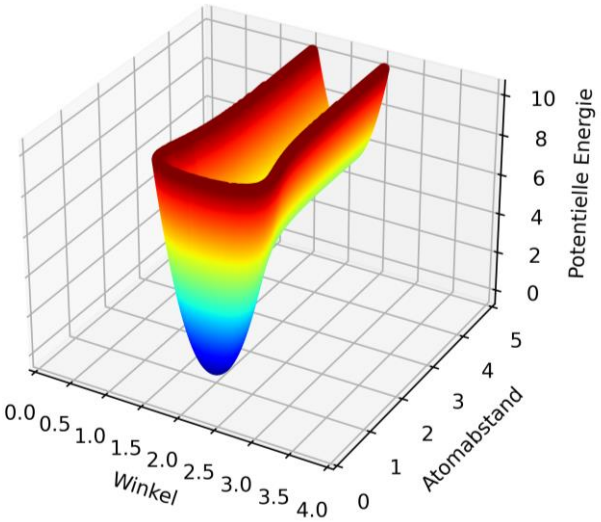
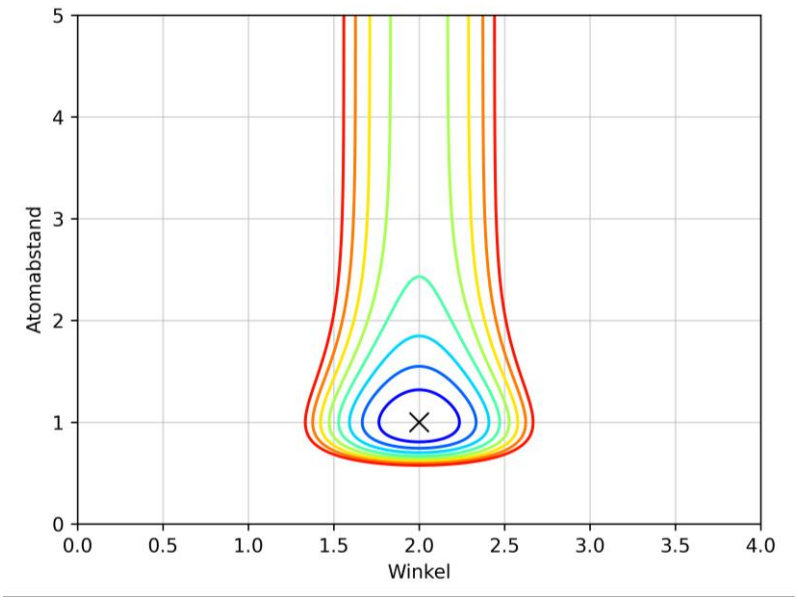


Abbildung 2: Potentialenergiefläche für ein Molekül. Dargestellt ist die Abhängigkeit von einem Atomabstand sowie einem Bindungswinkel.

Potentialenergieflächen werden häufig in zweidimensionaler Darstellung durch Konturlinien wiedergegeben, die Molekülstrukturen gleicher potentieller Energie verbinden.

c) ***Skizzieren*** *Sie die Konturliniendarstellung der Potentialfläche in Abb. 2 mit mindestens fünf Konturlinien.* ***Markieren*** *Sie außerdem in Ihrer Skizze das Energieminimum.*



Neben Atomabständen und Bindungswinkeln sind Diederwinkel wichtige Eigenschaften einer Molekülstruktur. Aus dem Verlauf der potentiellen Energie in Abhängigkeit des C1-C2-C3-C4-Diederwinkels im *n*-Butan ergibt sich die Rotationsbarriere für Konformationsänderungen des Moleküls. Abb. 3 zeigt die Potentialkurven in Abhängigkeit des Diederwinkels bei folgenden C2—C3-Bindungslängen: 1,4; 1,5; 1,6 und 1,7.

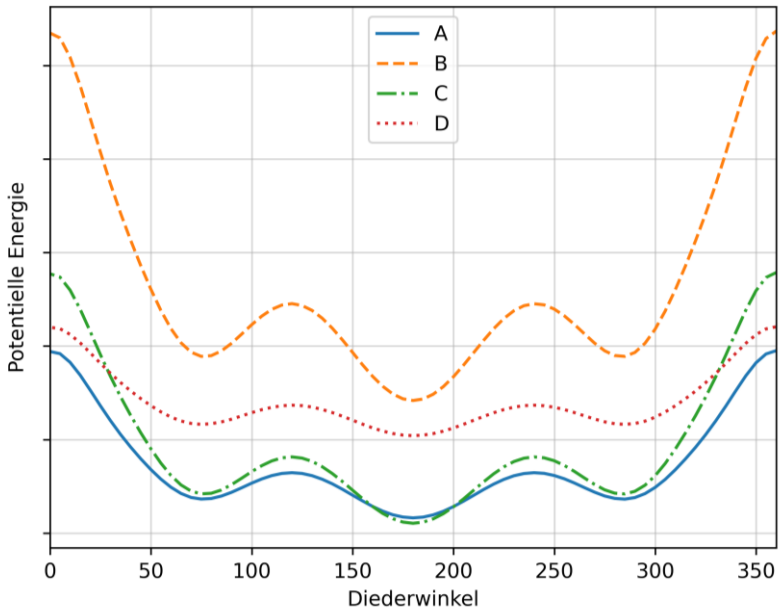
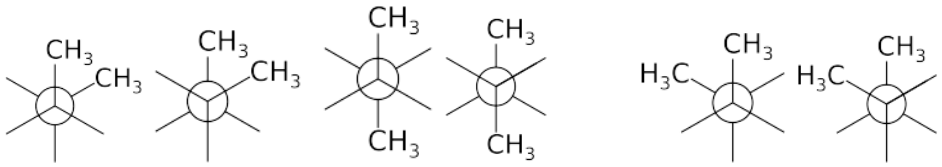


Abbildung 3: Potentialenergiekurven für n-Butan in Abhängigkeit vom Diederwinkel für verschiedene C2—C3-Abstände. Alle übrigen Strukturparameter sind jeweils konstant.

d) ***Zeichnen*** *Sie die Newman-Projektionen von n-Butan für die Molekülgeometrien mit minimaler Energie,* ***benennen*** *Sie die Konformationen und* ***geben*** *Sie die Diederwinkel mit Hilfe von Abb. 3* ***an****.*



gauche/syn-clinal, 70° gestaffelt/anti-periplanar, 180° gauche/syn-clinal, 280°

e) ***Ordnen*** *Sie die Kurven A bis D den vier Bindungslängen zu.* ***Begründen*** *Sie Ihre Entscheidung und* ***erläutern*** *Sie für jedes der Konformere in Aufgabe d), in welchem Intervall Sie die Bindungslänge erwarten.*

Mit steigendem Atomabstand nimmt die Wechselwirkung zwischen den beiden Methylgruppen ab und die Rotationsbarriere wird kleiner, entsprechend sind die Abstände wie folgt zuzuordnen:

A 1,6

B 1,4

C 1,5

D 1,7

Das Energieminimum für jedes Konformer muss in der Nähe desjenigen Abstandes liegen, für den hier die Energie am niedrigsten ist.

- Gestaffelt: Abstand zwischen 1,4 und 1,6
- Gauche: Abstand zwischen 1,5 und 1,7

alternative Lösung:

Da zwischen den Bindungslängen 1,5 und 1,6 die Tiefe der Minima sehr gering ist, kann geschlussfolgert werden, dass sowohl für das gauche-Konformer als auch für das gestaffelte Konformation das Energieminimum zwischen oder zumindest ganz nah bei einer der beiden Bindungslängen liegt. Mit dieser Argumentation ist in beiden Fällen der Bindungsabstand zwischen 1,5 und 1,6.

Die Potentialenergieflächen chemischer Reaktionen sind vieldimensional, zur Veranschaulichung muss daher immer eine Vereinfachung gewählt werden, wie beim *n*-Butan die Beschränkung auf zwei Freiheitsgrade. Im Allgemeinen hat jedes Molekül 3*n* Freiheitsgrade, wobei *n* die Anzahl der Atome ist. Dies ist darauf zurück zu führen, dass die Bewegung jedes Atoms über die drei Raumachsen beschrieben werden kann. Die Freiheitsgrade eines Moleküls lassen sich in Translations-, Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade unterteilen. Im Fall eines nichtlinearen Moleküls entfallen jeweils drei Freiheitsgrade auf Translation und drei weitere auf Rotation des gesamten Moleküls, wodurch sich 3*n*-6 Schwingungsfreiheitsgrade ergeben. Etwas intuitiver als über beispielsweise die Koordinaten der einzelnen Atome können die Schwingungsfreiheitsgrade auch über Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel beschrieben werden.

f) ***Geben*** *Sie einen vollständigen Satz Schwingungsfreiheitsgrade von Ethan unter Nutzung von Bindungslängen, Bindungswinkeln und Diederwinkeln* ***an****.* ***Geben*** *Sie außerdem die Summe dieser Freiheitsgrade* ***an****. Nummerieren Sie die Atome dabei wie bei dem im folgenden gezeigten Ethanmolekül.*

Bindungslängen:

H(1)-C(4), H(2)-C(4), H(3)-C(4), H(6)-C(5), H(7)-C(5), H(8)-C(5)

C(4)-C(5)

Bindungswinkel:

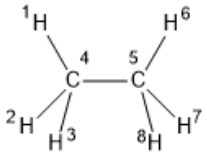
H(1)-C(4)-H(2), H(2)-C(4)-H(3), H(6)-C(5)-H(7), H(7)-C(5)-H(8)

H(1)-C(4)-C(5), H(2)-C(4)-C(5), H(3)-C(4)-C(5)

C(4)-C(5)-H(6), C(4)-C(5)-H(6), C(4)-C(5)-H(6)

Diederwinkel

H(1)-C(4)-C(5)-H(6)

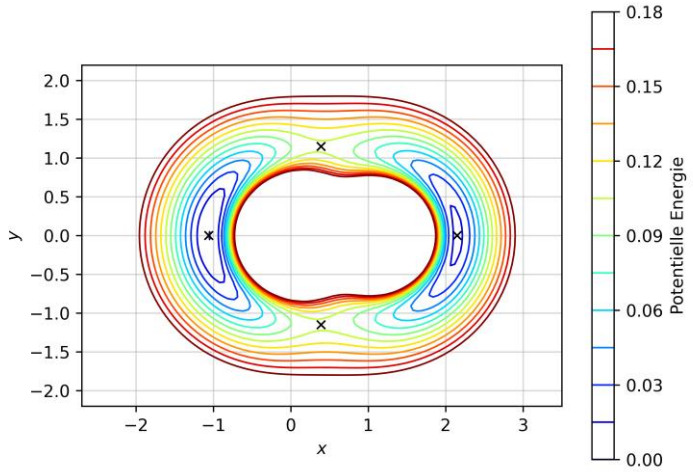


Insgesamt 3 · 8 – 6 = 18 Freiheitsgrade.

Die Veränderungen der Molekülstuktur während einer chemischen Reaktion lassen sich durch einen Pfad auf der Potentialenergiefläche beschreiben. Der Pfad minimaler Energie wird auch als intrinsische Reaktionskoordinate bezeichnet. Entlang dieses Pfades ist die potentielle Energie in allen Dimensionen minimal, außer in Richtung des Übergangszustands. In dieser Richtung steigt die Energie an, während sie in entgegengesetzter Richtung abnimmt. Dabei findet sich am Übergangszustand ein Sattelpunkt, von dem ausgehend zwei Minima mittels des Pfades minimaler Energie erreicht werden sollten. Bei diesen Minima handelt sich dann um das Edukt und das Produkt der Reaktion.

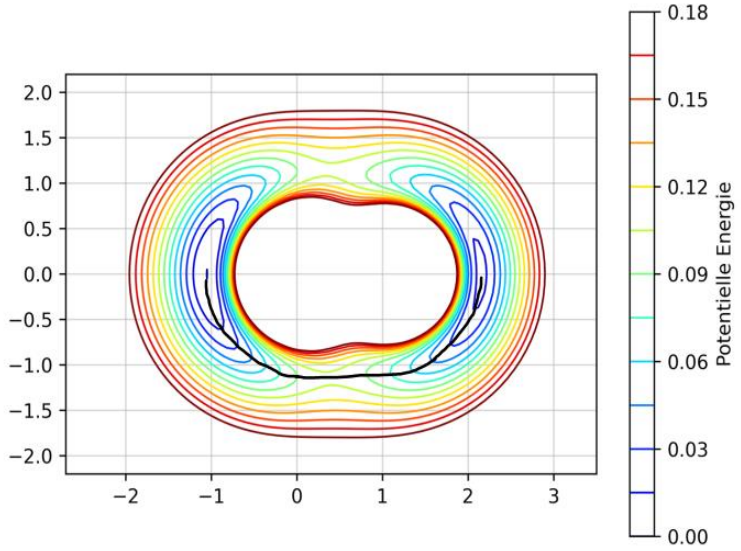
Abb. 4 zeigt die potentielle Energie eines Protons in der Nähe eines Cyanidions bei festgehaltenem C—N-Abstand.

g) ***Markieren*** *Sie in Abb. 4 die beiden Minima und Übergangszustände und* ***zeichnen*** *Sie für jedes Minimum eine Lewisformel.* ***Geben*** *Sie dabei jeweils* ***an****, zu welchem Minimum die Struktur gehört.*



Da ein Kohlenstoffatom einen größeren Radius hat als ein Stickstoffatom, ist die linke Formel dem linken Minimum und die rechte Formel dem rechten Minimum zuzuordnen.

h) ***Skizzieren*** *Sie in Abb. 4 den Pfad minimaler Energie für die Isomerisierung von Blausäure und* ***bestimmen*** *Sie, in welchem Intervall die Aktivierungsenergie auf dieser Potentialenergiefläche liegt.*



Durch Abzählen der Konturlinien ergibt sich, dass die Aktivierungsenergie, d.h. die potentielle Energie am Übergangszustand zwischen 0,09 und 0,105 liegt.

i) ***Erklären*** *Sie, weshalb Sie anhand der gegebenen Potentialenergiefläche nicht entscheiden können, ob Blausäure oder Isoblausäure eine niedrigere Energie hat.*

Für alle Punkte auf dieser Potentialfläche ist der C—N-Abstand konstant, entspricht damit nicht dem optimalen Bindungsabstand für die gegebene Position des Protons.

Je nachdem, wie groß der Energiegewinn durch Optimierung des C—N-Abstands ist, kann das eine oder das andere Isomer eine niedrigere Energie haben, die reduzierte Potentialfläche erlaubt darauf keinen Rückschluss.

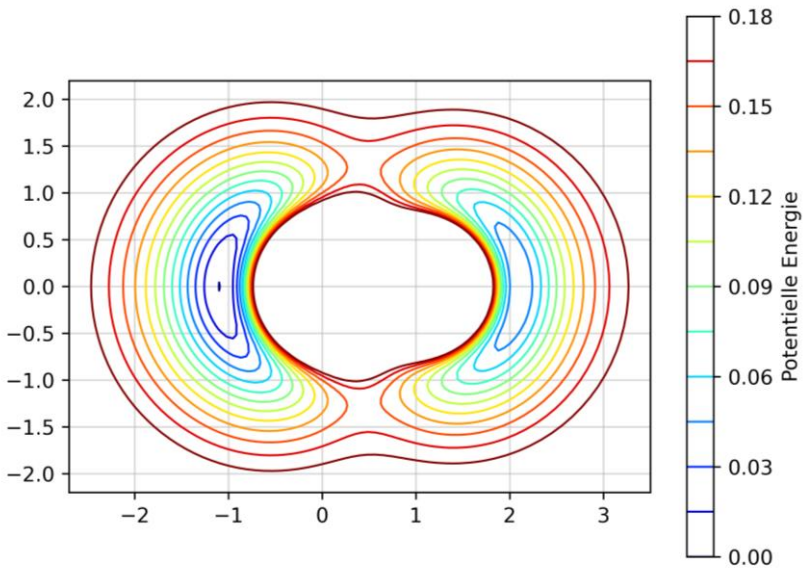


Abbildung 5: Konturliniendarstellung der potentiellen Energie eines Protons in der Nähe eines CO-Moleküls. x und y geben die Koordinaten des Protons relativ zum Molekül an.

Abb. 5 zeigt die Potentialenergiefläche für das zur Blausäure isoelektronische System H^+ + CO.

j) ***Begründen*** *Sie anhand von Abb. 4 und 5, ob das Proton stärker an CN^- oder CO gebunden ist und* ***erklären*** *Sie diese Beobachtung.*

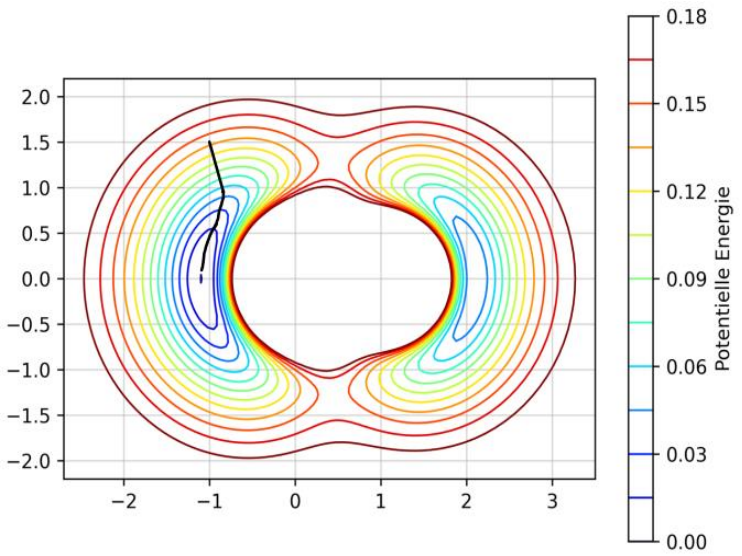
Im H^+ + CN^--System liegen die Konturlinien dichter beieinander, entsprechend steiler verläuft die potentielle Energie.

Damit ist das Proton an Cyanid stärker gebunden als an Kohlenmonoxid.

Ein wichtiger Grund für diese Beobachtung ist die elektrostatische Anziehung zwischen Kation und Anion, die im System H^+ + CO entfällt.

Neben der Beschreibung chemischer Reaktionen finden Potentialenergieflächen auch Anwendung in der Geometrieoptimierung von Molekülen, bei denen oft angestrebt wird, die energetisch günstigste Molekülstruktur zu finden. Ein Beispiel für ein solches Verfahren ist das *Steepest Descent*-Verfahren, bei dem zunächst ein Strukturvorschlag vorgegeben wird, dessen Geometrie optimiert werden soll. In diesem Verfahren wird so vorgegangen, dass ausgehend von dem Strukturvorschlag auf der Potentialenergiefläche die Richtung des steilsten Abstiegs bestimmt wird. In dieser Richtung wird eine neue Geometrie des Moleküls festgelegt, die nun also eine geringere potentielle Energie hat. Die Berechnung wird so häufig wiederholt, bis ein energetisches Minimum gefunden wird.

k) ***Zeichnen*** *Sie den Pfad einer Steepest Descent-Optimierung von HCO^+ ausgehend vom Punkt (–1, 1,5) in folgende Abbildung ein (diese entspricht Abb. 5).*



l) ***Erläutern*** *Sie, ob beim Steepest Descent-Verfahren stets das globale Minimum gefunden wird und* ***begründen*** *Sie, ob dieses Verfahren für die Optimierung großer Moleküle wie z.B. Proteine geeignet ist.*

Mit dem Steepest Descent Verfahren kann nicht in jedem Fall das globale Minimum gefunden werden.

Ist die Startstruktur beispielsweise einer Struktur sehr ähnlich, die durch ein lokales Minimum repräsentiert wird, das nicht das globale Minimum ist, würde die Startstruktur zu eben dieser Struktur hin optimiert werden. Die gefundene Struktur würde dann als Ergebnis zurück geliefert werden und das globale Minimum würde nicht gefunden werden.

Das Verfahren ist für die Optimierung großer Moleküle nicht geeignet.

Bei großen Molekülen kann es sehr viele lokale Minima gegeben, insbesondere dann, wenn mehr als zwei Größen wie Bindungsabstände oder -winkel optimiert werden sollen. Nach g) müsste die Startstruktur dann sehr nah an der Struktur des globalen Minimums sein, um dieses zu finden. Andernfalls ist dies durch die vielen lokalen Minima nicht möglich.

Aufgabe 4-07 De Bella Galla 46 Punkte

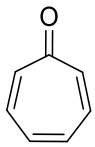
„Hoc pensum omne est divisum in partes tres."

„Diese Aufgabe ist in drei Teile geteilt."

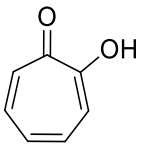
So oder so ähnlich beginnt ein bedeutender Bericht des römischen Feldherrn Caesar. Doch in dieser Aufgabe soll es nicht um den gallischen Krieg (bello Gallico) oder eine schöne Gallierin (bella Galla), sondern u.a. um den schönen Gallapfel (bella galla) gehen. Dazu mehr im dritten Teil. Zuerst aber kommen wir zu (Benzo)troponen und der Synthese von Colchicin.

Pars prima: (Benzo)tropone

Tropone und Tropolone sind ungesättigte Ketone, die sich als Strukturmotiv in einigen Naturstoffen finden lassen. Tropon und Tropolon sind für die Wissenschaft vor allem wegen ihrer außergewöhnlichen chemischen und spektroskopischen Eigenschaften interessant.



Tropon

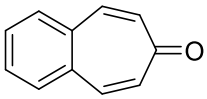


Tropolon

a) ***Kreuzen*** *Sie bei den folgenden Aussagen jeweils* ***an****, ob diese wahr oder falsch sind.*

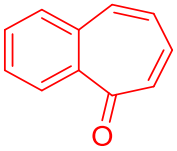
	wahr	falsch
Tropolon hat einen höheren Siedepunkt als Tropon.	X	
Die C=O-Streckschwingung von Cycloheptanon ist im Infrarot-Spektrum bei einer höheren Wellenzahl sichtbar als die Die C=O-Streckschwingung von Tropon.	X	
Tropon besitzt ein niedrigeres Dipolmoment als Cycloheptanon.		X
Tropolon besitzt einen niedrigeren pK_S-Wert als Phenol.	X	

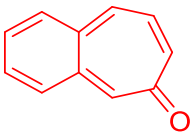
Als Benzotropone werden drei isomere bicyclische Verbindungen bezeichnet, die Benzol sowie Tropon als Strukturmotiv enthalten. Eines dieser Benzotropone ist Verbindung **A**.



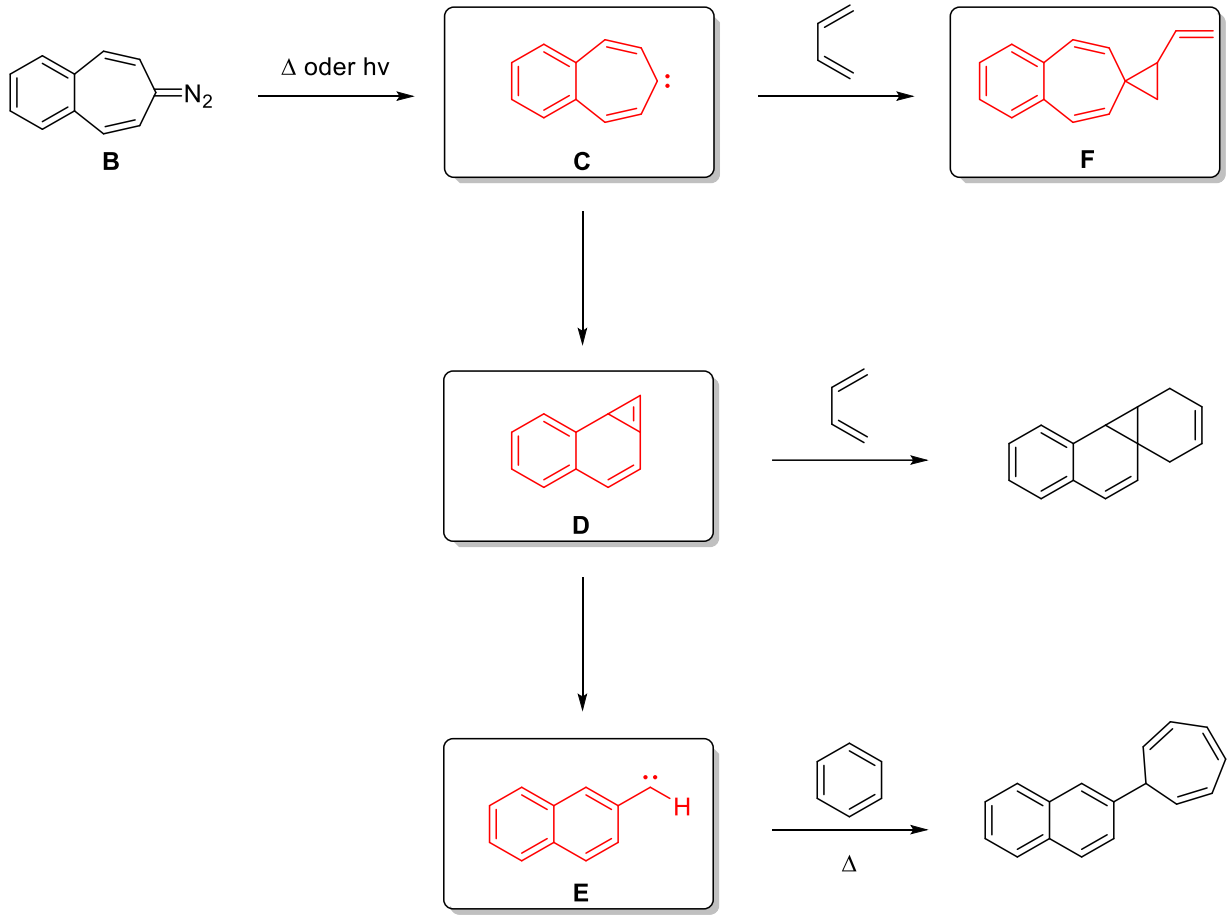
A

b) ***Zeichnen*** *Sie die beiden zu Verbindung* ***A*** *isomeren Benzotropone.*



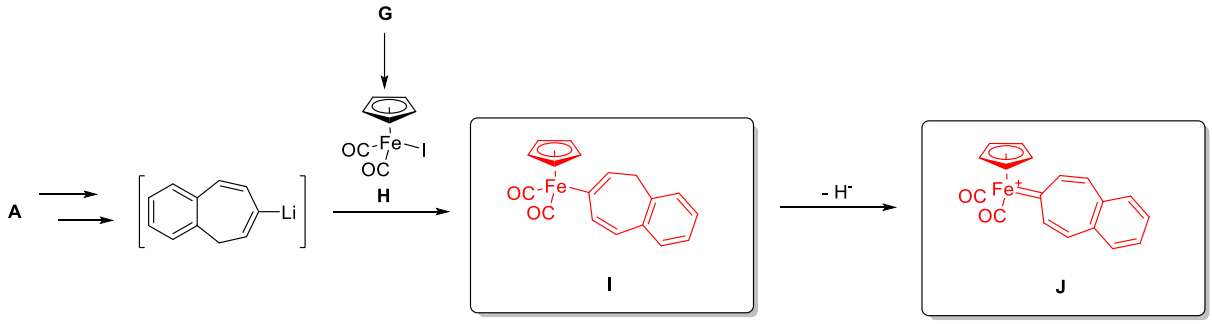


Um aus Benzotropon **A** oligocyclische Kohlenwasserstoffe zu gewinnen, wird **A** zunächst in die Diazo-Verbindung **B** überführt. Anschließend kann entweder thermisch oder photochemisch induziert das reaktive Intermediat **C** erhalten werden, welches zu den Spezies **D** und **E** umlagern kann. Die Reaktion von Intermediat **C** mit 1,3-Butadien führt zu Verbindung **F**.



c) ***Zeichnen*** *Sie die Strukturformeln der Verbindungen **C** bis **F**.*

Benzotropon **A** dient auch als Edukt für die Synthese metallorganischer Benzotropone wie Verbindung **I**, dessen Synthese u.a. von $[CpFe(CO)_2I]$ (**H**) ausgeht. **H** wiederum kann aus $[CpFe(CO)_2]_2$ (**G**) hergestellt werden. **I** oxidiert unter Abgabe eines Hydrid-Ions zu **J**.

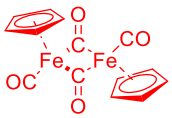


d) ***Zeichen*** *Sie die Strukturformeln von **I** und **J**.*

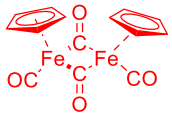
e) ***Geben*** *Sie für alle Liganden sowie das Zentralatom in* ***H*** ***an****, wie viele Valenzelektronen diese jeweils zu den Komplexbindungen beitragen.* ***Geben*** *Sie außerdem die Gesamtvalenzelektronenzahl des Komplexes* ***an****.*

Cp^-: 6 Elektronen	CO: 2 Elektronen je CO-Ligand, also 4 Elektronen insgesamt
I^-: 2 Elektronen	
Fe^{2+}: 6 Elektronen	
Komplex: 18 Elektronen	

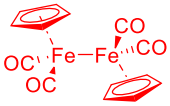
f) ***Geben*** *Sie die Strukturformeln der drei Isomere von $[CpFe(CO)_2]_2$ (Verbindung* ***G****)* ***an****.*



Isomer 1



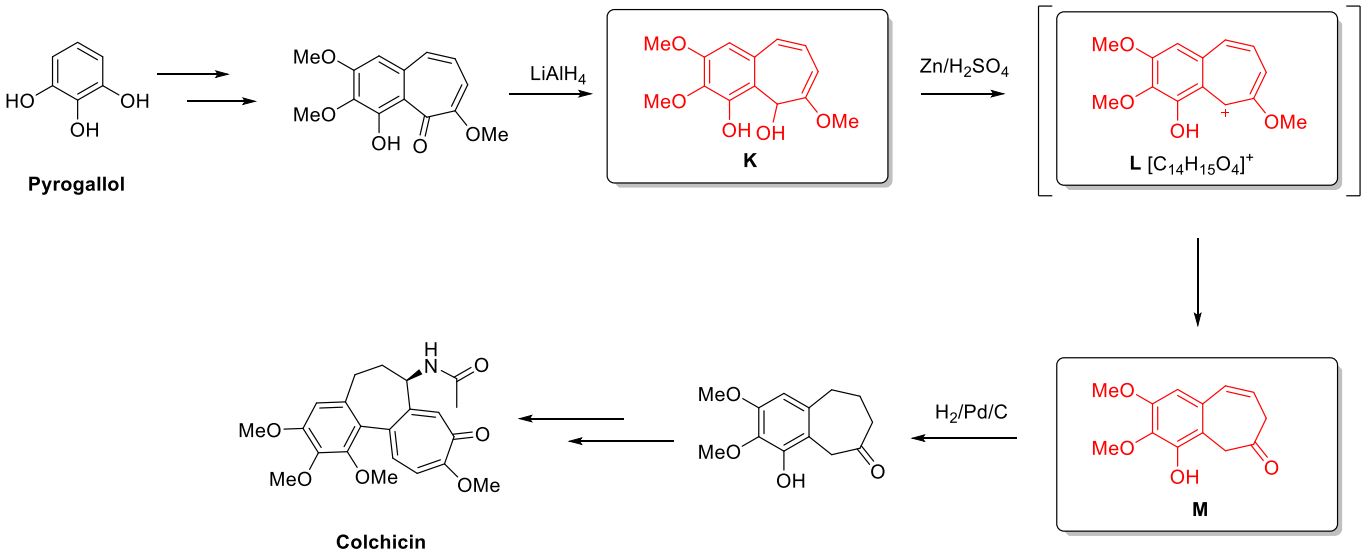
Isomer 2



Isomer 3

Pars secunda: Eschenmoser's Synthese von Colchicin

Colchicin ist ein Tropolon-Derivat, dessen Name auf das Vorkommen in der Herbstzeitlosen (*Colchicum autumnale)* zurückzuführen ist. Eine Totalsynthese dieses Moleküls wurde 1959 von Eschenmoser et al. veröffentlicht.

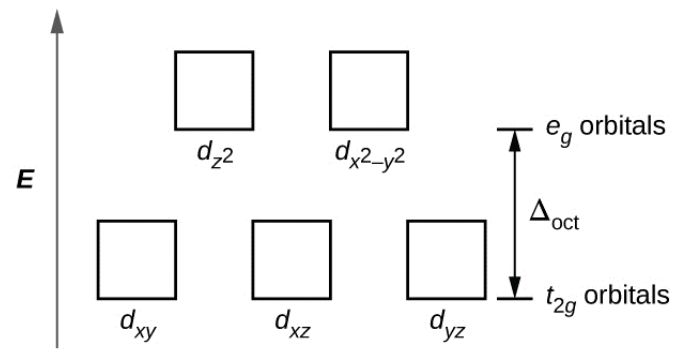


g) ***Zeichnen*** *Sie die Strukturformeln der Verbindungen* ***K*** *bis* ***M****.*

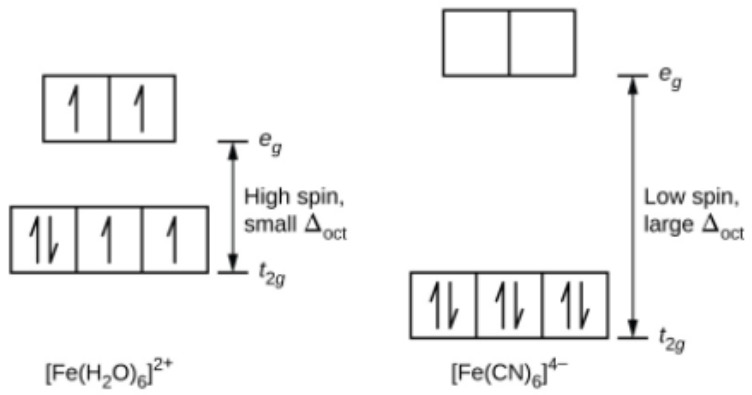
Pars tertia: Eisengallustinte

Gallussäure ($C_7H_6O_5$) kann nicht nur dazu genutzt werden, das für Eschenmosers Synthese benötigte Pyrogallol zu synthetisieren, sondern auch zur Herstellung von Eisengallustinte. Zwei für die Reaktionen der Eisengallustinte relevante, oktaedrische Komplexe sind $[Fe(CN)_6]^{4-}$ und $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$.

h) ***Skizzieren*** *Sie die Aufspaltung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld.* ***Benennen*** *Sie die Orbitale und* ***ordnen*** *Sie die fünf d-Orbitale den Gruppen e_g und t_{2g}* ***zu****.*



i) ***Skizzieren*** *Sie die Besetzung dieser Orbitale für die Komplexe $[Fe(CN)_6]^{4-}$ und $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ und* ***berechnen*** *Sie jeweils die Ligandenfeldstabilisierungsenergie in Einheiten von Dq, wenn die Oktaederaufspaltung 10 Dq beträgt.*



LFSE $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$: = 4 x –4 Dq + 2 x 6 Dq = –4 Dq

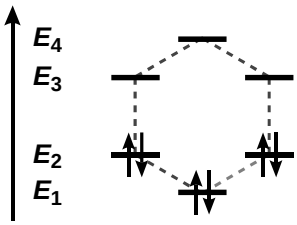
LFSE $[Fe(CN)_6]^{2-}$: = 6 x –4 Dq + 0 x 6 Dq = –24 Dq

j) ***Kreuzen*** *Sie in der folgenden Tabelle* ***an****, welche Eigenschaften auf die Komplexe $[Fe(CN)_6]^{4-}$ und $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ jeweils zutreffen.*

Komplex	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$
high-spin		X
low-spin	X	
paramagnetisch		X
diamagnetisch	X	

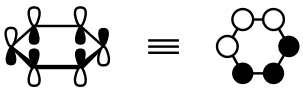
Aufgabe 4-08 Aromaten 39 Punkte

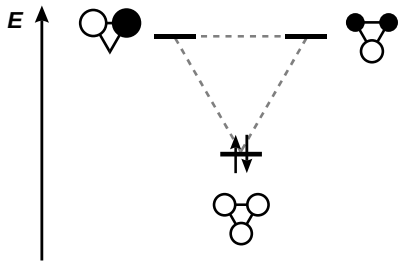
Die Reaktivität aromatischer Verbindungen wird entscheidend durch ihre π-Molekülorbitale bestimmt. Eine einfache Möglichkeit, die Molekülorbital-Diagramme von Aromaten vorherzusagen, ist die sogenannte Frost-Methode. Diese besagt, dass sich in einem symmetrischen, cyclischen, konjugierten System aus *n* gleichartigen Atomen die Energieniveaus der π-Orbitale durch ein auf der Spitze stehendes *n*-Eck beschreiben lassen. Für das Benzol ist das in folgender Abbildung gezeigt:



Der einfachste denkbare Aromat ist dabei das Cyclopropenium-Kation, welches aus Chlorcyclopropen und einer Lewis-Säure synthetisiert werden kann.

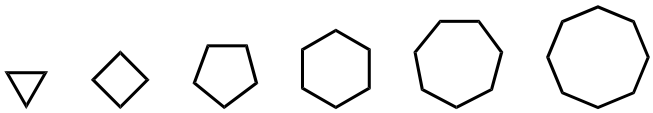
a) ***Zeichnen*** *Sie das Molekülorbitalschema des Cyclopropenium-Ions und* ***skizzieren*** *Sie die beteiligten Molekülorbitale. Tipp: Nutzen Sie für die Darstellung der Molekülorbitale die Aufsicht, wie hier für ein Molekülorbital des Benzols skizziert (links: 3D-Darstellung, rechts: Aufsicht).*





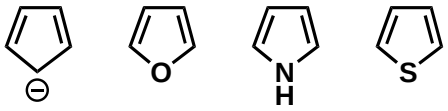
b) ***Begründen*** *Sie basierend auf der Frost-Methode, warum die Zahl an π-Elektronen in einem aromatischen System der Hückel-Regel genügen muss.*

- gemäß Frost-Methode besitzt jedes cyclische konjugierte System genau ein energetisch niedrigstes Orbital (auf der Spitze stehendes *n*-Eck)

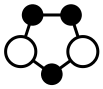


- jedes weitere Energieniveau: zwei entartete Orbitale
- Vollbesetzung der Orbitale eines Energieniveaus bei 2 (niedrigstes Orbital) + 4 *n* (jedes weitere Energieniveau) π-Elektronen
- wenn nicht alle entarteten Orbitale eines Energieniveaus vollbesetzt sind, dann ist das Molekül destabilisiert

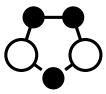
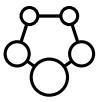
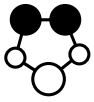
Von besonderer Bedeutung für die organische Chemie sind fünfgliedrige aromatische Verbindungen wie das Cyclopentadienyl-Anion, Furan, Pyrrol und Thiophen. Auch deren Reaktivität lässt sich mithilfe der Molekülorbitaltheorie beschreiben. Im Vergleich zu reinen Kohlenstoffsystemen werden dabei stets die Orbitale energetisch abgesenkt, bei denen die Elektronendichte an elektronegativen Atomen lokalisiert ist.



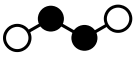
c) ***Ordnen*** *Sie den gezeigten Molekülorbitalen des Cyclopentadienyl-Anions die entsprechenden Energieniveaus (E_1, E_2, E_3, ...) zu.*

Orbital					
Energie	E_2	E_3	E_1	E_2	E_3

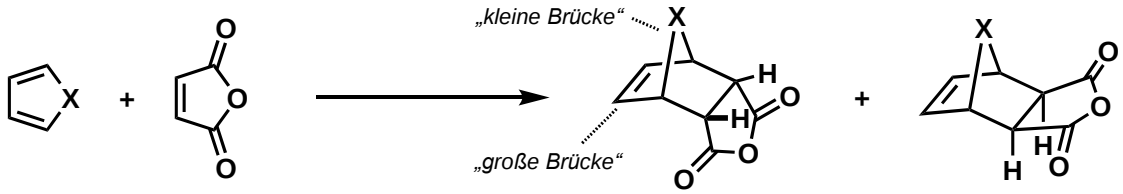
d) ***Kreuzen Sie an****, welche Orbitale beim Furan das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) bzw. das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) darstellen.*

Orbital					
HOMO	X	☐	☐	☐	☐
LUMO	☐	X	☐	☐	☐

e) **Skizzieren** Sie in gleicher Darstellungsweise HOMO und LUMO des 1,3-Butadiens.

HOMO	LUMO
	

Sowohl „klassische“ Diene als auch Furane können unter Nutzung dieser Orbitale Cycloadditionsreaktionen eingehen. Bei der Reaktion solcher cyclischer Diene mit Alkenen werden dabei zwei verschiedene diastereomere Produkte gebildet, die als *endo* (Substituenten auf der Seite der größeren Brücke) und *exo* (Substituenten auf der Seite der kleineren Brücke) bezeichnet werden. Die Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien (X=CH_2) und Furan (X=O) mit Maleinsäureanhydrid zeigt dabei sehr unterschiedliche *endo-exo*-Selektivitäten:

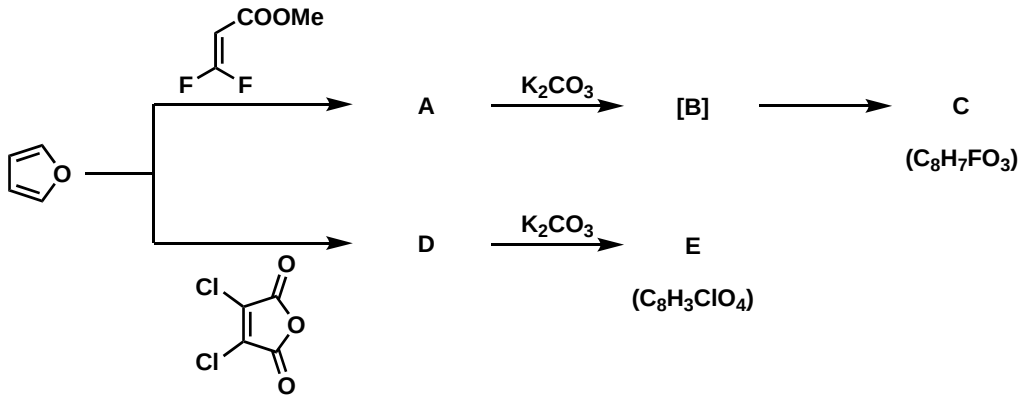


	endo	*exo*
X = CH_2	4,7	1
X = O	1	13,3

f) **Kreuzen** Sie die korrekten Aussagen zu dieser Beobachtung an.

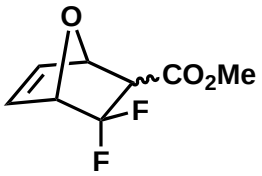
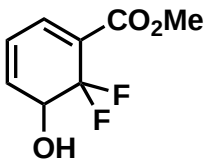
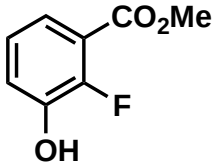
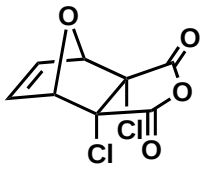
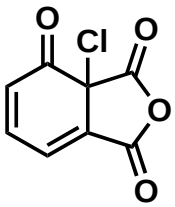
X	Das *exo*-Produkt ist aufgrund geringerer sterischer Abstoßungen stabiler als das *endo*-Produkt.
☐	Die Aromatizität von Furan führt dazu, dass die Diels-Alder-Reaktion von Furan (X=O) schneller als die Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien (X=CH_2) ist.
X	Die Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien (X=CH_2) ist wesentlich exothermer als die Diels-Alder-Reaktion von Furan (X=O).
☐	Die Diels-Alder-Reaktion von Furanen läuft kinetisch kontrolliert ab.
☐	Aufgrund von Hyperkonjugation liegt das *endo*-Produkt energetisch niedriger als das *exo*-Produkt.
X	Die Aktivierungsenergie für die Bildung des *endo*-Produkts ist geringer als für die Bildung des *exo*-Produkts.

Bei der Umsetzung von Furan mit chlorierten oder fluorierten Alkenen werden entsprechende Produkte erhalten, die unter basischen Reaktionsbedingungen weiter umgesetzt werden können. Intermediat **[B]** kann dabei nicht isoliert werden, sondern reagiert direkt weiter zu Verbindung **C**.

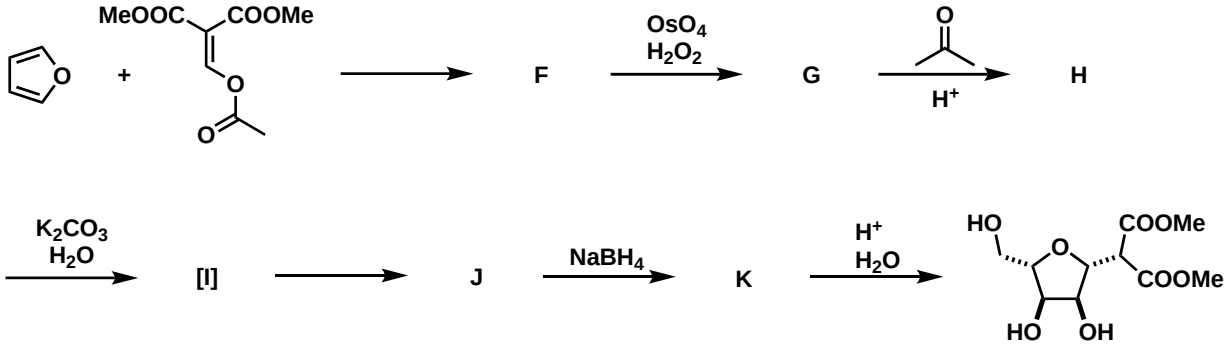


g) ***Zeichnen*** *Sie die Strukturformeln der Verbindungen* ***A***, ***[B]***, ***C***, ***D*** *und* ***E***.

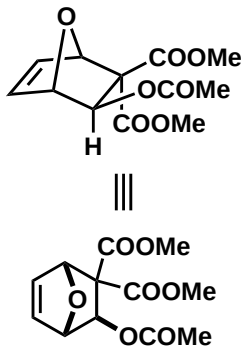
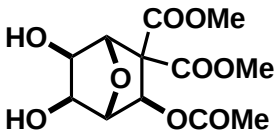
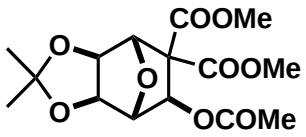
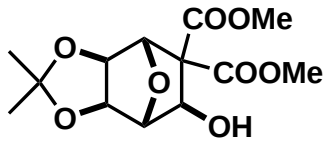
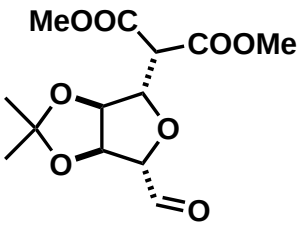
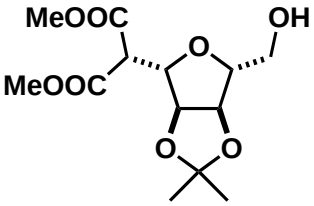
Hinweis: Stereochemische Aspekte müssen hier nicht berücksichtigt werden.

A	[B]	C
		
D	**E**	
		

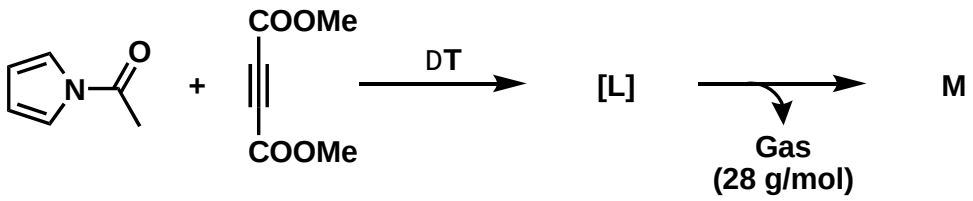
Am folgenden Beispiel soll gezeigt werden, wie solche Diels-Alder-Reaktionen zum Aufbau komplexer Zucker-Strukturen genutzt werden können.



h) **Zeichnen** Sie die Strukturformeln der Verbindungen **F**, **G**, **H**, **[I]**, **J** und **K**.

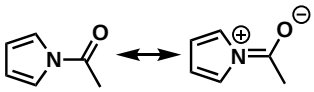
F	G	H
		
[I]	**J**	**K**
		

Von besonderer Bedeutung ist auch der stickstoffhaltige „Bruder“ des Furans, das sogenannte Pyrrol. Aufgrund seiner erhöhten aromatischen Stabilisierung kann Pyrrol jedoch – im Vergleich zum Furan – nicht in Diels-Alder-Reaktionen umgesetzt werden. Hierzu ist zuvor die Umsetzung zu aktivierten Derivaten wie dem gezeigten 1-Acetylpyrrol notwendig, welches unter thermischen Bedingungen mit Butindisäuredimethylester zu Produkt **M** umgesetzt werden kann.



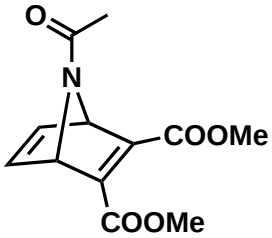
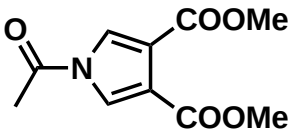
i) ***Begründen Sie*** *anhand geeigneter Resonanzformeln, warum 1-Acetylpyrrol im Gegensatz zu freiem Pyrrol Diels-Alder-Reaktionen eingeht.*

- freies Elektronenpaar am N ist Teil des aromatischen π-Systems, was zur geringen Diels-Alder-Reaktivität führt
- im 1-Acetylpyrrol steht das freie Elektronenpaar am N in direkter Wechselwirkung mit der Carbonylgruppe

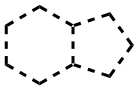


- verringerte aromatische Stabilisierung, daher höhere Diels-Alder-Reaktivität

j) ***Zeichnen*** *Sie die Strukturformeln von Intermediat* ***[L]*** *und Produkt* ***M.***

[L]	M
	

Zusätzlich zum Pyrrol existieren zwei aromatische Verwandte des Pyrrols, die als Indol und Isoindol bezeichnet werden. Beide Verbindungen besitzen die Summenformel C_8H_7N und zeichnen Sich durch folgendes Grundgerüst aus:

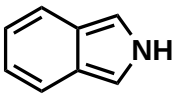
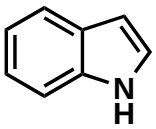


Für beide Verbindungen wurden experimentell die Bindungslängen innerhalb der Ringe bestimmt.

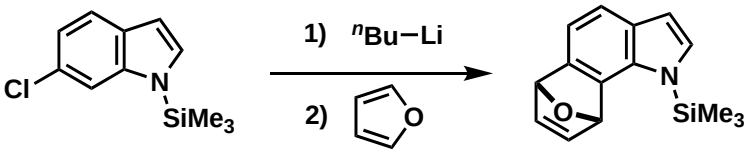
Experiment 1: 135 pm, 136 pm, 136 pm, 138 pm, 138 pm, 139 pm, 142 pm, 142 pm, 143 pm, 143 pm

Experiment 2: 138 pm, 138 pm, 139 pm, 139 pm, 139 pm, 139 pm, 139 pm, 140 pm, 140 pm, 140 pm

k) ***Zeichnen Sie*** *die Strukturformeln beider Verbindungen und* ***ordnen Sie*** *anhand der experimentell bestimmten Bindungslängen die Strukturen der beiden Verbindungen zu.*

Struktur		
Zuordnung der Bindungslängen (Nummer des Experiments)	1	2

Spezielle Derivate solcher Verbindungen können dabei ungewöhnliche Reaktionsmodi eingehen, wie in folgendem Schema gezeigt.

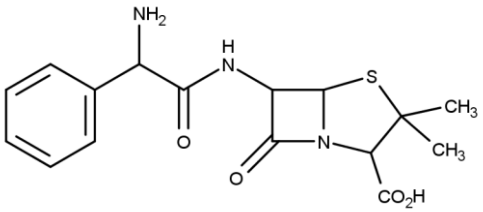


l) ***Zeichnen Sie*** *die Struktur des in dieser Reaktion auftretenden Intermediats.*

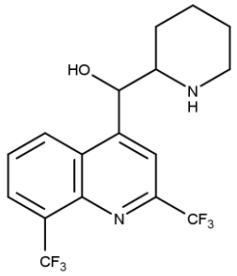
Aufgabe 4-09 Was es nicht alles gibt… 41 Punkte

Um in allen Ländern der Welt die medizinische Versorgung der Bevölkerung sicherzustellen, veröffentlicht die WHO eine Liste der unentbehrlichen Arzneimittel. In dieser Aufgabe werden einige Vertreter verschiedener Arzneimittelklassen exemplarisch besprochen.

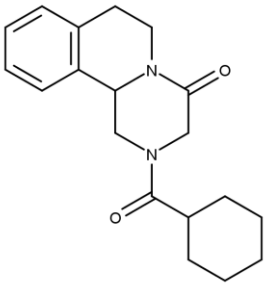
Es gibt vielfältige Infektionserkrankungen, die durch unterschiedliche Erreger verursacht werden. Hierzu zählen beispielsweise Bakterien, Viren oder Würmer. Häufig muss der Körper durch die Gabe von Medikamenten bei der Bekämpfung unterstützt werden. Dabei handelt es sich um Antibiotika, antivirale Medikamente sowie Anthelmintika. Zytotoxine werden bei Tumorerkrankungen eingesetzt, um das Wachstum bösartiger Tumorzellen zu verhindern oder im Idealfall deren Zelltod einzuleiten. Bei Störungen der Blutgerinnung kann diese medikamentös verstärkt oder inhibiert werden. Einige wichtige Beispiele sind hier angegeben.



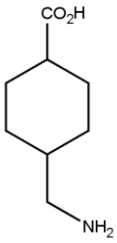
Ampicillin (Antibiotikum)



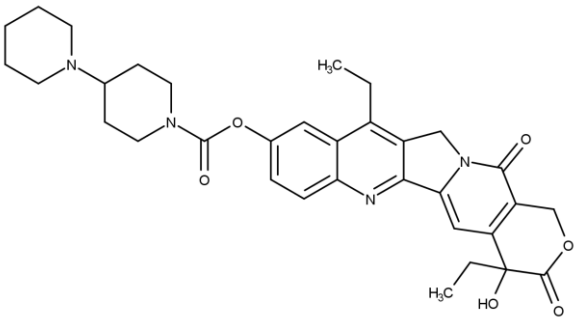
Mefloquin (Malariaprophylaxe)



Praziquantel (Anthelminthika)

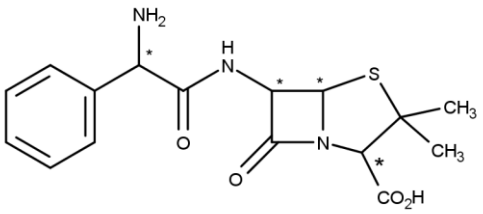
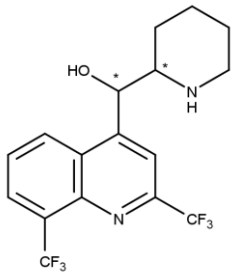
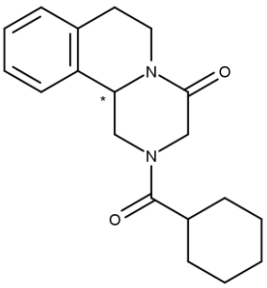
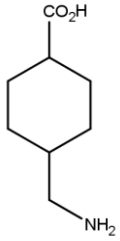
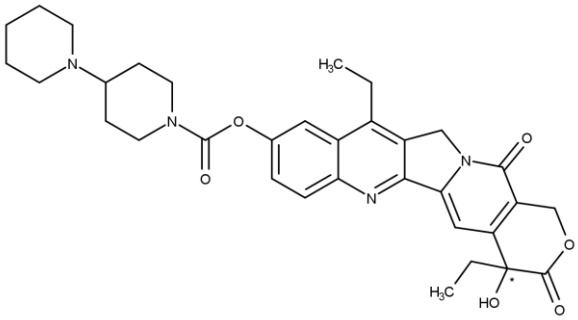


Tranexamsäure (Blutgerinnungsmodifizierendes Medikament)



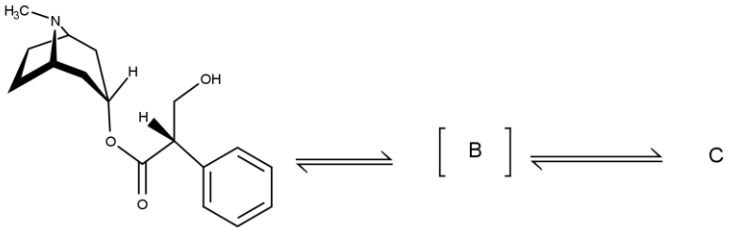
Irinotecan (Zytotoxin)

a) *Zeichnen Sie die oben angegebenen Medikamenten jeweils in ein Kästchen ab,* ***markieren*** *Sie alle stereogenen Zentren mit einem * und* ***geben*** *Sie die Anzahl der möglichen Stereoisomere* ***an****.*

 Ampicillin (Antibiotikum) 16 Isomere	 Mefloquin (Malariaprophylaxe) 4 Isomere
 Praziquantel (Anthelminthika) 2 Isomere	 Tranexamsäure (Blutgerinnungsmodifizierendes Medikament) 2 Isomere (trans + cis)
 Irinotecan (Zytotoxin) 2 Isomere	

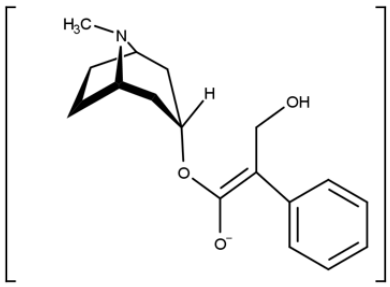
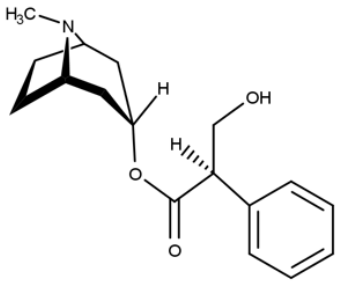
Anticholinergika

Wird (*S*)-Hyoscyamin (**A**) aus Nachtschattengewächsen wie Alraunen, Engelstrompeten oder Tollkirschen isoliert, wird dies im Basischen durchgeführt. Hierbei entsteht mit Verbindung **B** als Intermediat eine weitere Verbindung **C**. Das Gemisch aus **A** und **C** wird als Atropin in der Notfallmedizin in hoher Dosierung als Antidot bei Vergiftungen mit Phosphorsäureestern und in geringerer Dosierung bei zu niedriger Herzfrequenz verwendet.



A

b) ***Geben*** *Sie die Strukturen von* ***B*** *und* ***C*** ***an****.*

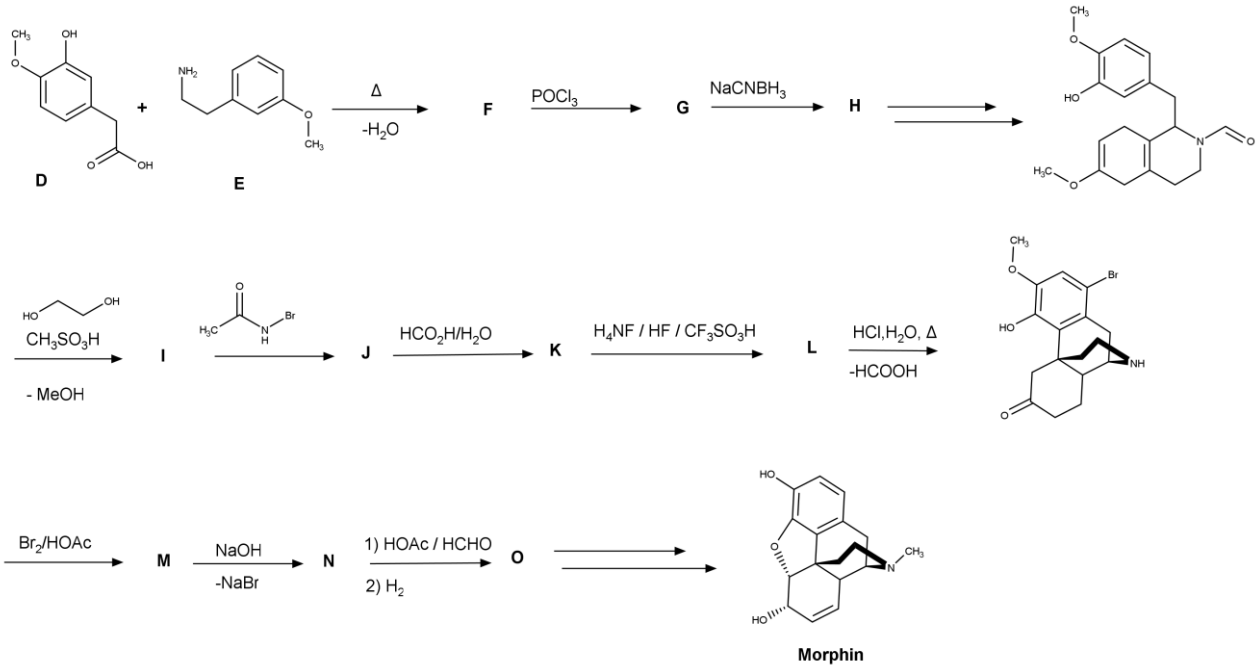
B	***C***
	

c) ***Benennen*** *Sie die strukturelle Beziehung von* ***A*** *und* ***C****.*

Enantiomere

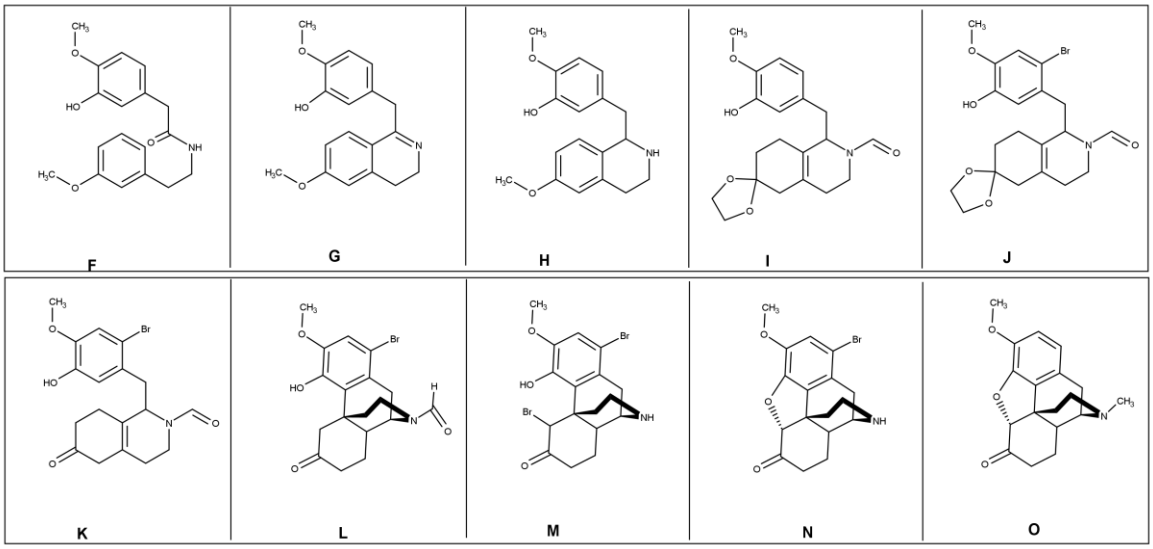
Analgetika

Morphin, früher und heute noch umgangssprachlich als Morphium bezeichnet, ist wie die anderen Opiate ein starkes Schmerzmittel, das in der Behandlung von stärksten Schmerzen bei Tumorerkrankungen verwendet wird. Neben der Isolierung aus Schlafmohn, sind heute mehrere Totalsynthesen bekannt. Die Synthese von Rice verläuft sehr ähnlich zur Biosynthese.



d) ***Geben*** *Sie die Strukturen der Verbindungen* ***F–O*** ***an****.*

Im Schritt zu O passieren 3 Teilreaktionen: Addition von HCHO an den Stickstoff, Reduktion des entstandenen Imins zur Methylgruppe und reduktive Eliminierung des Broms.

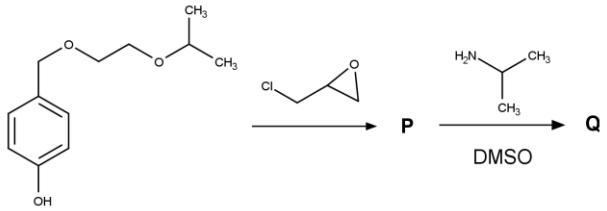


e) ***Geben*** *Sie* ***an****, in welchem Schritt zuerst ein Stereozentrum induziert wird.*

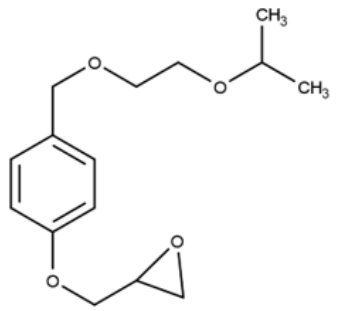
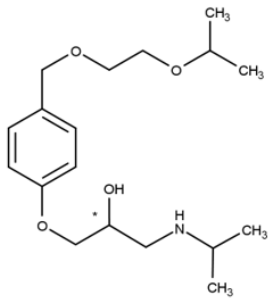
G -> H

Kardiovaskuläre Medikamente

β-Blocker werden häufig zur Behandlung von Erkrankungen des Herz- /Kreislaufsystems, wie Bluthochdruck oder Angina Pectoris eingesetzt. Bisoprolol (**Q**) ist ein Wirkstoff dieser Medikamentenklasse. Dieser lässt sich auf folgendem Weg herstellen.



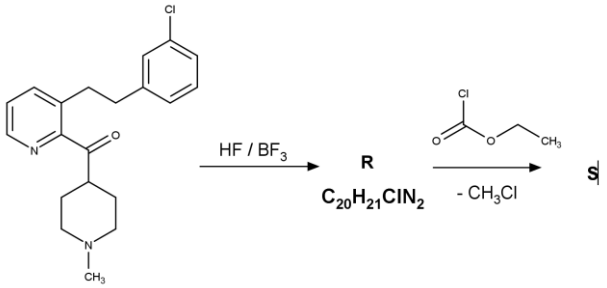
f) ***Geben*** *Sie die Strukturen von* ***P*** *und* ***Q*** ***an****.*

P	***Q***
	

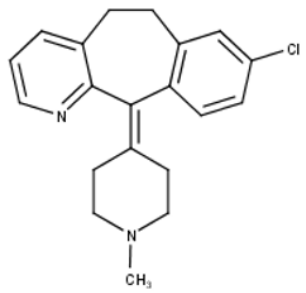
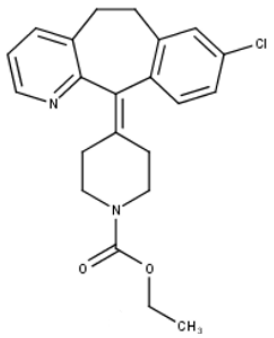
g) ***Markieren*** *Sie alle Stereozentren in Verbindung* ***Q*** *mit einem *.*

Therapie von Allergie und Anaphylaxie

In der Behandlung von Allergien wie Heuschnupfen werden unter Anderem Antihistaminika eingesetzt. Hierzu gehört Loratadin (**S**). Die letzten Schritte der Synthese sind hier angegeben.

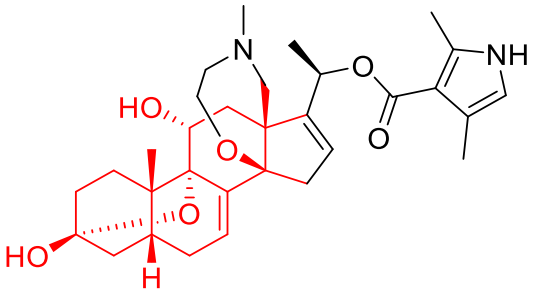


h) ***Geben*** *Sie die Strukturen der Verbindungen* ***R*** *und* ***S*** ***an****.*

R	***S***
	

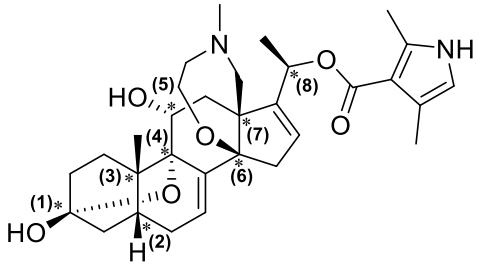
Aufgabe 4-10 Giftige Frösche 35 Punkte

Die südamerikanischen Baumsteigerfrösche (auch als Pfeilgiftfrösche bekannt) nehmen über ihre Nahrung diverse Insektentoxine auf und sondern sie auf ihrer Haut ab. Sehr bekannt ist das Steroid (–)-Batrachotoxin (**BTX**), welches mit einer LD_{50} von 1 bis 2 µg/kg Körpergewicht zu den giftigsten Substanzen zählt. **BTX** erzwingt die Öffnung der spannungsgesteuerten Natriumkanäle in Nervenzellen und führt zu Verkrampfungen. Interessanterweise kann als Gegenmittel Tetrodotoxin (aus Kugelfischen) verabreicht werden, welches die Natriumkanäle wieder schließt.



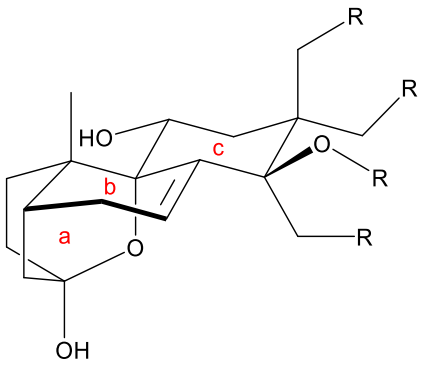
BTX

a) *Zeichen Sie die Struktur von **BTX** auf Ihren Antwortbogen ab und **markieren** Sie alle Stereozentren. **Benennen** Sie diese nach der CIP-Nomenklatur.*

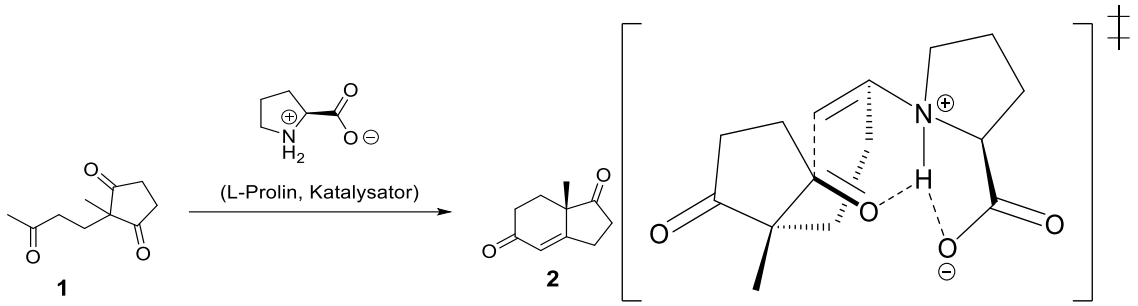


(1): *R*, (2): *R*, (3): *S*, (4): *S*, (5): *R*, (6): R (7): *R*, (8): *R*.

b) ***Zeichnen** Sie den roten Teil von **BTX** als dreidimensionale Struktur. Legen Sie dabei vor allem Wert auf die Darstellung der Sechsringe in der korrekten Konformation. Hinweis: Starten Sie mit einem Sechsring in der Sesselkonformation und kürzen Sie alle schwarzen Teile mit „R“ ab.*



Die Synthese von **BTX** startet, wie auch die anderer Steroide, von Keton **2**, welches mithilfe der Hajos-Parrish-Eder-Sauer-Wiechert-Reaktion aus **1** unter Katalyse durch L-Prolin dargestellt wird. Dabei tritt folgender Übergangszustand auf, mit dem die Stereoselektivität der Reaktion erklärt werden kann:

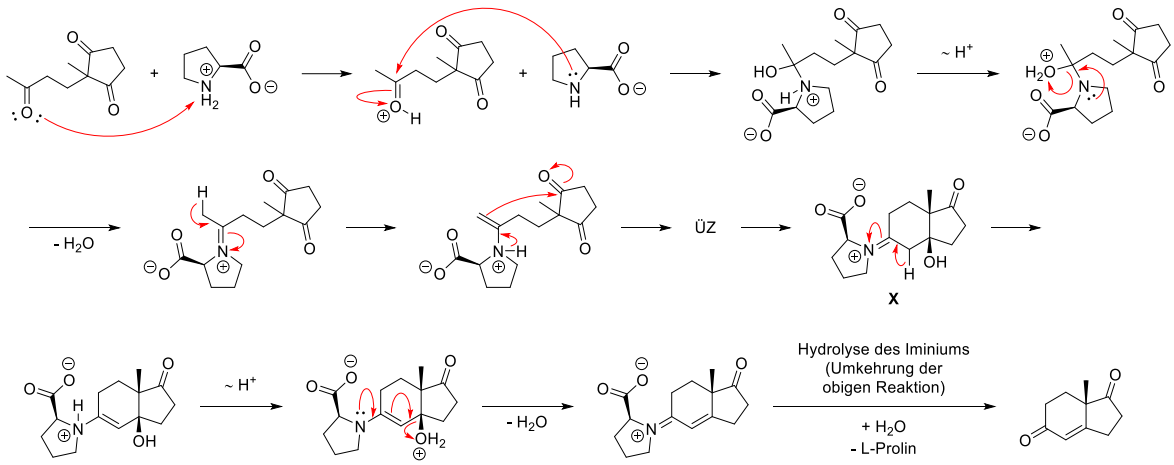


c) ***Zeichnen*** *Sie den Mechanismus der Reaktion inklusive einer dreidimensionalen Darstellung des Übergangszustandes.*

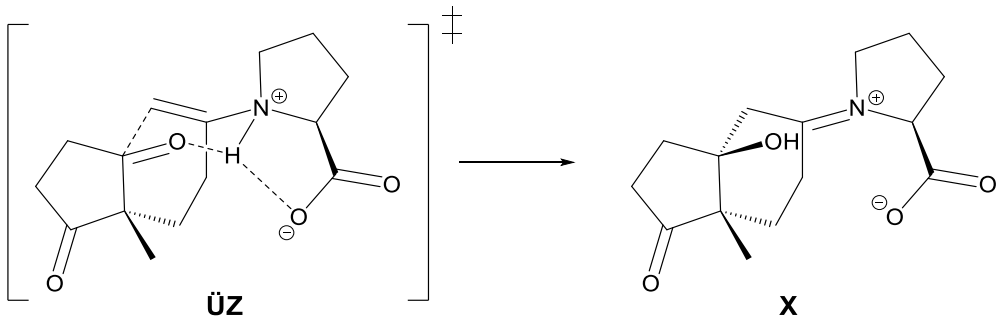
Hinweise:

- Formulieren Sie die Bildung des Iminiums ausführlich. Die Hydrolyse am Ende der Reaktion kann abgekürzt werden.
- Die Zeichnung des Übergangszustands erfolgt nach dem Zimmermann-Traxler-Modell, bei dem für die nucleophile Addition an das Keton ein sechsgliedriger Ring in Sesselkonformation angenommen wird.

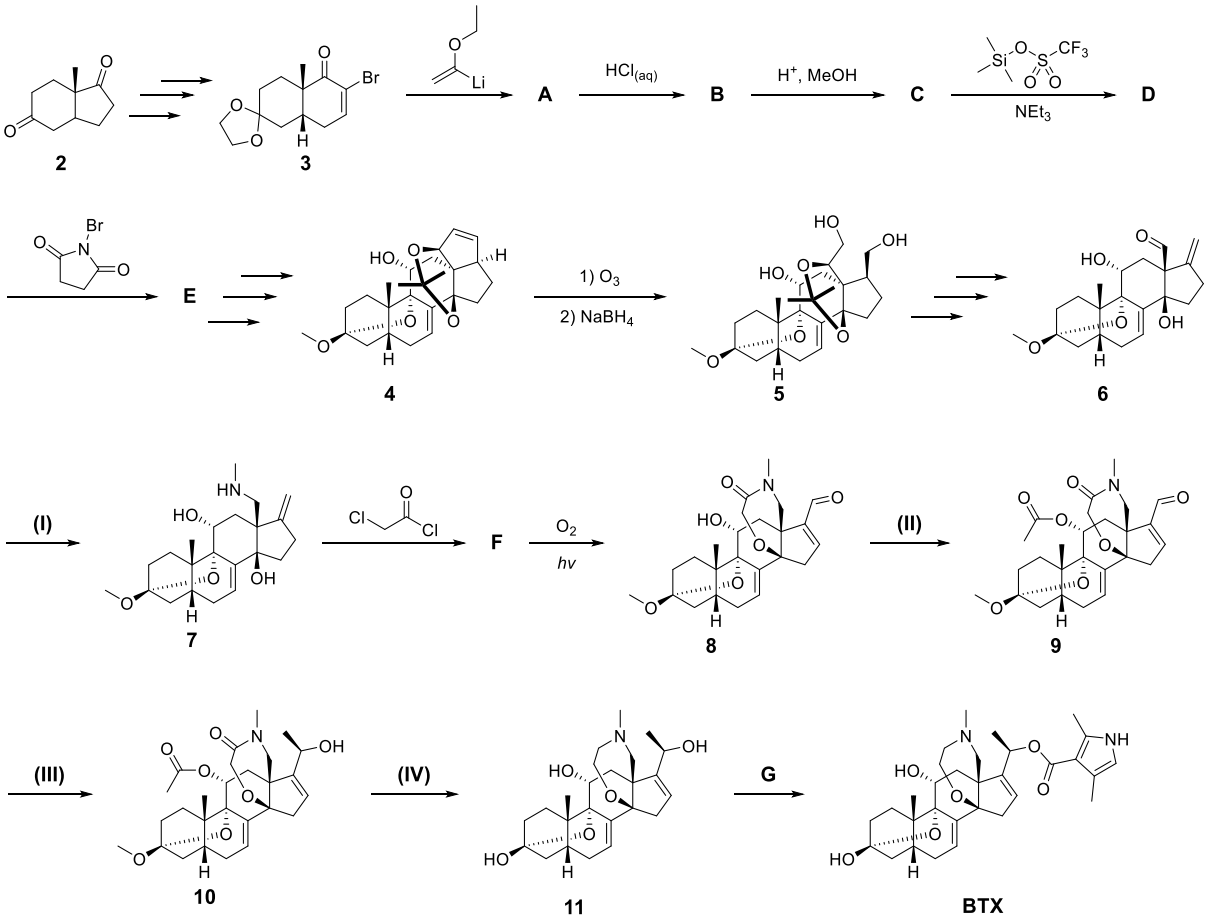
Mechanismus: Protonierung der Ketogruppe, nukleophiler Angriff, Protonentransfer, Eliminierung von Wasser, Tautomerisierung zum Enamin, Nukleophiler Angriff, Tautomerisierung, Protonentransfer, Eliminierung von Wasser, Hydrolyse.



Übergangszustand (und Zwischenstufe **X**, nur der Übersichtlichkeit wegen) in 3D:

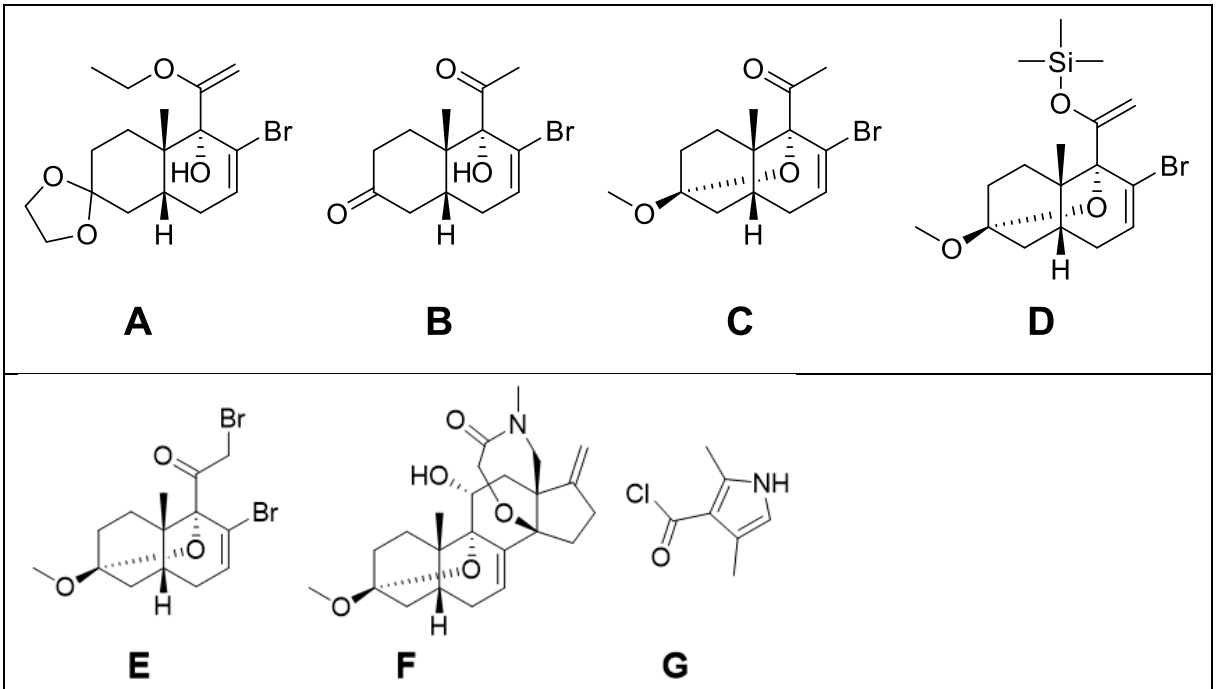


Mit dem benötigten Startmaterial in der Hand kann die Totalsynthese von **BTX** beginnen:



d) ***Zeichnen*** *Sie die Strukturformeln von **A** bis **G**.*

*Hinweis: Bei der Reaktion von **B** zu **C** bildet sich ein cyclisches Vollketal, wobei sich nur ein Sauerstoff im Ring befindet. Der andere Sauerstoff ist mit einer Methylgruppe verbunden.*



Hinweis zu **G**: jede andere sinnvoll aktivierte Carbonsäure ist auch richtig.

e) ***Kreuzen*** *Sie für die Reaktionsbedingungen* ***(I)*** *bis* ***(IV)*** *jeweils die am besten geeignete Möglichkeit* ***an*** *(nur eine Antwort ist jeweils richtig!).*

(I)	
X	$MeNH_2$, dann $NaBH(OOCCF_3)_3$
☐	$MeNH_2$, dann NaH
☐	NH_3, dann MeI
☐	NH_3, dann $H_2C{=}O$, dann $LiAlH_4$
(III)	
☐	MeI
☐	MeLi
☐	Me_2SO_4
X	MeMgBr

(II)	
X	$(H_3CCO)_2O$
☐	$H_3CCOOH + H_2SO_4$
☐	H_3CCOF
☐	H_3CCOOH + *t*BuLi
(IV)	
☐	NaH, dann H_3O^+
☐	H_3O^+, Erhitzen, dann NaOH
☐	$NaIO_4$, dann H_3O^+
X	$LiAlH_4$, dann H_3O^+

Teil 2

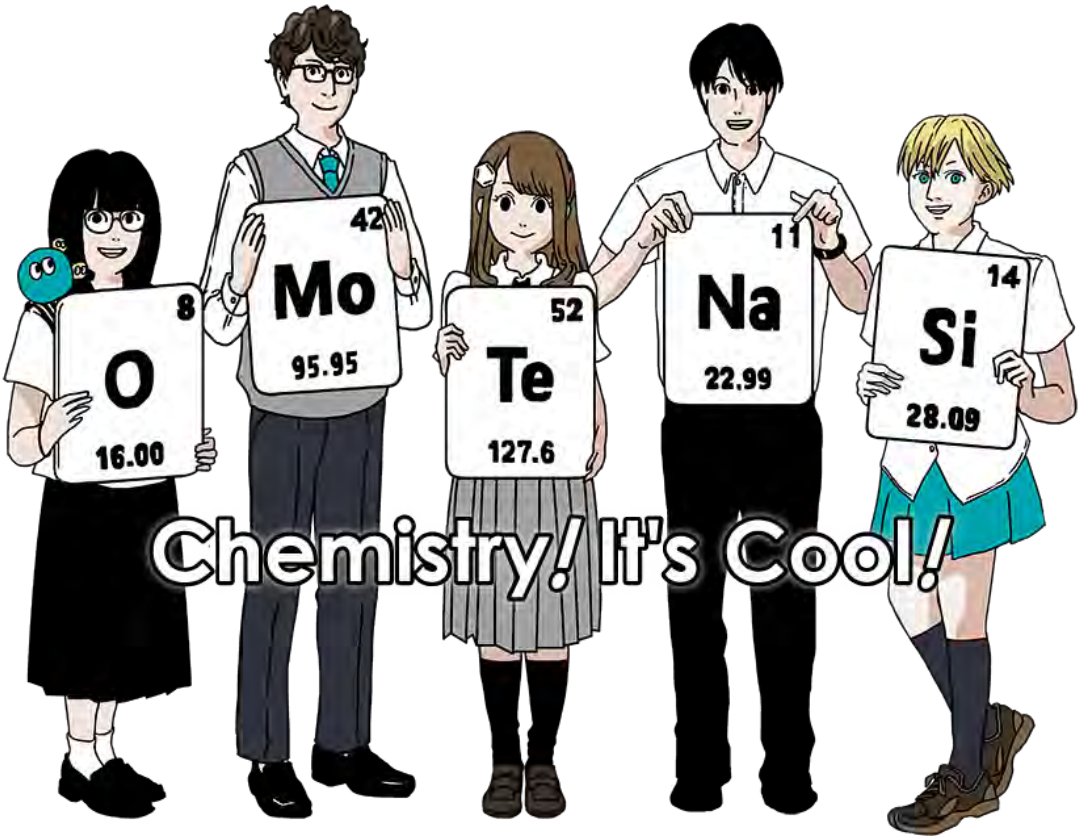
Die ChemieOlympiade

Internationale ChemieOlympiade 2021 Japan

53. IChO 2021 Japan

25. Juli – 2. August 2021

https://www.icho2021.org



Allgemeine Hinweise

- Alle Antworten müssen mit einem dokumentenechten Stift in die entsprechenden Antwortbögen geschrieben werden.
- Es sind ausschließlich nicht-programmierbare Taschenrechner zugelassen.
- Diese Klausur besteht aus **9 Aufgaben**.
- Sie können die Aufgaben in beliebiger Reihenfolge bearbeiten.
- Sie haben **5 Stunden** Zeit, um alle Aufgaben zu bearbeiten.
- Sie können erst mit der Arbeit **beginnen**, nachdem das **Startsignal** gegeben wurde.
- Alle Ergebnisse müssen in die entsprechenden Felder auf den Antwortbögen eingetragen werden. Verwenden Sie die Rückseiten der Aufgabenblätter als Schmierpapier. Denken Sie daran, dass Antworten, die außerhalb der Antwortfelder geschrieben werden, nicht bewertet werden.
- Schreiben Sie erforderliche Rechenwege in die entsprechenden Kästchen auf dem Antwortbogen. Die volle Punktzahl kann nur bei nachvollziehbarem Rechenweg vergeben werden.
- Die Aufsichtsperson wird **30 Minuten** vor Ablauf der Klausurzeit einen Hinweis geben.
- Sobald das **Stoppsignal** gegeben wird, **müssen** sämtliche Arbeiten an der Klausur eingestellt werden. Wenn Sie nicht aufhören zu schreiben, wird Ihre Klausur für ungültig erklärt.
- Die offizielle englische Version dieser Klausur kann ausschließlich zu Klarstellungszwecken auf Anfrage eingesehen werden.
- Es ist Ihnen nicht gestattet, Ihren Arbeitsplatz ohne Erlaubnis zu verlassen. Wenn Sie Hilfe benötigen (defekter Taschenrechner, Toilettenbesuch o.ä..), heben Sie die Hand und warten Sie, bis eine Aufsichtsperson eintrifft.

Viel Erfolg!

Aufgaben und Bewertung

	Titel	Gesamtpunktzahl	Prozentsatz
1	Wasserstoff an einer Metalloberfläche	**24**	**11**
2	Isotopen-Zeitkapsel	**35**	**11**
3	Lambert–Beer'sches Gesetz?	**22**	**8**
4	Redoxchemie von Zink	**32**	**11**
5	Geheimnisvolles Silizium	**60**	**12**
6	Festkörperchemie von Übergangsmetallen	**45**	**13**
7	Aromatizität jenseits von Benzol	**36**	**13**
8	Dynamische organische Moleküle und ihre Chiralität	**26**	**11**
9	Eigenschaften kapselförmiger Verbindungen	**23**	**10**
		Gesamt	**100**

Konstanten und Formelsammlung

Konstanten

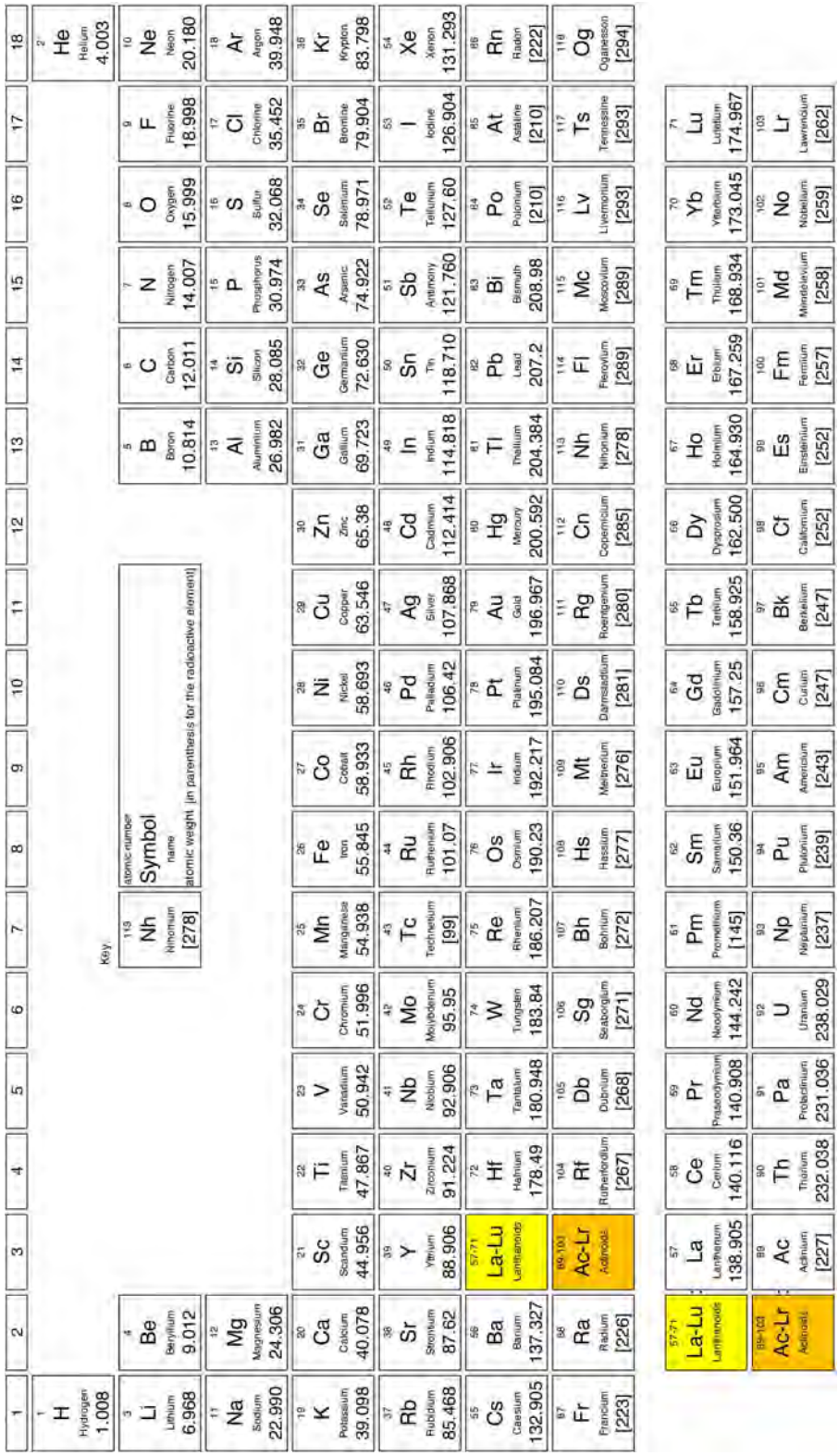
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$c = 2,99792458 \cdot 10^{8}$ m s^{-1}
Planck'sches Wirkungsquantum	$h = 6,62607015 \cdot 10^{-34}$ J s
Elementarladung	$e = 1,602176634 \cdot 10^{-19}$ C
Masse eines Elektrons	$m_{\mathrm{e}} = 9,10938370 \cdot 10^{-31}$ kg
Elektrische Feldkonstante (Dielektrizitätskonstante des Vakuums)	$\varepsilon_0 = 8,85418781 \cdot 10^{-12}$ F m^{-1}
Avogadro-Konstante	$N_{\mathrm{A}} = 6,02214076 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
Boltzmann-Konstante	$k_{\mathrm{B}} = 1,380649 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1}
Faraday-Konstante	$F = N_{\mathrm{A}} \cdot e = 9,64853321233100184 \cdot 10^{4}$ C mol^{-1}
Universelle Gaskonstante	$R = N_{\mathrm{A}} \cdot k_{\mathrm{B}} = 8,31446261815324$ J K^{-1} mol^{-1} $= 8,2057366081 \cdot 10^{-2}$ L atm K^{-1} mol^{-1}
Atomare Masseneinheit u	$u = 1$ Da $= 1,66053907 \cdot 10^{-27}$ kg
Standarddruck	$p = 1$ bar $= 10^{5}$ Pa
Atmosphärendruck	$p_{\mathrm{atm}} = 1,01325 \cdot 10^{5}$ Pa
Celsius-Temperatur	0 °C $= 273,15$ K
Ångström (Å)	1 Å $= 10^{-10}$ m
Picometer (pm)	1 pm $= 10^{-12}$ m
Elektronenvolt (eV)	1 eV $= 1,602176634 \cdot 10^{-19}$ J
Parts per Million (ppm)	1 ppm $= 10^{-6}$
Parts per Billion (ppb)	1 ppb $= 10^{-9}$
Parts per Trillion (ppt)	1 ppt $= 10^{-12}$
Pi	$\pi = 3,141592653589793$
Euler'sche Zahl (Basis des natürlichen Logarithmus)	$e = 2,718281828459045$

Formelsammlung

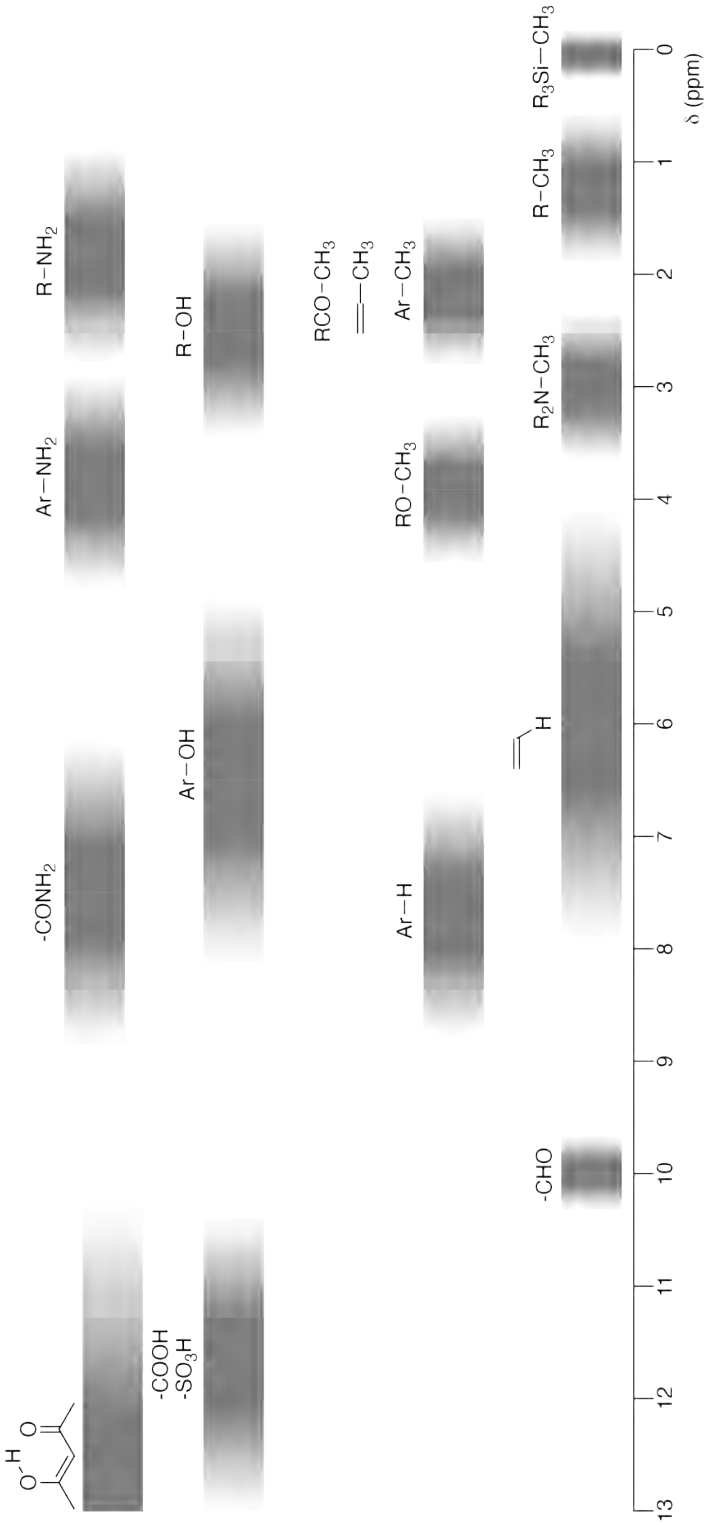
Ideales Gasgesetz	$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, wobei P den Druck, V das Volumen, n die Stoffmenge und T die absolute Temperatur des idealen Gases beschreiben.
Coulomb'sches Gesetz	$F = k_\mathrm{e} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$, wobei F die elektrostatische Kraft, $k_\mathrm{e}(\simeq 9,0 \cdot 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ die Coulomb-Konstante, q_1 und q_2 die Beträge der jeweiligen Ladung und r den Abstand zwischen den Ladungen beschreiben.
Erster Hauptsatz der Thermodynamik	$\Delta U = q + w$, wobei ΔU die Änderung der Inneren Energie, q die übertragene Wärme und w die geleistete Arbeit beschreiben.
Enthalpie H	$H = U + PV$
Entropie nach Boltzmann	$S = k_\mathrm{B} \cdot \ln W$, wobei W die Zahl der Mikrozustände beschreibt.
Entropieänderung ΔS	$\Delta S = \frac{q_\mathrm{rev}}{T}$, wobei q_rev die unter reversiblen Prozessbedingungen übertragene Wärmemenge bezeichnet.
Freie Enthalpie / Gibbs-Energie G	$G = H - T \cdot S$ $\Delta_\mathrm{r}G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K = -z \cdot F \cdot E^\circ$, wobei K die Gleichgewichtskonstante, z die Zahl übertragener Elektronen und E° das Standardelektrodenpotential beschreiben.
Reaktionsquotient Q	$\Delta_\mathrm{r}G = \Delta_\mathrm{r}G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$ Für eine Reaktion $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c \cdot [\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a \cdot [\mathrm{B}]^b}$, wobei $[\mathrm{A}]$ die Konzentration von Spezies A beschreibt.

Wärmeübertragung Δq	$\Delta q = n \cdot c_{\mathrm{m}} \cdot \Delta T$, wobei c_{m} die temperaturunabhängige molare Wärmekapazität beschreibt.
Nernst-Gleichung für Redoxreaktionen	$E = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$, wobei C_{ox} die Konzentration(en) der oxidierten und C_{red} die Konzentration(en) der reduzierten Spezies beschreiben.
Arrhenius-Gleichung	$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$, wobei k die Geschwindigkeitskonstante, A einen prä-exponentiellen Faktor sowie E_a die Aktivierungsenergie bezeichnen. $\exp(x) = e^x$
Lambert–Beer'sches Gesetz	$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$, wobei A die Absorbanz, ε den molaren Absorptionskoeffizienten, l die optische Pfadlänge und c die Konzentration des Analyten in Lösung beschreiben.
Henderson–Hasselbalch-Gleichung	Für ein Protolysegleichgewicht $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H}^+ + \mathrm{A}^-$, bei dem die Gleichgewichtskonstante als K_{a} gegeben ist, berechnet sich der pH-Wert als: $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
Energie eines Photons	$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$, wobei ν die Frequenz und λ die Wellenlänge des Lichts beschreibt.
Geometrische Reihe	Wenn $x \neq 1$, dann gilt für die Summe der Potenzen einer Zahl x $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Näherungsgleichung	Für kleine Werte von x (also für $x \ll 1$) gilt näherungsweise: $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

Periodensystem der Elemente



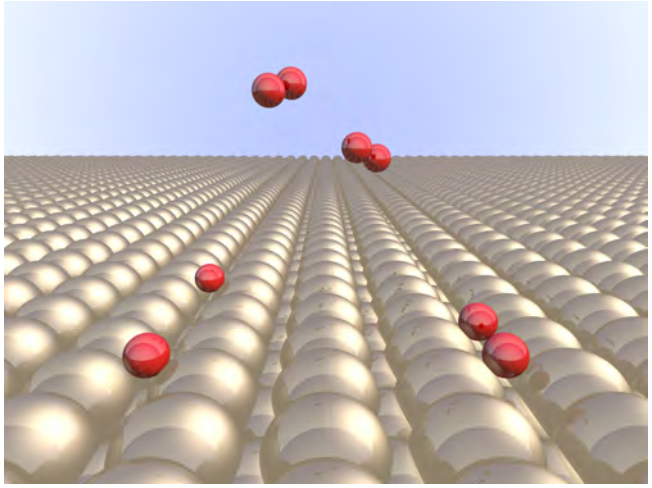
Chemische Verschiebungen im ^{1}H-NMR



Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ bei Substitution mit einer Alkylgruppe: *ca.* +0,4 ppm

Wasserstoff an einer Metalloberfläche

11 % der Gesamtpunktzahl							
Aufgabenteil	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Gesamt**
Punktzahl	6	4	5	3	3	3	**24**
Erreichte Punkt-zahl							



Wasserstoff könnte ein von fossilen Brennstoffen unabhängiger Energieträger der Zukunft sein. Hier wird der Vorgang der Wasserstoffspeicherung in einem Metall betrachtet, was im Zusammenhang mit Wasserstofftransport und -speicherung steht.

Aufgabenteil A

Da Wasserstoff bei der Absorption in das Innere eines Metalls durch dessen Oberfläche treten muss, wird zuerst der Prozess der Adsorption an eben dieser Oberfläche, $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$ betrachtet, wobei der Zustand des Wasserstoffs als gasförmig (g) oder adorbiert (ad) bezeichnet wird. Wasserstoffmoleküle (H_2) dissoziieren beim Erreichen der Metalloberfläche (M) und werden als H-Atome adsorbiert (Abb. 1).

Die potentielle Energie von H_2 wird hier durch zwei Variablen ausgedrückt: Den Bindungsabstand *d* und die Höhe *z*, gemessen von der Metalloberfläche. Es wird angenommen, dass die Achse entlang der Bindung der beiden H-Atome parallel zur Oberfläche verläuft und dass der Massenschwerpunkt stets auf der vertikalen gestrichelten Linie in Abb. 1 liegt.

Abb. 2 zeigt die potentielle Energie des Dissoziationsvorgangs an der Oberfläche in Form einer Konturliniendarstellung.. Die Zahlen geben die potentielle Energie in kJ/mol H_2 an. Der Abstand zwischen den durchgezogenen Linien entspricht 20 $kJ\,mol^{-1}$, der zwischen den gestrichelten 100 $kJ\,mol^{-1}$ und der Abstand zwischen durchgezogenen und gestrichelten Linien entspricht 80 $kJ\,mol^{-1}$. Die Nullpunkts-Schwingungsenergie wird vernachlässigt.

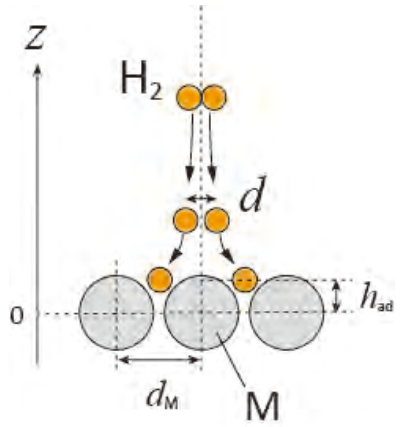


Abb. 1: Definition der Variablen - nicht maßstabsgetreu.

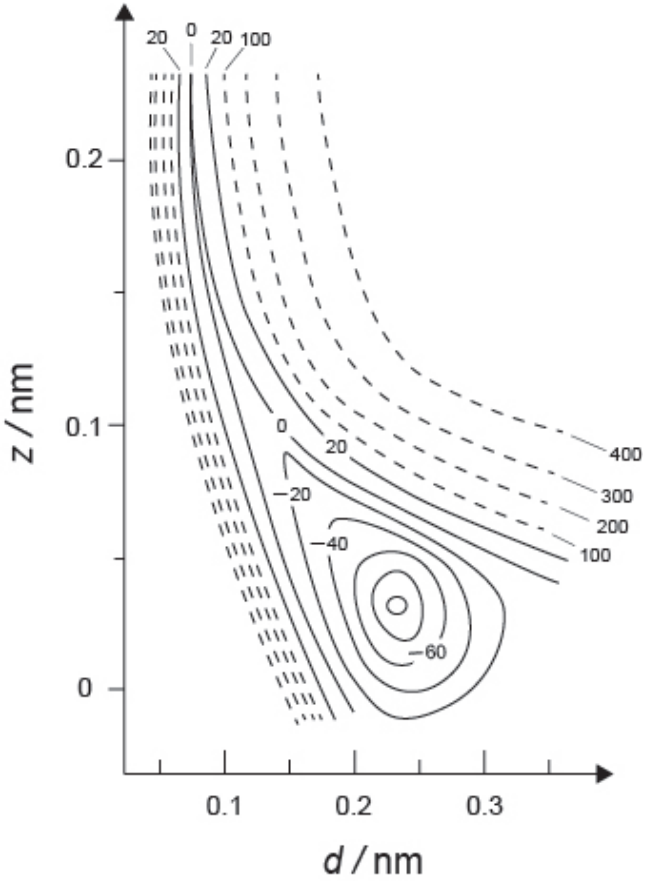


Abb. 2

A.1 **Wählen** Sie für jeden der folgenden Abstände (i) - (iii) den naheliegendsten Wert aus der Liste A-G. 6pt

(i) Den Bindungsabstand im gasförmigen H_2 Molekül.
(ii) Den Abstand zwischen benachbarten Metallatomem (d_M in Abb. 1)
(iii) Den Abstand adsorbierter H-Atome von der Oberfläche (h_{ad} in Abb. 1)

A. 0,03 nm	B. 0,07 nm	C. 0,11 nm	D. 0,15 nm
E. 0,19 nm	F. 0,23 nm	G. 0,27 nm	

A.2 **Wählen** Sie für jede der folgenden Energien (i) und (ii) den naheliegendsten Wert aus der Liste A-H. 4pt

(i) Die Dissoziationsenergie für die Spaltung von gasförmigem H_2 in gasförmiges H
[$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]
(ii) Die Energie, die bei der Adsorption von gasförmigem H_2 frei wird [$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$]

A. 20 kJ mol^{-1}	B. 40 kJ mol^{-1}	C. 60 kJ mol^{-1}	D. 100 kJ mol^{-1}
E. 150 kJ mol^{-1}	F. 200 kJ mol^{-1}	G. 300 kJ mol^{-1}	H. 400 kJ mol^{-1}

Teilaufgabe B

Die adsorbierten H-Atome werden entweder in das Innere absorbiert oder rekombinieren und desorbieren wieder in die Gasphase, wie in den Reaktionen (1a) und (1b) gezeigt. H(ab) bezeichnet ein in das Innere absorbiertes H-Atom.

$$\mathrm{H_2(g)} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{2H(ad)} \tag{1a}$$

$$\mathrm{H(ad)} \xrightarrow{k_3} \mathrm{H(ab)} \tag{1b}$$

Für eine Adsorptionsstelle an der Oberfläche sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der Adsorption r_1[s^{-1}], der Desorption r_2[s^{-1}] und der Absorption r_3[s^{-1}]. Sie werden folgendermaßen ausgedrückt:

$$r_1 = k_1 P_{\mathrm{H_2}} (1-\theta)^2 \tag{2}$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \tag{3}$$

$$r_3 = k_3 \theta \tag{4}$$

Hierbei sind k_1 [s^{-1} Pa^{-1}], k_2 [s^{-1}] und k_3 [s^{-1}] die Geschwindigkeitskonstanten und $P_{\mathrm{H_2}}$ der Druck von H_2. Für die Adsorptionsstellen an der Metalloberfläche gibt θ ($0 \leq \theta \leq 1$) den Anteil der von H-Atomen besetzten Plätze an. Es wird angenommen, dass Adsorption und Desorption schnell sind gegenüber der Absorption ($r_1, r_2 \gg r_3$), und dass θ konstant bleibt.

B.1 r_3 kann ausgedrückt werden als: 5pt

$$r_3 = \frac{k_3}{1+\sqrt{\frac{1}{P_{\mathrm{H_2}} C}}} \tag{5}$$

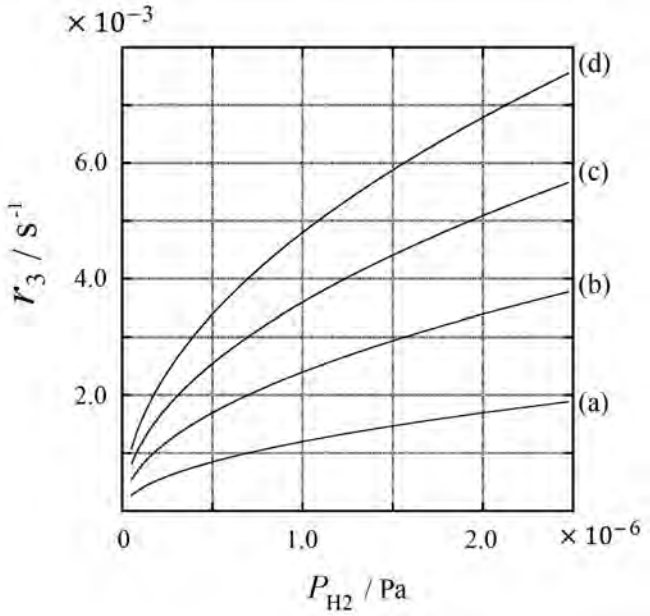
Drücken Sie C durch k_1 und k_2 **aus**.

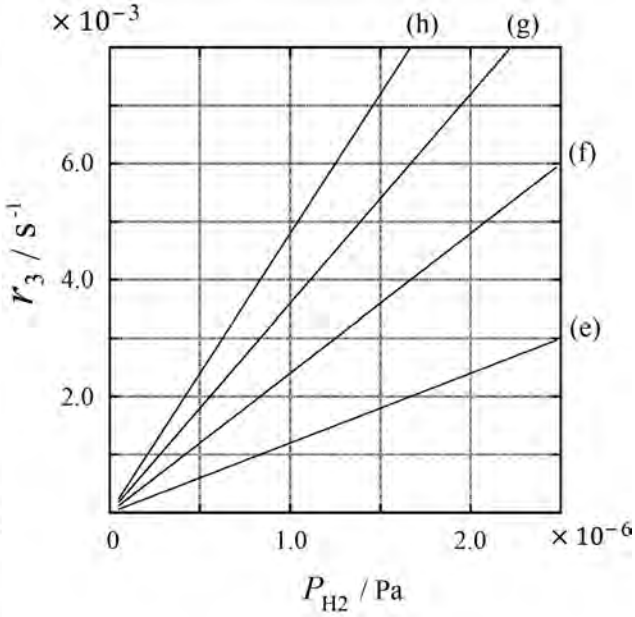
Eine Metallprobe mit einer Oberfläche $S = 1,0 \cdot 10^{-3}$ m^2 wurde in einen Behälter (1 L $= 1,0 \cdot 10^{-3}$ m^3) mit H_2 ($P_{H_2} = 1,0 \cdot 10^2$ Pa) gegegben. Die Dichte der Adsorptionsstellen für die H-Adsorption betrug $N = 1,3 \cdot 10^{18}$ m^{-2}. Die Oberflächentemperatur wurde bei $T = 400$ K gehalten. Mit fortschreitender Reaktion (1) nahm P_{H_2} mit der konstanten Rate $v = 4,0 \cdot 10^{-4}$ Pa s^{-1} ab. Betrachten Sie H_2 als ideales Gas und das Volumen der Metallprobe als vernachlässigbar.

B.2	**Berechnen** Sie die Menge der pro Flächen- und Zeiteinheit aborbierten H-Atome A [mol s^{-1} m^{-2}].	3pt

B.3	Bei $T = 400$ K ist $C = 1,0 \cdot 10^2$ Pa^{-1}. **Berechnen** Sie k_3 bei 400 K. Wenn Sie bei **B.2** keine Antwort erhalten haben, rechnen Sie mit $A = 3.6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2}.	3pt

B.4	Bei anderer Temperatur T seien $C = 2,5 \cdot 10^3$ Pa^{-1} und $k_3 = 4,8 \cdot 10^{-2}$ s^{-1} gegeben. **Wählen** Sie aus (a) bis (h) die Kurve **aus**, die r_3 als Funktion von P_{H_2} bei dieser Temperatur korrekt darstellt.	3pt





Wasserstoff an einer Metalloberfläche

Aufgabenteil A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

Aufgabenteil B

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

$A =$ _____ mol s^{-1} m^{-2}

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ s^{-1}

B.4 (3 pt)

_____

Isotopen-Zeitkapsel

11 % der Gesamtpunkte					
Aufgabenteil	A.1	A.2	A.3	A.4	**Summe**
Punktzahl	8	8	10	9	**35**
Erreichte Punkte					

Moleküle, die sich nur in der Isotopenzusammensetzung unterscheiden, werden als Isotopologe bezeichnet. Ein gutes Beispiel dafür sind CH_4 und CH_3D. Es wird davon ausgegangen, dass Isotopologe die gleichen chemischen Eigenschaften haben. In der Natur gibt es jedoch einen kleinen Unterschied.

Nehmen Sie an, dass sich alle in dieser Aufgabe gezeigten Stoffe in der Gasphase befinden.

Betrachten Sie folgendes Gleichgewicht:

$$^{12}C^{16}O_2 + {}^{12}C^{18}O_2 \rightleftharpoons 2\,^{12}C^{16}O^{18}O \qquad K = \frac{[^{12}C^{16}O^{18}O]^2}{[^{12}C^{16}O_2][^{12}C^{18}O_2]} \tag{1}$$

Die Entropie S nimmt mit der Anzahl der möglichen Mikrozustände W eines Systems zu:

$$S = k_B \ln W \tag{2}$$

Für $^{12}C^{16}O_2$ und $^{12}C^{18}O_2$ gilt $W = 1$ = 1. Im Gegensatz dazu ist für ein einzelnes $^{12}C^{16}O^{18}O$-Molekül □ = 2, weil die Sauerstoffatome in diesem Molekül unterscheidbar sind. Da sich auf der rechten Seite des in Gl. (1) dargestellten Gleichgewichts zwei $^{12}C^{16}O^{18}O$-Moleküle befinden, ist $W = 2^2 = 4$.

A.1 Die Enthalpieänderung ΔH in Gl. (3) ist immer positiv, unabhängig von der Temperatur. 8pt

$$H_2 + DI \rightleftharpoons HD + HI \tag{3}$$

Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstanten K für Gl. (3) bei sehr niedrigen Temperaturen (für $T \to 0$) und sehr hohen Temperaturen (für $T \to +\infty$). Nehmen Sie an, dass die Reaktion bei diesen Temperaturen unverändert bleibt und dass ΔH für hohe Temperaturen zu einem konstanten Wert konvergiert.

Die Enthalpieänderung ΔH des folgenden Prozesses kann mithilfe von Molekülschwingungen erklärt werden.

$$2HD \rightleftharpoons H_2 + D_2 \qquad K = \frac{[H_2][D_2]}{[HD]^2} \tag{4}$$

Bei $T = 0\,\mathrm{K}$ wird die Schwingungsenergie eines zweiatomigen Moleküls, dessen Schwingungsfrequenz $\nu\,[\mathrm{s}^{-1}]$ ist, ausgedrückt als:

$$E = \frac{1}{2}h\nu \tag{5}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{6}$$

Dabei ist k die Kraftkonstante und μ die reduzierte Masse, die durch die Masse der beiden Atome im zweiatomigen Molekül, m_1 und m_2, ausgedrückt wird:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{7}$$

A.2 Als Wellenzahl ausgedrückt, liegt die Schwingung von H_2 bei einer Energie von 4161,0 cm^{-1}. **Berechnen** Sie ΔH der folgenden Reaktion bei $T = 0\,\mathrm{K}$ in der Einheit [J mol^{-1}]. 8pt

$$2HD \to H_2 + D_2 \tag{8}$$

Gehen Sie von folgenden Annahmen aus:

- Nur die Schwingungsenergie trägt zu ΔH bei.
- Die k-Werte für H_2, HD und D_2 sind identisch.
- Die Masse von H beträgt 1 Da und die Masse von D beträgt 2 Da.

Das molare Verhältnis von H_2, HD und D_2 ist im Gleichgewicht von der Temperatur abhängig. Dabei ist Δ_{D_2} definiert als die Änderung des molaren Verhältnisses von D_2.

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R^*_{D_2}} - 1 \tag{9}$$

Dabei bezieht sich R_{D_2} auf $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ in der Probe und $R^*_{D_2}$ auf $\frac{[D_2]}{[H_2]}$bei $T \to +\infty$. Beachten Sie, dass die Verteilung der Isotope bei $T \to +\infty$ als statistisch betrachtet werden kann.

A.3	**<u>Berechnen</u>** Sie Δ_{D_2} unter Berücksichtigung der natürlichen Häufigkeit von D. Nehmen Sie an, dass die Reaktion bei der Temperatur abläuft, bei der K in Gleichung (4) den Wert 0,300 hat. Nehmen Sie weiterhin an, dass die natürlichen Häufigkeiten von D $1,5576 \cdot 10^{-4}$ und von H $1 - 1,5576 \cdot 10^{-4}$ sind.	10pt

Im Allgemeinen nimmt das molare Verhältnis des doppelt substituierten Isotopologen, welches zwei schwere Isotope in einem Molekül enthält, mit abnehmender Temperatur zu. Betrachten Sie das molare Verhältnis von CO_2-Molekülen mit den Molekulargewichten 44 und 47, die im Folgenden als $CO_2[44]$ und $CO_2[47]$ bezeichnet werden. Der Wert Δ_{47} ist definiert als:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R^*_{47}} - 1 \tag{10}$$

R_{47} bezieht sich auf $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ in unserer Probe und R^*_{47} auf $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ bei $T \to +\infty$.

Die natürlichen Häufigkeiten von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen sind unten dargestellt; Lassen Sie Isotope außer Acht, die hier nicht dargestellt sind.

	^{12}C	^{13}C
Natürliche Häufigkeit	0,988888	0,011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
Natürliche Häufigkeit	0,997621	0,0003790	0,0020000

Die Temperaturabhängigkeit von Δ_{47} wird wie folgt bestimmt (T wird als absolute Temperatur in Einheiten von K angegeben):

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \tag{11}$$

A.4	Das R_{47} von fossilem Plankton, das vom antarktischen Meeresboden gewonnen wurde, betrug $4,50865 \cdot 10^{-5}$. **Schätzen** Sie die Temperatur mit diesem R_{47} **ab**. Diese Temperatur wird als die Lufttemperatur während der Ära, in der das Plankton lebte, interpretiert. Berücksichtigen Sie bei der Berechnung nur das häufigste Isotopolog $CO_2[47]$.	9pt

Isotopen-Zeitkapsel

Aufgabenteil A

A.1 (8 pt)

$T \to 0 : K =$ _____ , $T \to +\infty : K =$ _____

A.2 (8 pt)

$\Delta H =$ _____ J mol^{-1}

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

Lambert-Beer'sches Gesetz?

8% der Gesamtpunkte				
Aufgabenteil	A.1	B.1	B.2	**Gesamt**
Punktzahl	10	6	6	**22**
erreichte Punkte				

In dieser Aufgabe sollen die Absorption der Küvette und des Lösungsmittels ignoriert werden. Die Temperaturen aller Lösungen und Gase werden bei 25 °C konstant gehalten.

Teilaufgabe A

Aus HA und NaA wurde eine wässrige Lösung **X** angesetzt. Die Konzentrationen von $[A^-]$, $[HA]$, und $[H^+]$ in der Lösung **X** sind jeweils $1,00 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1}, $1,00 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} und $1,00 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1}, die durch das folgende Säure-Base-Gleichgewicht bestimmt sind:

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \qquad K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \tag{1}$$

In Teilaufgabe A ist die optische Weglänge l. Die Änderung der Dichte durch Verdünnung wird hier vernachlässigt. Nehmen Sie an, dass keine Reaktionen außer (1) stattfinden.

A.1 Die Absorbanz von **X** bei der Wellenlänge λ_1 betrug A_1 . Die Lösung **X** wurde dann auf das Zweifache ihres ursprünglichen Volumens mit Salzsäure (pH = 2,500) verdünnt. Nach Verdünnung betrug die Absorbanz bei der Wellenlänge $\lambda_1$immer noch A_1. 10pt

Bestimmen Sie das Verhältnis $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, wobei ε_{HA} und ε_{A^-} die Absoptionskoeffizienten von HA bzw. A^- bei $\lambda_1$sind.

Teilaufgabe B

Wir nehmen folgendes Gasphasen-Gleichgewicht an:

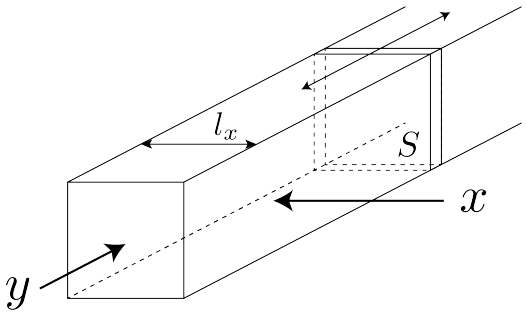
$$\mathrm{D} \rightleftharpoons 2\mathrm{M} \tag{2}$$

Reines Gas D mit dem Druck P wird in einen transparenten, quaderförmigen Behälter mit beweglicher Wand mit der Querschnittsfläche S (vgl. die Abbildung unten) gefüllt. Der Druck wird bei P gehalten und das Gleichgewicht stellt sich ein.

Die Absorbanz des Gases ist

$A = \varepsilon \cdot \frac{n}{V} \cdot l$,

wobei ε der Absorptionskoeffizient, n die Stoffmenge des Gases in mol, V das Gasvolumen und l die Schichtdicke ist. Die Gasmischung kann als ideales Gas behandelt werden.



Benutzen Sie die folgenden Definitionen:

	Anfangszustand		Gleichgewichtszustand	
	D	M	D	M
Partialdruck	P	0	p_{D}	p_{M}
Stoffmenge in mol	n_0	0	n_{D}	n_{M}
Volumen	V_0		V	

B.1 Die Absorbanz des Gases bei der Wellenlänge λ_{B1}, gemessen in x-Richtung ($l = l_x$), ist sowohl im Anfangszustand und im Gleichgewicht A_{B1}. 6pt

Bestimmen Sie das Verhältnis $\varepsilon_{\mathrm{D}}/\varepsilon_{\mathrm{M}}$ bei λ_{B1}, wobei ε_{D} und ε_{M} die Absoptionskoeffizienten von D bzw. M sind.

B.2 Die Absorbanz des Gases bei der Wellenlänge λ_{B2}, gemessen in y-Richtung, ist sowohl im Anfangszustand ($l = l_{y0}$) und im Gleichgewichtszustand ($l = l_y$) A_{B2}. 6pt

Bestimmen Sie das Verhältnis $\varepsilon_{\mathrm{D}}/\varepsilon_{\mathrm{M}}$ bei λ_{B2} .

Lambert-Beer'sches Gesetz?

Aufgabenteil A

A.1 (10 pt)

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

A.1 (cont.)

$\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-} =$ _____

Aufgabenteil B

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_{\mathrm{D}}/\varepsilon_{\mathrm{M}} =$ _____

Redoxchemie von Zink

11 % der Gesamtpunktzahl							
Aufgabenteil	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Gesamt**
Punktzahl	6	5	4	3	5	9	**32**
Erreichte Punkt-zahl							

Zink wird schon lange in verschiedenen Legierungen als Bestandteil von Messing und Stählen eingesetzt. Aus Industrieabwässern wird Zink durch Fällung abgetrennt, um diese zu entgiften. Der dabei erhaltene Niederschlag wird reduziert, um das metallische Zink wiederzuverwerten.

Teil A

Die für das Lösen von Zinkhydroxid $Zn(OH)_2(s)$ bei 25 °C relevanten Gleichgewichtskonstanten sind in den Gleichungen (1) bis (4) gegeben.

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \qquad K_{sp} = 1.74 \times 10^{-17} \tag{1}$$

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn(OH)_2(aq) \qquad K_1 = 2.62 \times 10^{-6} \tag{2}$$

$$Zn(OH)_2(s) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}(aq) \qquad K_2 = 6.47 \times 10^{-2} \tag{3}$$

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_w = 1.00 \times 10^{-14} \tag{4}$$

Die Löslichkeit S von Zink (die Konzentration von Zink in gesättigter wässriger Lösung) wird durch Gleichung (5) beschrieben.

$$S = [\mathrm{Zn^{2+}(aq)}] + [\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}] + [\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}] \tag{5}$$

A.1	**Berechnen** Sie den pH-Bereich, in dem - nach Einstellung der Gleichgewichte (1) bis (4) - die Konzentration $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ den größten Wert der Konzentrationen $[\mathrm{Zn^{2+}(aq)}]$, $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ und $[\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}]$ aller Zink-Spezies hat.	6pt

A.2	Eine gesättigte Lösung von $\mathrm{Zn(OH)_2(s)}$ mit pH = 7,00 wurde hergestellt und filtriert. Durch Zugabe von NaOH zum Filtrat wurde der pH auf 12,00 erhöht. **Berechnen** Sie den molaren Prozentsatz des Zinks, das bei der Erhöhung des pH-Werts von 7,00 auf 12,00 ausfällt. Vernachlässigen Sie dabei Volumen- und Temperaturänderungen.	5pt

Teil B

Anschließend wird das wiedergewonnene Zinkhydroxid nach Gl. (6) erhitzt, um Zinkoxid zu erhalten.

$$\mathrm{Zn(OH)_2(s)} \rightarrow \mathrm{ZnO(s)} + \mathrm{H_2O(l)} \tag{6}$$

Das Zinkoxid wird dann mit Wasserstoff zu metallischem Zink reduziert (7):

$$\mathrm{ZnO(s)} + \mathrm{H_2(g)} \rightarrow \mathrm{Zn(s)} + \mathrm{H_2O(g)} \tag{7}$$

B.1	Damit Reaktion (7) bei einem Wasserstoffpartialdruck von 1 bar stattfinden kann, muss der Partialdruck des entstehenden Wasserdampfs verringert werden. **Berechnen** Sie den maximalen Wasserdampfpartialdruck, bei dem Reaktion (7) bei 300 °C noch stattfinden kann. Die Gibbs-Bildungs-Energien von Zinkoxid bzw. Wasserdampf bei 300 °C und 1 bar (für alle gasförmigen Spezies) sind $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2,90 \cdot 10^2$ kJ mol^{-1} $\Delta G_{\mathrm{H_2O}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2,20 \cdot 10^2$ kJ mol^{-1}.	4pt

Metallisches Zink wird als Anodenmaterial für Metall-Luft-Batterien verwendet. Die Elektrode besteht aus Zn und ZnO. Zur Erzeugung von Elektrizität wird folgende Redoxreaktion mit der elektromotorischen Kraft (EMK) E° bei 25 °C und einem Druck von 1 bar verwendet.

$$\mathrm{Zn(s)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{ZnO(s)} \qquad E^\circ = 1.65\,\mathrm{V} \tag{8}$$

B.2 Eine Zink-Luft-Batterie wurde mit 20 mA für 24 Stunden entladen. **Berechnen** Sie den Massenverlust der Anode dieser Batterie. 3pt

Fuji

B.3 Betrachten wir nun die Änderung der EMK einer Zink-Luft-Batterie abhängig von äußeren Einflüssen. 5pt
Berechnen Sie die EMK am Gipfel des Fuji bei einer Temperatur von $-38\,^{\circ}$C (Februar) und einer Höhe von 3776 m über dem Meeresspiegel. Der Luftdruck bei der Höhe h [m] und der Temperatur T [°C] wird mittels Formel (9) berechnet.

$$P\,[\text{bar}] = 1.013 \times \left(1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15}\right)^{5.257} \qquad (9)$$

Der Stoffmengenanteil von Sauerstoff in der Atmosphäre beträgt 21%.
Die Gibbs-Energie von Reaktion (8) bei $-38\,^{\circ}$C und 1 bar beträgt $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^{\circ}\text{C}) = -3,26 \cdot 10^{2}$ kJ mol^{-1} .

B.4 **Berechnen** Sie die Gibbs-Reaktions-Energie von Reaktion (6) bei $25\,^{\circ}$C. Die Standardreduktionspotentiale $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ und $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ bei $25\,^{\circ}$C and 1 bar sind in Gl. (10) und (11) gegeben. 9pt

$$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn} \qquad E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.77\,\text{V} \qquad (10)$$

$$\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \qquad E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23\,\text{V} \qquad (11)$$

Redoxchemie von Zink

Aufgabenteil A

A.1 (6 pt)

$<$ pH $<$ _____

A.2 (5 pt)

_____ %

Aufgabenteil B

B.1 (4 pt)

p_{H_2O}= _____ bar

B.2 (3 pt)

_____ g

B.3 (5 pt)

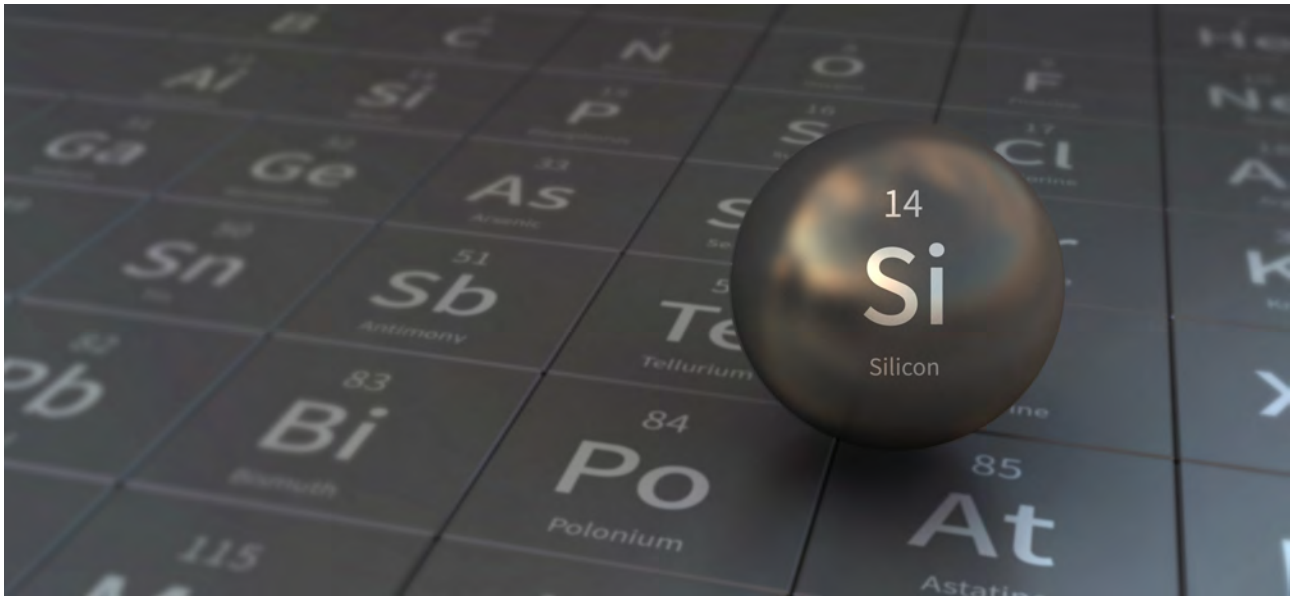
_____ V

B.4 (9 pt)

$\Delta G^{\circ} =$ _____ $\mathrm{J\,mol^{-1}}$

Geheimnisvolles Silizium

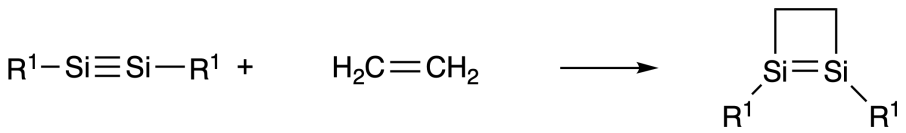
12 % der Gesamtpunktzahl								
Aufgabenteil	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Gesamt**
Punktzahl	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Erreichte Punkt-zahl								



Obwohl Silizium ebenso wie Kohlenstoff ein Element der Gruppe 14 ist, unterscheiden sich ihre Eigenschaften deutlich voneinander.

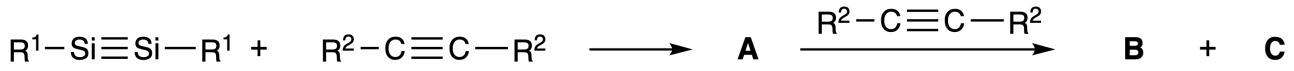
Teil A

Im Gegensatz zu C-C-Dreifachbindungen sind Si-Si-Dreifachbindungen, hier als R^1–Si ≡ Si–R^1 (R: organischer Substituent) dargestellt, äußerst reaktiv. Beispielsweise kann eine Si-Si-Dreifachbindung mit Ethylen zu einem zyklischen Produkt reagieren, das einen viergliedrigen Ring enthält.



Bei der Reaktion von R^1–Si ≡ Si–R^1 mit einem Alkin (R^2–C ≡ C–R^2) entsteht die viergliedrige cyclische Verbindung **A** als erstes Zwischenprodukt. Die Reaktion eines weiteren Moleküls von R^2–C ≡ C–R^2 mit **A** liefert die Isomere **B** und **C**. Sowohl **B** als auch **C** zeigen eine konjugierte cyclische Struktur, die der Struktur

von Benzol ähnlich ist. Diese Isomere sind als "Disilabenzole" bekannt, enthalten einen sechsgliedrigen Ring und können als $(R^1{-}Si)_2(R^2{-}C)_4$ geschrieben werden.



Die ^{13}C-NMR Spektren der sechsgliedrigen Si_2C_4-Ringgerüste zeigen zwei Signale für **B** und ein Signal für **C**.

A.1	**Zeichnen** Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A**, **B** und **C** unter Verwendung der Symbole R^1, R^2, Si und C. Es ist ausreichend, lediglich eine Resonanzstruktur zeichnen.	9pt

A.2	**Berechnen** Sie die aromatische Stabilisierungsenergie (ASE) von Benzol und von **C** (für die Substituenten $R^1 = R^2 = H$) als positive Werte. Verwenden Sie dazu die Werte der Enthalpieänderungen der Hydrierungen verschiedener ungesättigter Verbindungen, welche in Abbildung 1 gezeigt sind.	7pt

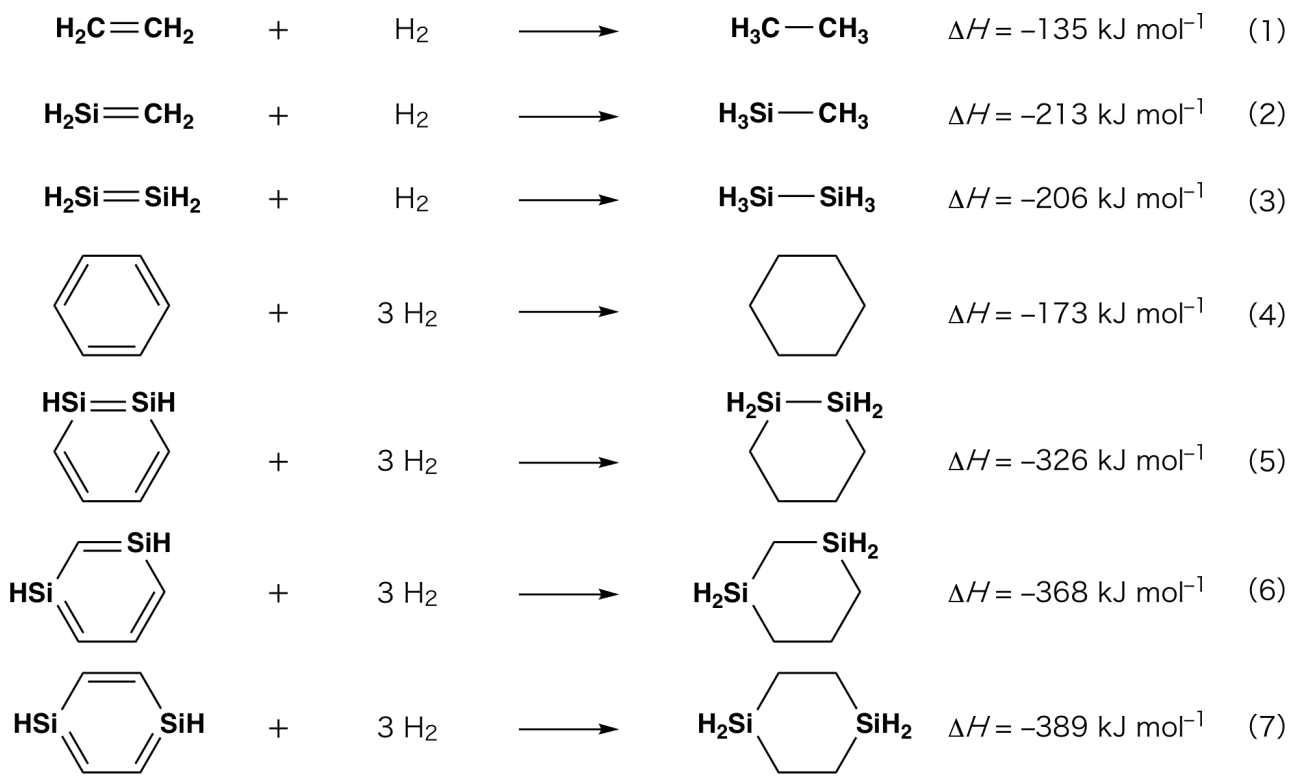


Abbildung 1

Wird Verbindung **C** in Xylol gelöst und erhitzt, isomerisiert **C** zu einem im Gleichgewicht befindlichen Gemisch der Verbindungen **D** und **E**. Das molare Verhältnis beträgt **D** : **E** = 1 : 40,0 bei 50,0 ˚C und **D** : **E** = 1 : 20,0 bei 120,0 ˚C.

A.3	**Berechnen** Sie ΔH für die Reaktion von **D** zu **E**. Nehmen Sie an, dass ΔH nicht von der Temperatur abhängt.	6pt

Bei der Isomerisierung von **C** zu **D** und **E** werden π-Bindungen in σ-Bindungen umgewandelt, wobei keine vorhandenen σ-Bindungen gebrochen werden. Eine ^{13}C-NMR Analyse zeigte ein Signal für das Si_2C_4-Gerüst von **D** und zwei Signale für jenes von **E**. Das Gerüst von **D** enthält keine dreigliedrigen Ringe. Verbindung **E** enthält zwei dreigliedrige Ringe, welche sich eine gemeinsame Kante teilen.

A.4	**Zeichnen** Sie die Strukturformeln von **D** und **E** unter Verwendung der Symbole R^1, R^2, Si und C.	10pt

Teil B

Silizium kann mit elektronegativen Elementen wie Fluor hoch koordinierte Verbindungen (> vier Substituenten) eingehen. Genau wie Metallfluoride können auch hoch koordinierte Siliziumfluoride als Fluorierungsreagenzien genutzt werden.

Die Fluorierung von CCl_4 mittels Na_2SiF_6 wurde wie folgt durchgeführt.

- **Herstellung der Na_2SiF_6-Standardlösung:**

· Herstellung

Wässrige Lösung **F**: 0,855 g Na_2SiF_6 (188,053 g mol^{-1}) werden in Wasser gelöst (Gesamtvolumen: 200 mL).

Wässrige Lösung **G**: 6,86 g $Ce_2(SO_4)_3$ (568,424 g mol^{-1}) werden in Wasser gelöst (Gesamtvolumen: 200 mL).

· Verfahren

Fällungstitration der Lösung **F** (50.0 mL) durch tropfenweise Zugabe von Lösung **G**. Xylenolorange, das an Ce^{3+} koordiniert, wird als Indikator verwendet. Nach Zugabe von 18,8 mL der Lösung **G** wird ein Farbumschlag von gelb nach magenta beobachtet. Der erzeugte Niederschlag ist eine binäre Verbindung, die Ce^{3+} enthält. $Si(OH)_4$ ist das einzige Produkt, welches Silizium enthält.

B.1	**Formulieren** Sie die ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Reaktion von Na_2SiF_6 mit $Ce_2(SO_4)_3$.	5pt

- **Reaktion von CCl_4 mit Na_2SiF_6:**

(Materialverluste, z. B. durch Verdunstung sind im Folgenden vernachlässigbar.)

Na_2SiF_6(x [g]) wurde zusammen mit CCl_4 (500,0 g) in einem verschlossenen Druckreaktor auf 300 ˚C erhitzt. Nicht-umgesetztes Na_2SiF_6 und gebildetes NaCl wurden durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde mit CCl_4 auf ein Gesamtvolumen von 1,00 L verdünnt (Lösung **H)**. Die ^{29}Si- und ^{19}F-NMR-Spektren von Lösung **H** zeigten SiF_4 als einzige Siliziumverbindung. Im ^{19}F-NMR-Spektrum wurden neben dem Signal von SiF_4 weitere Signale beobachtet, welche den Verbindungen $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl, and CF_4 zugeordnet werden konnten (*vgl.* Tabelle 1). Die Werte der Integrale der einzelnen Signale im ^{19}F-NMR-Spektrum sind proportional zur Anzahl der Fluorkerne.

Tabelle 1

^{19}F NMR Daten	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Wert des Integrals	45,0	65,0	18,0	2,0

SiF_4 wird gemäß Gleichung 8 zu H_2SiF_6 hydrolisiert:

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2SiF_6 \tag{8}$$

Lösung **H** (10 mL) wurde zu einem Überschuss an Wasser gegeben, sodass SiF_4 vollständig hydrolysiert wurde. Das bei dieser Hydrolyse entstandene H_2SiF_6 wurde abgetrennt, neutralisiert und vollständig in Na_2SiF_6 umgewandelt (wässrige Lösung **J**).

Der Niederschlag von nicht umgesetztem Na_2SiF_6 und NaCl, der im ersten Schritt durch Filtration entfernt wurde (unterstrichene Textpassage), wurde vollständig in Wasser gelöst (wässrige Lösung **K**; 10,0 L).

Anschließend wurden weitere Fällungstitrationen mit Lösung **G** durchgeführt. Die Endpunkte der Titrationen mit **G** wurden wie folgt protokolliert:

·Für Lösung **J** (Gesamtmenge): 61,6 mL.

·Für 100 mL von Lösung **K**: 44,4 mL.

Es ist zu beachten, dass die Anwesenheit von NaCl oder SiO_2 die Fällungstitration nicht beeinflusst.

B.2	**Berechnen** Sie die Masse des im Reaktionsgefäß entstandenen NaCl (unterstrichene Textpassage) und **berechnen** Sie die Masse (x [g]) des als Ausgangsmaterial verwendeten Na_2SiF_6.	15pt

B.3	77,8% des als Ausgangsmaterial eingesetzten CCl_4 wurden nicht umgesetzt. **Berechnen** Sie die Menge an gebildetem CF_3Cl.	8pt

Geheimnisvolles Silizium

Aufgabenteil A

A.1 (9 pt)

A (3 pt)	**B** (3 pt)	**C** (3 pt)

A.2 (7 pt)

C_6H_6 : _____ kJ mol^{-1}, **C** : _____ kJ mol^{-1}

A.3 (6 pt)

ΔH = _____ kJ mol^{-1}

A.4 (10 pt)

D (5 pt)	**E** (5 pt)

Aufgabenteil B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

B.2 (cont.)

NaCl : _____ g, Na_2SiF_6 : _____ g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

Festkörperchemie von Übergangsmetallen

13 % der Gesamtpunktzahl											
Aufgabenteil	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	Gesamt
Punktzahl	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
Erreichte Punkt-zahl											

Vulkan auf der Insel Sakurajima

Teil A

Japan gehört zu den Ländern mit der größten Anzahl aktiver Vulkane weltweit. Wenn Silikat-Mineralien aus Magma kristallisieren, wird ein Teil der im Magma enthaltenen Übergangsmetall-Ionen (M^{n+}) in die Silikat-Mineralien eingebaut. Die in dieser Aufgabe betrachteten Übergangsmetall-Ionen M^{n+} werden durch Oxid-Ionen (O^{2-}) koordiniert und liegen im Magma in einer vierfach-koordinierten tetraedrischen Geometrie (T_d) und in den Silikat-Mineralien in einer sechsfach-koordinierten oktaedrischen Geometrie vor (O_h). In beiden Fällen liegt eine high-spin Elektronenkonfiguration vor. Der Verteilungs-Koeffizient der Übergangsmetall-Ionen M^{n+} zwischen den Silikat-Mineralien und dem Magma, D, kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$D = \frac{[\mathrm{M}]_s}{[\mathrm{M}]_l}$$

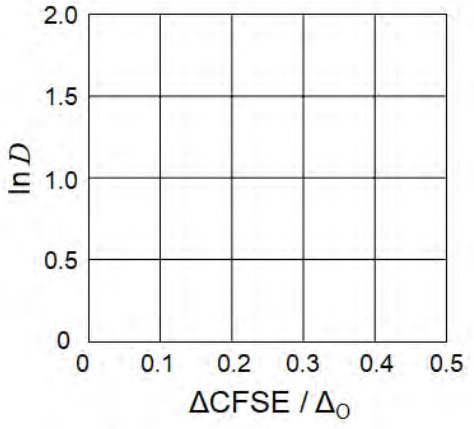
wobei $[M]_s$ and $[M]_l$ die Konzentrationen von M^{n+} in den Silikat-Mineralien bzw. dem Magma bezeichnen. Die unten abgebildete Tabelle stellt beispielhaft die Werte von D für Cr^{2+}und Mn^{2+} dar.

	Cr^{2+}	Mn^{2+}
D	7.2	1.1

Nehmen Sie an, dass Δ_O die Differenz der Energieniveaus der d-Orbitale von M^{n+}und $CFSE^O$ die Kristallfeld-Stabilisierungsenergie in einem oktaedrischen O_h-Feld sind. Δ_T and $CFSE^T$ bezeichnen diese Größen für ein tetraedrisches T_d-Feld.

A.1 **Berechnen** Sie $|CFSE^O - CFSE^T|$ = ΔCFSE in Einheiten von Δ_O für Cr^{2+}, Mn^{2+}, and Co^{2+}; 6pt
Nehmen Sie dabei an, dass $\Delta_T = 4/9\Delta_O$.

A.2 Wird ln$D$ gegen ΔCFSE / Δ_O in dem unten abgebildeten kartesischen Koordinatensystem aufgetragen, wird ein linearer Zusammenhang beobachtet. 3pt
Schätzen Sie D für Co^{2+} ab.



Metalloxide MO (M: Ca, Ti, V, Mn, Co) kristallisieren in einer NaCl-Kristallstruktur, wobei das M^{n+}-Ion eine oktaedrische O_h-Geometrie mit high-spin-Elektronenkonfiguration besitzt. Die Gitterenergie dieser Oxide wird hauptsächlich durch die Coulomb-Wechselwirkungen, abhängig von Ionenradius und Ionenladung, bestimmt. Dazu kommen Beiträge aus der Kristallfeld-Stabilisierungsenergie von M^{n+} im Oktaederfeld O_h.

A.3 **Wählen** Sie eine der Antwortmöglichkeiten (a) bis (f) als passende Kombination der Gitterenthalpien [kJ mol^{-1}] aus. 3pt

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

Aufgabenteil B

Ein gemischtes Oxid **A**, das La^{3+} und Cu^{2+} enthält, kristallisiert in einer tetragonalen Elementarzelle, die in Abbildung 1 dargestellt ist. Im $[CuO_6]$-Oktaeder ist die Cu–O-Bindungslänge entlang der *z*-Achse (l_z) größer als die entlang der *x*-Achse (l_x), sodass $[CuO_6]$ im Vergleich zur regulären O_h-Geometrie verzerrt ist. Diese Verzerrung führt dazu, dass die e_g-Orbitale ($d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2}) nicht mehr energetisch entartet sind.

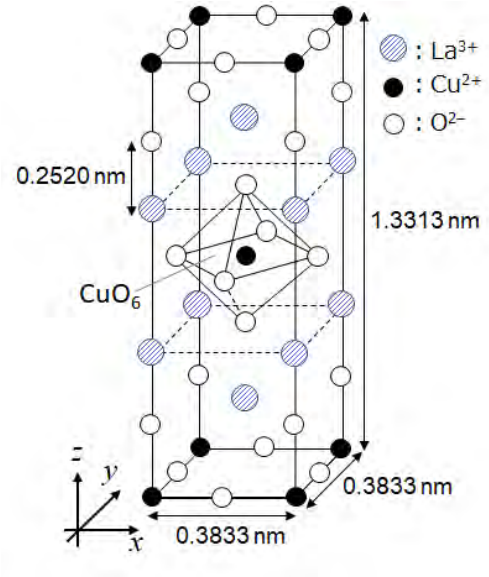


Abbildung 1

A kann durch thermische Zersetzung (Pyrolyse) von Komplex **B** synthetisiert werden. Komplex **B** wird durch Mischen von Metallchloriden mit einer verdünnten, wässrigen Ammoniak-Lösung, die Quadratsäure $C_4H_2O_4$ enthält, gewonnen. Bei Quadratsäure handelt es sich um eine zweiprotonige Säure. Bei der Pyrolyse von **B** in trockener Luft wird beim Erhitzen auf 200°C ein Massenverlust von 29,1% durch Abgabe von Kristallwasser beobachtet. Beim weiteren Erhitzen auf 700°C tritt durch Freisetzung von CO_2 ein weiterer Massenverlust ein. Der gesamte Massenverlust bei der Bildung von **B** aus **A** beträgt 63,6%. Bei der Pyrolyse werden nur Wasser und CO_2 freigesetzt.

B.1	**Geben** Sie die Summenformeln für **A** und **B** **an**.	6pt

B.2	**Berechnen** Sie l_x und l_z mithilfe von Abbildung 1.	4pt

B.3	Die aufgespaltenen e_g-Orbitale der Cu^{2+}-Ionen im verzerrten $[CuO_6]$-Oktaeder in **A** (Abbildung 1) besitzen die Bezeichnungen $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2}. **Ordnen** Sie diese Bezeichnungen den Nummern (i) und (ii) **zu**. **Zeichnen** Sie die Elektronenkonfiguration in das gepunktete Kästchen auf Ihrem Antwortbogen **ein**.	4pt

A ist ein Isolator. Wenn ein La^{3+} durch ein Sr^{2+} substituiert wird, entsteht eine Leerstelle im Kristallgitter, die Strom leiten kann. Daher besitzt Sr^{2+}-dotiertes **A** supraleitende Eigenschaften unterhalb einer Temperatur von 38 K. Im Rahmen einer Substitutionsreaktion von **A** entstanden $2,05 \cdot 10^{27} m^{-3}$Leerstellen.

B.4	**Berechnen** Sie basierend auf dem molaren Verhältnis in der Substitutionsreaktion, den Prozentsatz der Sr^{2+}-Ionen, die anstelle von La^{3+} eingebaut wurden. Beachten Sie, dass die Valenzen der ionischen Bestandteile und die Kristallstruktur durch die Substitutionsreaktion nicht verändert werden.	4pt

Aufgabenteil C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ besteht aus vier $CH_3CO_2^-$-Gruppen, die zwei Cu^{2+}-Ionen koordinieren (Abbildung 2A). $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ ist hochsymmetrisch. Die zwei Achsen durch die Kohlenstoffatome der vier $CH_3CO_2^-$-Gruppen und die Achse durch die beiden Cu^{2+}-Ionen sind orthogonal zueinander. Wenn ein Dicarboxylat anstelle von $CH_3CO_2^-$ als Ligand verwendet wird, wird ein sogenannter "Käfig-Komplex" gebildet. Der Käfig-Komplex $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ besteht aus dem planaren Dicarboxylat **L1** (Abbildung 2B) und Cu^{2+}-Ionen (Abbildung 2C). Der Winkel θ zwischen den Koordinationsrichtungen der beiden Carboxylate, in Abbildung 2B durch Pfeile dargestellt, bestimmt die Struktur des Käfig-Komplexes. θ beträgt 0° für **L1**. (Beachten Sie, dass in Abbildung 2 keine Wasserstoffatome dargestellt werden).

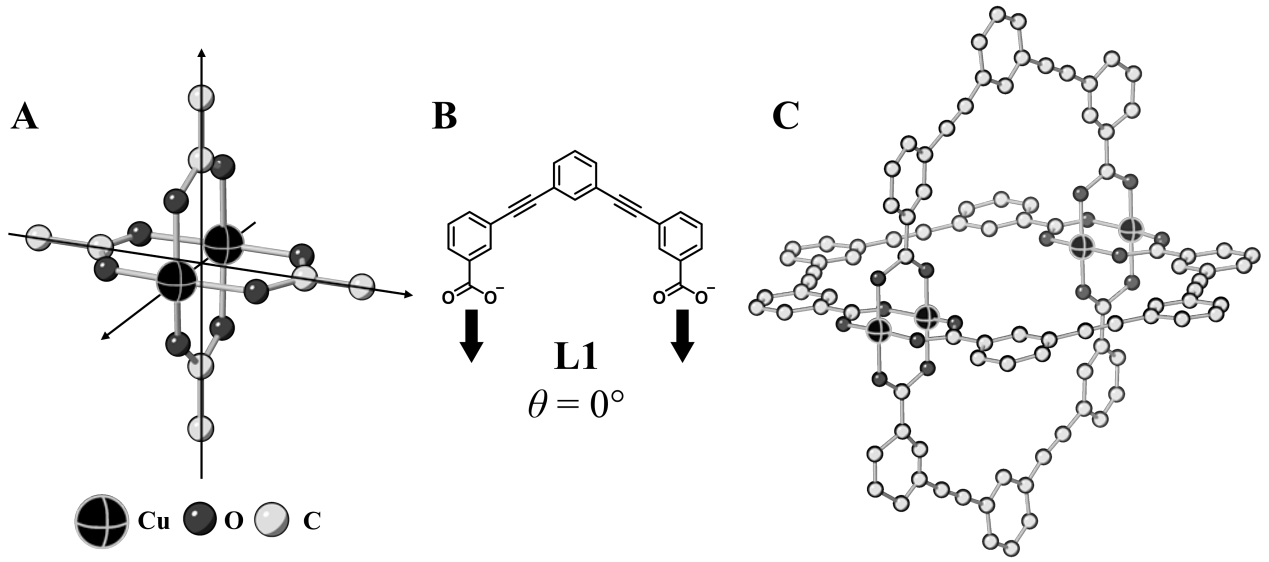
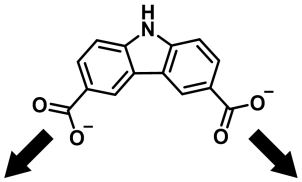


Abbildung 2

C.1 Der Winkel θ des ebenen Dicarboxylats **L2** (siehe unten) beträgt 90°. Nehmen Sie an, dass die Zusammensetzung des Käfig-Komplexes, der aus **L2** und Cu^{2+} gebildet wird, $Cu_n(\mathbf{L2})_m$ ist. **Geben** Sie die kleinste ganzzahlige Kombination von *n* und *m* **an**. Nehmen Sie an, dass nur die CO_2^--Gruppen von **L2** mit den Cu^{2+}-Ionen koordinieren. 5pt



L2

$\theta = 90°$

Der Zinkkomplex $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ enthält vier tetraedrische Zn^{2+}-Ionen, sechs $CH_3CO_2^-$-Ionen , und ein O^{2-}-Ion (Abbildung 3A). Im Komplex $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ liegt das O^{2-}-Ion im Koordinatenursprung und die drei Achsen, die durch die Kohlenstoffatome der $CH_3CO_2^-$-Gruppen verlaufen, sind orthogonal zueinander. Wenn *p*-Benzoldicarboxylat (Abbildung 3B, **L3**, θ = 180°) anstelle von $CH_3CO_2^-$ verwendet wird, sind die Zn^{2+}-Cluster miteinander verbunden und bilden so einen kristallinen Feststoff (**X**), der als "poröses Koordinationspolymer" bezeichnet wird (Abbildung 3C). **X** besitzt die Zusammensetzung $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$ und eine kubische Kristallstruktur mit Nanoporen. Eine solche Pore ist als Kugel in Abbildung 3D dargestellt. Jedes tetraedrische Zn^{2+}-Cluster wird in Abbildung 3C und 3D als dunkelgraues Polyeder dargestellt. In Abbildung 3 werden keine Wasserstoffatome dargestellt.

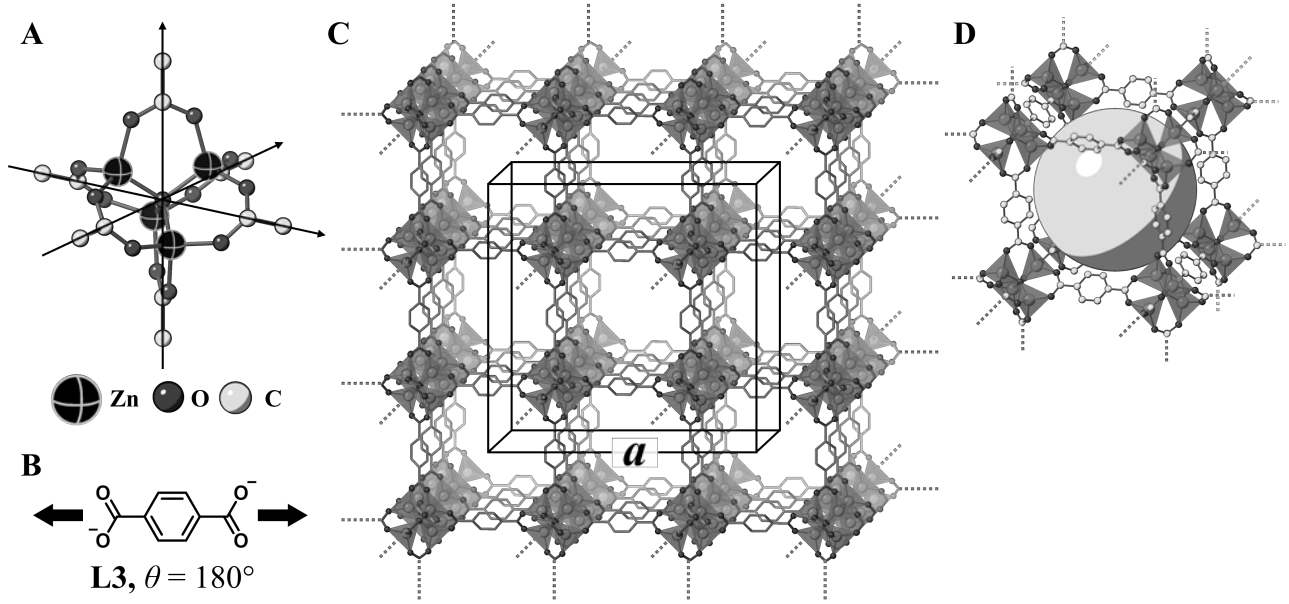


Abbildung 3

C.2	**X** besitzt eine kubische Elementarzelle mit der Kantenlänge a (Abbildung 3C) und einer Dichte von 0,592 g cm^{-3}. **Berechnen** Sie a in [cm].	5pt

C.3	**X** besitzt eine bestimmte Anzahl an Poren. 1 g von **X** kann $3,0 \cdot 10^2$ mL CO_2-Gas bei 1 bar und 25 °C in die Poren aufnehmen. **Berechnen** Sie die durchschnittliche Anzahl an CO_2-Molekülen pro Pore.	5pt

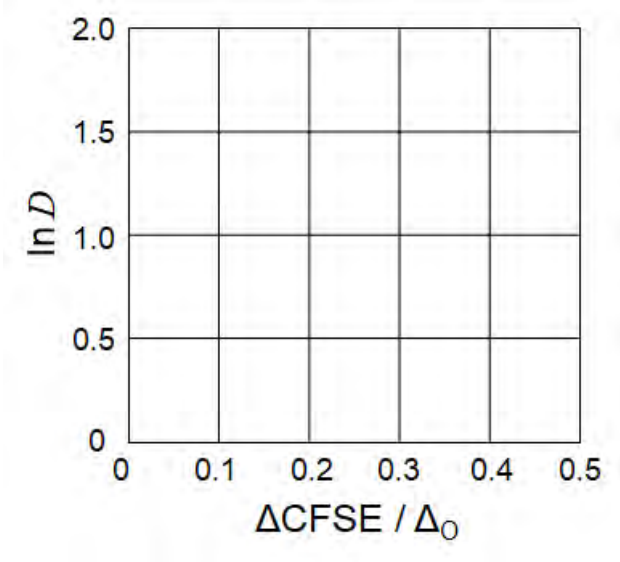
Festkörperchemie von Übergangsmetallen

Aufgabenteil A

A.1 (6 pt)

Cr^{2+} : _____ Δ_O, Mn^{2+} : _____ Δ_O , Co^{2+} : _____ Δ_O

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)

_____

Aufgabenteil B

B.1 (6 pt)

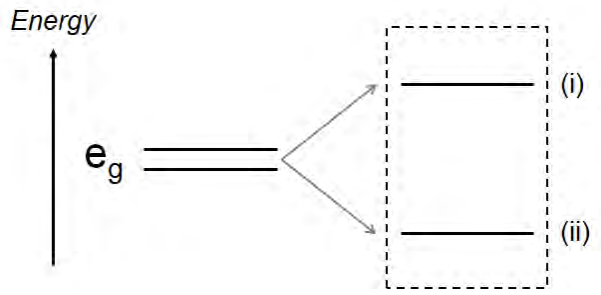
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

$l_x =$ _____ nm, $l_z =$ _____ nm

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %

Aufgabenteil C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm

C.3 (5 pt)

Aromatizität jenseits von Benzol

13 % der Gesamtpunktzahl					
Aufgabenteil	A.1	A.2	A.3	B.1	**Gesamt**
Punktzahl	5	2	19	10	**36**
Erreichte Punkt-zahl					

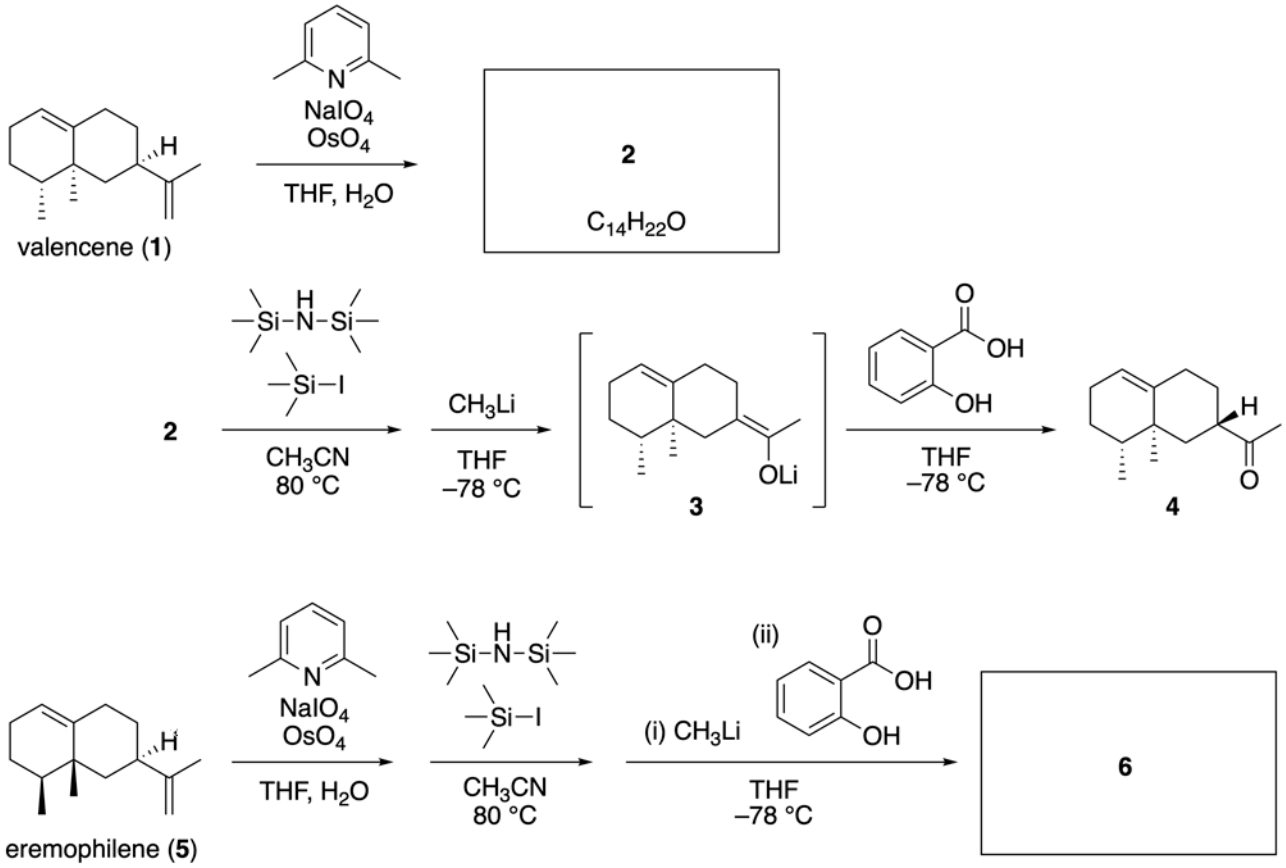
Prof. Nozoe (1902-1996) begründete das Forschungsgebiet der nicht-benzenoiden aromatischen Verbindungen, welche mittlerweile in der organischen Chemie allgegenwärtig sind.

Bild mit freundlicher Genehmigung der Tohoku Univ.

Aufgabenteil A

Lineariifolianon ist ein Naturstoff mit einer einzigartigen Struktur und wurde aus *Inula linariifoliaa* isoliert. Eine Syntheseroute wird Folgenden betrachtet: Ausgehend von Valencen (**1**) ergibt eine einstufige Umsetzung Verbindung **2**. Anschließend liefert eine dreistufige Umsetzung über **3** das Keton **4**. Eremophilen (**5**) wird über dieselbe vierstufige Umwandlung in **6** umgewandelt.

Inula linariifolia

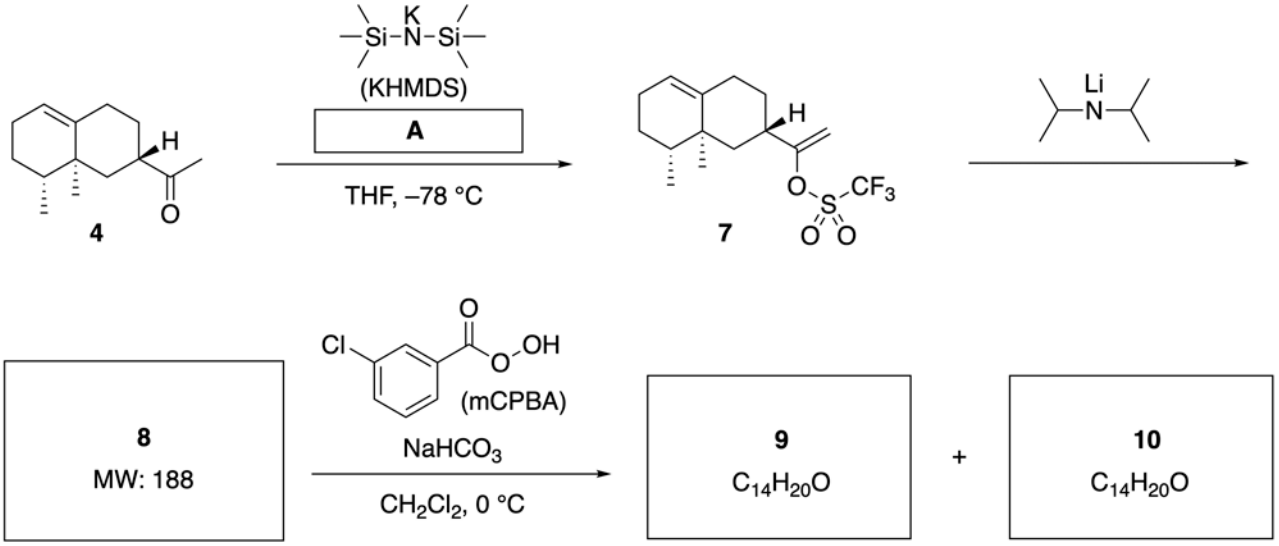


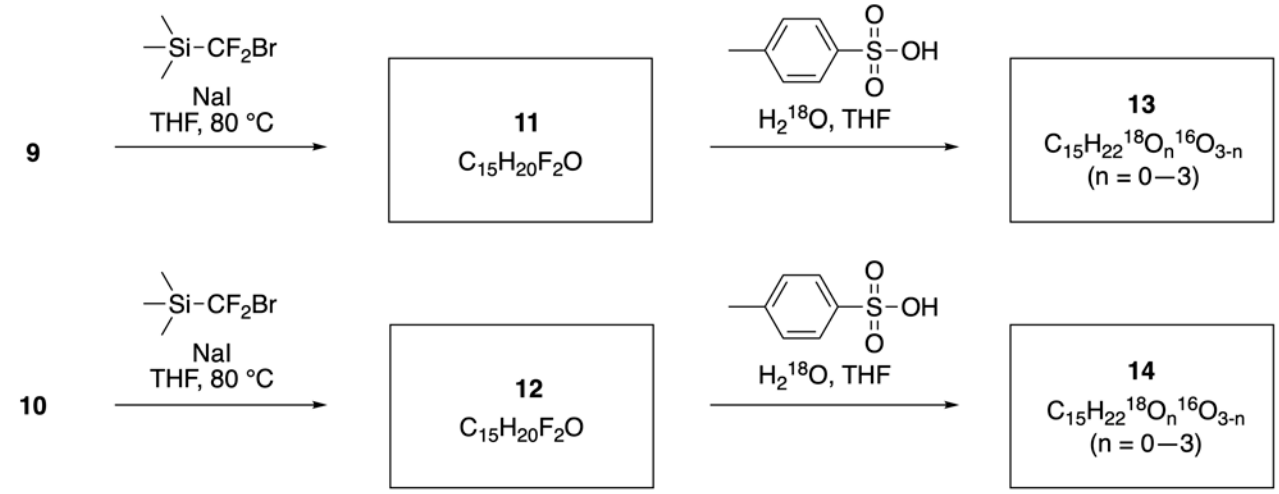
A.1	**<u>Zeichnen</u>** Sie die Strukturen der Verbindungen **2** und **6** und kennzeichnen Sie die Stereochemie.	5pt

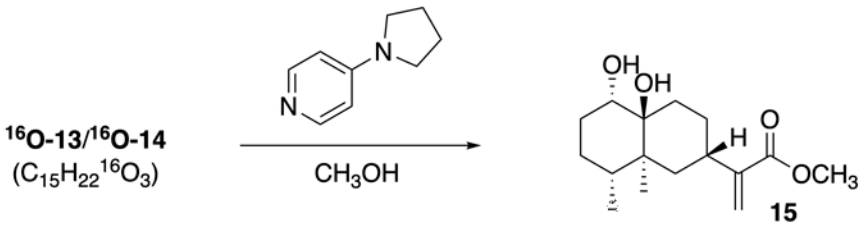
Anschließend wird Keton **4** in den Ester **15** überführt. Verbindung **8** (Molekulargewicht: 188) behält dabei alle Stereozentren der Verbindung **7**. Die Verbindungen **9** und **10** besitzen fünf Stereozentren und keine

Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen.

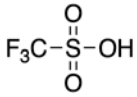
Nehmen Sie für die folgenden Schritte an, dass für die Synthese der ^{18}O-markierten Lineariifolianone **13** und **14** ausgehend von **11** bzw. **12** $H_2{}^{18}O$ anstelle von $H_2{}^{16}O$ verwendet wird. Die Verbindungen **13** und **14** sind ^{18}O-markierte Isotopomere. Unter Vernachlässigung der Isotopenmarkierung liefern sowohl **13** als auch **14** dasselbe Produkt **15** mit identischer Stereochemie.

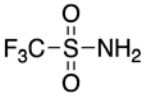

(KHMDS)
A
THF, –78 °C
4
7
Li
8
MW: 188
(mCPBA)
NaHCO3
CH2Cl2, 0 °C
9
C14H20O
+
10
C14H20O

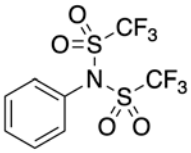

9
NaI
THF, 80 °C
11
C15H20F2O
H2 18O, THF
13
C15H22 18On 16O3-n
(n = 0—3)
10
NaI
THF, 80 °C
12
C15H20F2O
H2 18O, THF
14
C15H22 18On 16O3-n
(n = 0—3)

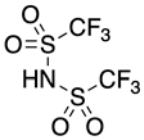

16O-13/16O-14
(C15H22 16O3)
CH3OH
15

A.2 **Wählen** Sie die passende Struktur für **A**. 2pt

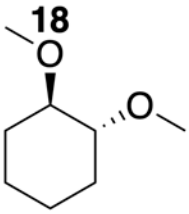
I 

II 

III 

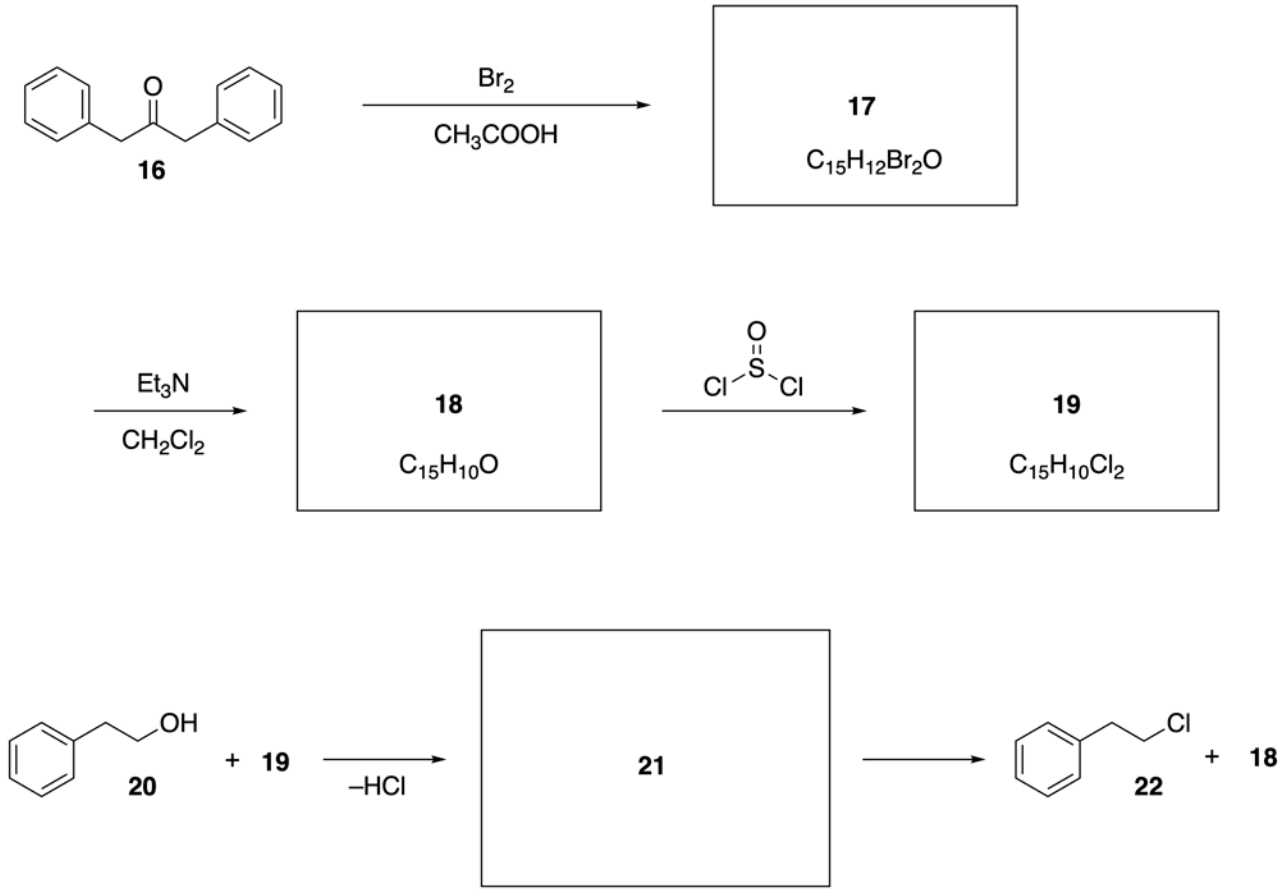
IV 

A.3 **Zeichnen** Sie die Strukturen von **8**-**14** unter Kennzeichnung der Stereochemie. **Kennzeichnen** Sie auch die eingeführten ^{18}O -Atome für **13** und **14**, wie im Beispiel gezeigt. 19pt



Aufgabenteil B

Verbindung **19** wird wie unten gezeigt synthetisiert. Im Hinblick auf nicht-benzenoide Aromatizität kann Verbindung **19** als Aktivator für Alkohole verwendet werden. Hierbei wird **20** über das Ionenpaar-Zwischenprodukt **21** in **22** umgewandelt. Obwohl die Bildung von **21** mittels NMR-Spektroskopie beobachtet wurde, zersetzt sich **21** allmählich zu **18** und **22**.



^{1}H NMR (CD_3CN, ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)
21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

B.1	**Zeichnen** Sie die Strukturen von **17**–**19** sowie von **21.** Stereochemische Aspekte müssen nicht berücksichtigt werden.	10pt

Aromatizität jenseits von Benzol

Aufgabenteil A

A.1 (5 pt)

2 (2 pt)	**6** (3 pt)

A.2 (2 pt)

A.3 (19 pt)

8 (3 pt)

9 (2 pt)

10 (2 pt)

11 (2 pt)

12 (2 pt)

13 (4 pt)

14 (4 pt)

Aufgabenteil B

B.1 (10 pt)

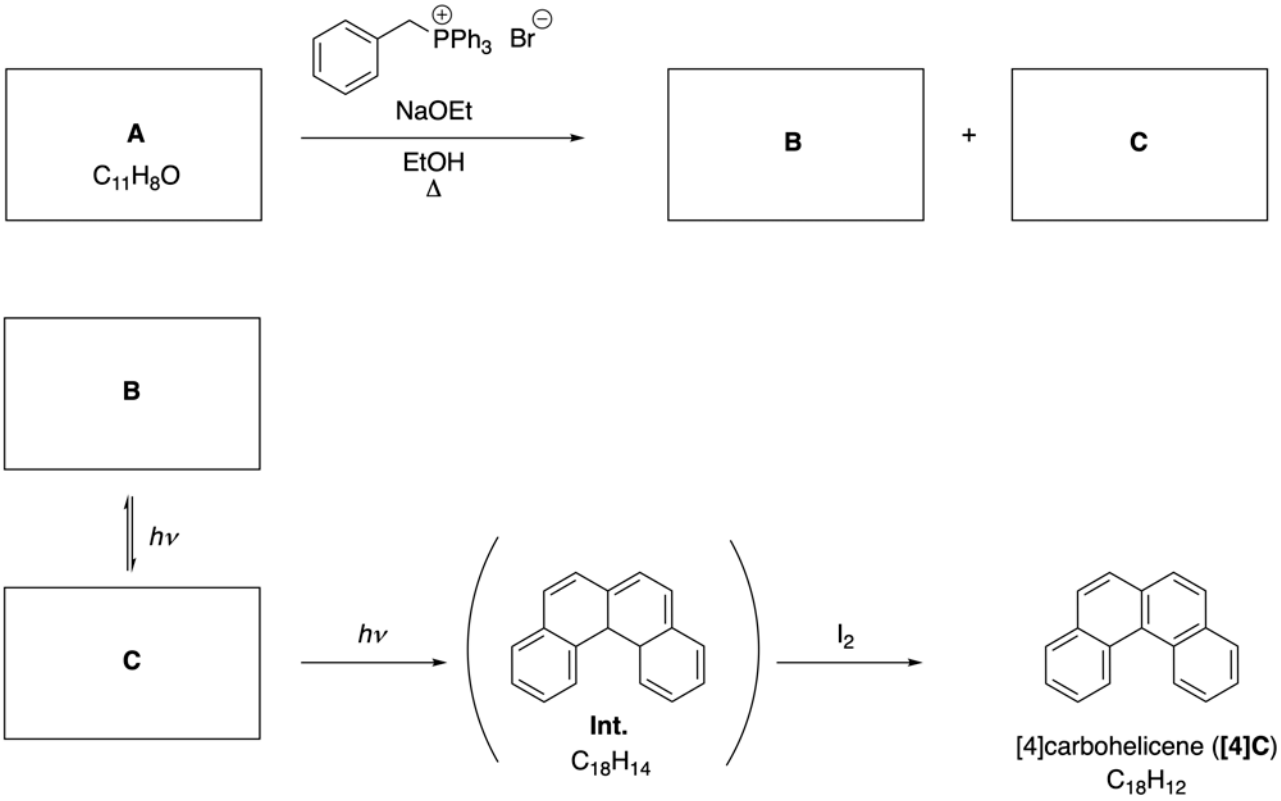
17 (2 pt)	**18** (2 pt)
19 (3 pt)	**21** (3 pt)

Dynamische organische Moleküle und ihre Chiralität

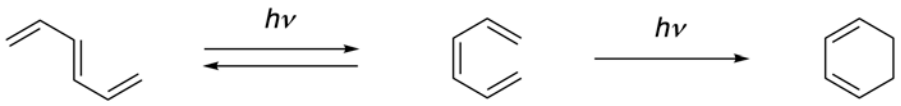
11% der Gesamtpunktzahl						
Aufgabenteil	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Total**
Punktzahl	9	3	7	3	4	**26**
Erreichte Punkt-zahl						

Aufgabenteil A

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe mit aufeinanderfolgender *ortho*-Konnektivität werden als [n]Carbohelicene bezeichnet, wobei n für die Anzahl an Sechsringen steht (siehe Beispiel unten). [4]Carbohelicen (**[4]C**) wird effizient in einer Photoreaktion (s.u.) hergestellt. Das dabei gebildete Zwischenprodukt **Int.** wird anschließend leicht durch Iod zum Helicen oxidiert.



Der photochemische Reaktionsschritt verläuft analog zum folgenden Beispiel.

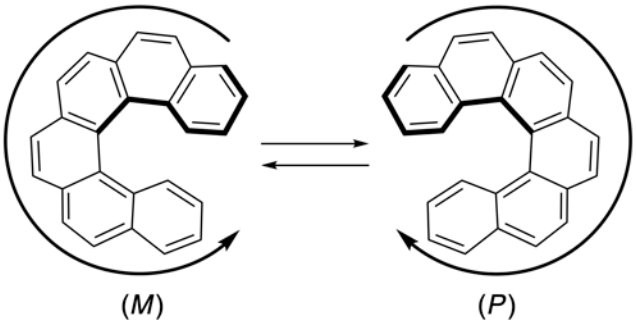


Hinweis: Bitte zeichnen Sie aromatische π-Systeme in der gesamten Aufgabe 8 als alternierende Doppel- und Einfachbindungen (wie in den Beispielen von Carbohelicen gezeigt). Verwenden Sie keine Kreise für konjugierte π-Systeme.

A.1	**Zeichnen** Sie die Strukturen von **A-C**. Stereoisomere sollen unterschieden werden.	9pt

A.2	Der Versuch, [5]Carbohelicen aus demselben Phosphoniumsalz und einem entsprechenden Edukt zu synthetisieren, ergaben nur kleine Mengen an [5]Carbohelicen. Stattdessen wurde eine Verbindung **D** erhalten, mit einer um 2 Da geringeren Molekülmasse im Vergleich zu [5]Carbohelicen. Die chemischen Verschiebungen der ^{1}H-NMR-Signale von **D** sind unten angegeben. **Zeichnen** Sie die Struktur von **D**. **[D** (δ, ppm in CS_2, Raumtemperatur), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)**]**	3pt

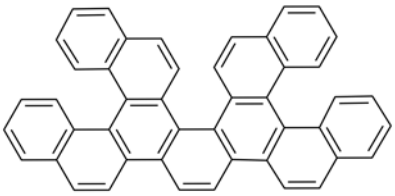
[5]- und grössere [n]Carbohelicene weisen eine helicale Chiralität auf, wobei der Übergang zwischen den Enantiomeren bei Raumtemperatur sehr langsam ist. Die Chiralität der [n]Carbohelicene ist als (M) oder (P) definiert, entsprechend den gezeigten Beispielen.



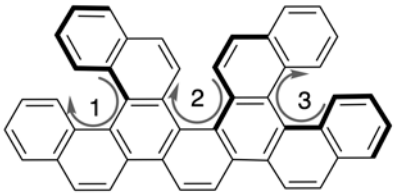
Chirale [n]Carbohelicene mit $n > 4$ können mithilfe einer chiralen Säulenchromatographie in die Enantiomere aufgetrennt werden, was von Prof. Yoshio Okamoto entwickelt wurde.

Bildnachweis: Japan-Preis-Stiftung

Multiple Helicene sind Moleküle, die zwei oder mehr helicale Strukturelemente enthalten. Unter Berücksichtigung der helicalen Chiralität existieren mehrere Stereoisomere eines multiplen Helicenes. Ein Beispiel ist Verbindung E, die drei [5]Carbohelicen-artige Elemente enthält. Das unten gezeigte Stereoisomer wird als (P,P,P) beschrieben.



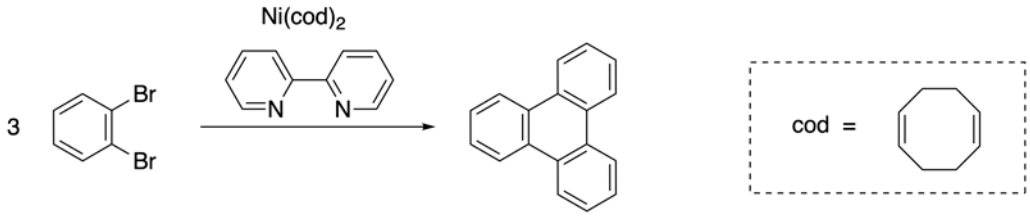
E

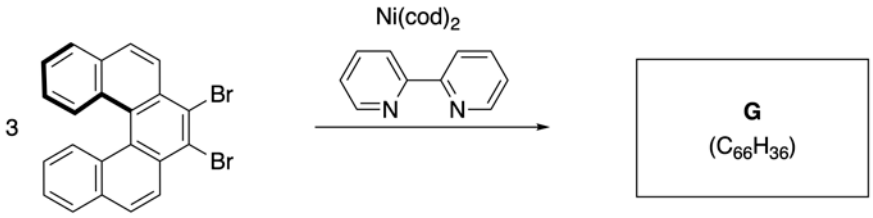


(1, 2, 3) = (*P*, *P*, *P*)

A.3 Die nickelkatalysierte Trimerisierung von 1,2-Dibrombenzol ergibt Triphenylen (siehe Abbildung). Angewandt auf enantiomerenreines (P)-**F**, ein Enantiomer von **F**, ergeben dieselben Reaktionsbedingungen ein Produkt **G** ($C_{66}H_{36}$). **Identifizieren** Sie alle Stereoisomere von **G**, welche in der Reaktion erhalten werden, ohne Duplikate und unter der Annahme, dass während der Reaktion kein Übergang zwischen den Stereoisomeren stattfindet. 7pt

Hinweis: Ein Isomer von **G** mit allen stereochemischen Informationen soll als Referenz gezeichnet werden, in dem die einzelnen chiralen Elemente mit Nummern beschriftet werden. Die weiteren Stereoisomere von **G** sollen als Liste der entsprechenden Stereodeskriptoren P und M angegeben werden. Die Stereoisomere von **E** als Beispiel würden wie folgt aufgelistet: (1, 2, 3) = (P, M, P), (P, M, M), (P, P, M), (M, M, M), (M, M, P), (M, P, P) und (M, P, M).



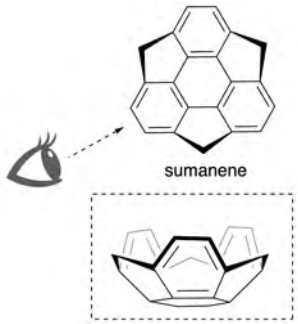


(*P*)-**F**

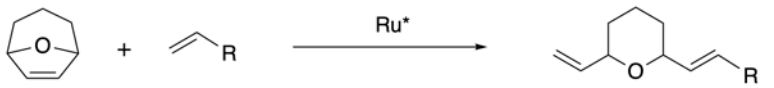
Aufgabenteil B

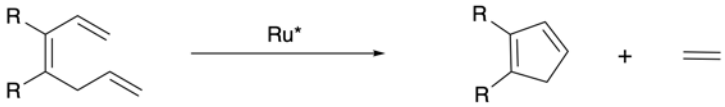
Sumanen ist eine schalenförmige Kohlenwasserstoffverbindung, die 2003 in Japan erstmals beschrieben wurde. Der Name Sumanen leitet sich vom Sanskrit-Hindi "*suman*" für Sonnenblume ab.

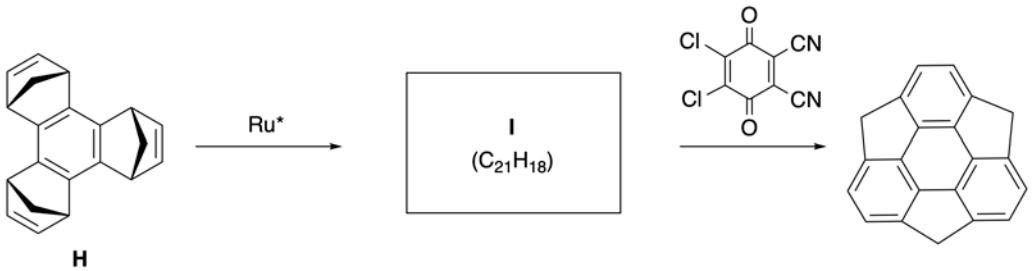
Die Synthese von Sumanen gelang durch eine Abfolge von Ringöffnungs- und Ringschluss-Metathesereaktionen.



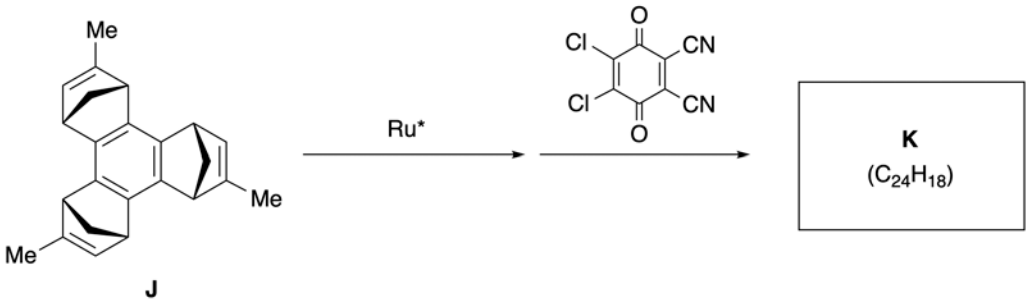
Untenstehend sind repräsentative Beispiele für Ringöffnungs- und Ringschluss-Metathese mit einem Rutheniumkatalysator (Ru*) gezeigt.







B.1	**<u>Zeichnen</u>** Sie die Struktur von **I**. Stereochemische Informationen sind nicht erforderlich.	3pt



B.2	Ausgehend von der optisch aktiven Verbindung **J** ergibt dieselbe Reaktionsfolge das optisch aktive Sumanen-Derivat **K**. Die Stereozentren in **J** zeigen dabei keinerlei Inversion in den Metathesereaktionen. **Zeichnen** Sie die Struktur von **K** mit allen stereochemischen Informationen.	4pt

Dynamische organische Moleküle und ihre Chiralität

Aufgabenteil A

A.1 (9 pt)

A (3 pt)	**B** (3 pt)	**C** (3 pt)

A.2 (3 pt)

A.3 (7 pt)

Aufgabenteil B

B.1 (3 pt)

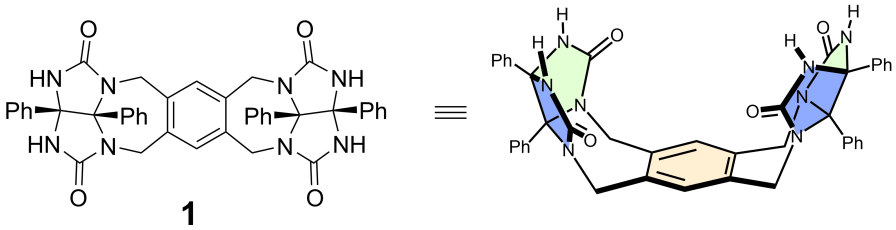
B.2 (4 pt)

Eigenschaften kapselförmiger Verbindungen

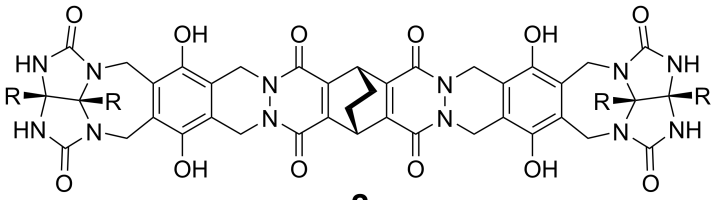
10 % der Gesamtpunktzahl						
Aufgabenteil	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Gesamt**
Punktzahl	13	2	2	3	3	**23**
Erreichte Punkt-zahl						

Brave Kinder würden so etwas niemals tun! Aber wenn man die Naht eines Tennisballs auftrennt, erhält man zwei U-förmige Teile.

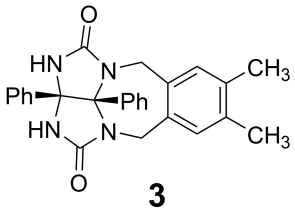
Entsprechend können U-förmige Moleküle unterschiedlicher Größe synthetisiert werden, wie beispielsweise Verbindungen **1** und **2**. Als Referenz zu **1** wurde Verbindung **3** hergestellt und das Verhalten dieser Verbindungen bei Kapselbildung untersucht.



1



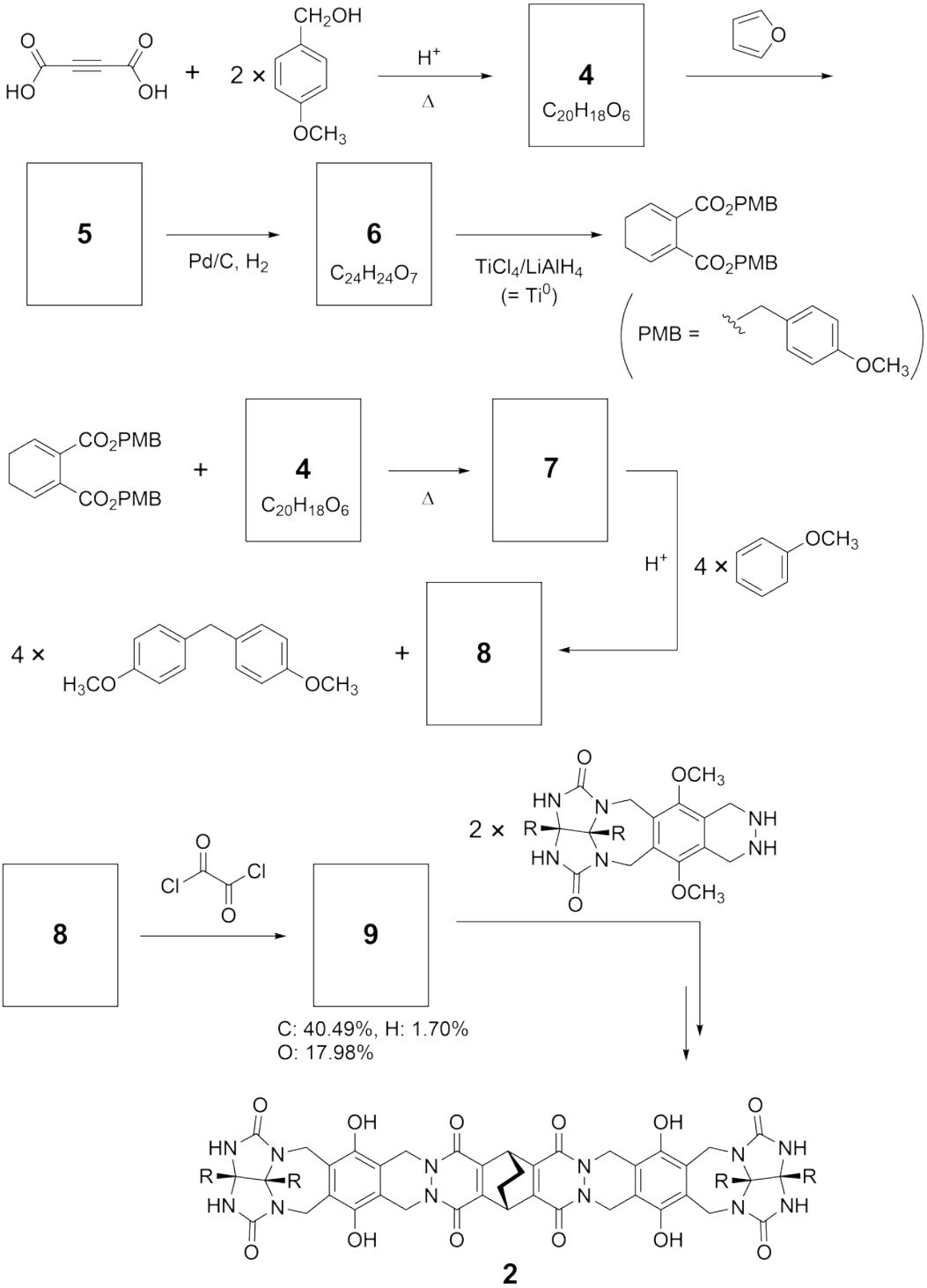
2



3

Die Synthese von Verbindung **2** ist im Folgenden gezeigt.

Hinweis: Die Elementaranalyse von **9** ergibt: C: 40,49%, H: 1,70%, and O: 17,98% (alle Angaben in Massenprozent).



A.1	**<u>Zeichnen</u>** Sie die Strukturen der Verbindungen **4-9**. Dabei kann die Stereochemie vernachlässigt werden. Verwenden Sie beim Zeichnen der Strukturen, wie im Reaktionsschema gezeigt, ”PMB” für die *p*-Methoxybenzyl-Gruppe.	13pt

Im Massenspektrum von Verbindung **1** konnte der Molekül-Ionen-Peak zum zugehörigen Dimer ($\mathbf{1}_2$) gut beobachtet werden. Im Massenspektrum von **3** konnte hingegen kein Molekül-Ionen-Peak eines Dimers $\mathbf{3}_2$ beobachtet werden. Im ^{1}H-NMR-Spektrum einer Lösung des Dimers $\mathbf{1}_2$ waren alle von **1** abgeleiteten NH-Protonen chemisch äquivalent. Die chemischen Verschiebungen der NH-Protonen von **1** und $\mathbf{1}_2$ waren deutlich unterschiedlich.

Diese Daten suggerieren die Ausbildung von H-Brückenbindungen zwischen NH-Protonen von Verbindung **1** und Atomen **X** eines weiteren Moleküls von Verbindung **1**, wodurch eine dimere Kapsel gebildet wird.

A.2	**Kreisen** Sie die in Frage kommenden Atome **X** in der Struktur von **1** **ein**.	2pt

A.3	**Geben** Sie die Anzahl der vorhandenen H-Brückenbindungen im Dimer $\mathbf{1}_2$ an.	2pt

Die dimere Kapsel $\mathbf{1}_2$ hat einen Hohlraum im Inneren, in den ein geeignetes kleines Molekül **Z** eingekapselt werden kann. Dieser Vorgang wird durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben:

$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z}@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

Die Gleichgewichtskonstante für die Verkapselung von **Z** in $\mathbf{1}_2$ wird wie folgt beschrieben:

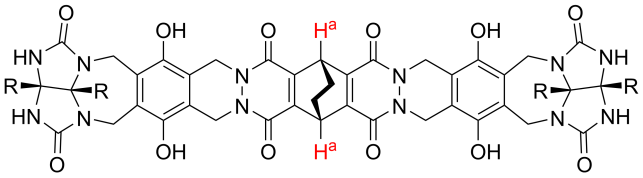
$$K_\mathrm{a} = \frac{[\mathrm{Z}@\mathbf{1}_2]}{[\mathrm{Z}][\mathbf{1}_2]} \tag{2}$$

Der Vorgang der Verkapselung kann mithilfe von NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Zum Beispiel zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum von $\mathbf{1}_2$ in C_6D_6 vor und nach der Zugabe von CH_4unterschiedliche Signale.

Verbindung **2** bildet ebenfalls ein rigides und größeres dimeres Kapsel-Molekül ($\mathbf{2}_2$). Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Dimers $\mathbf{2}_2$ wurde in C_6D_6, C_6D_5F und einer C_6D_6/C_6D_5F-Mischung gemessen. Alle anderen Bedingungen wurden nicht verändert.

Die chemischen Verschiebungen für das H^a-Proton von **2** in den erwähnten Lösungsmitteln sind unten tabellarisch zusammengefasst. Für H^a wurden keine anderen als die gezeigten Signale beobachtet.

Nehmen Sie an, dass der Hohlraum im Inneren der Kapsel immer mit der maximalen möglichen Zahl an Lösungsmittel-Molekülen gefüllt wird und, dass die Signale jeweils zu einer besetzten Kapsel-Spezies gehören.



2

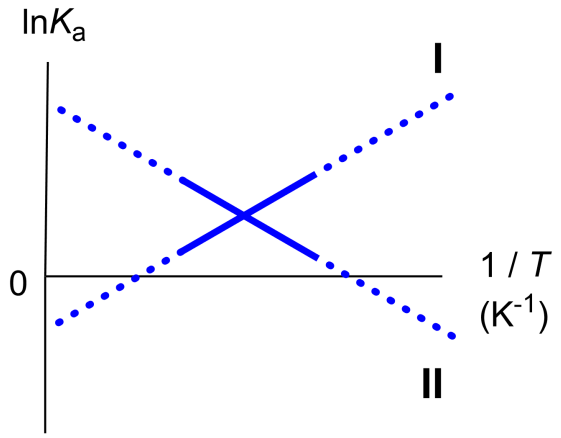
Lösungsmittel	δ (ppm) von H^a
C_6D_6	4,60
C_6D_5F	4,71
C_6D_6 / C_6D_5F	4,60; 4,71; 4,82

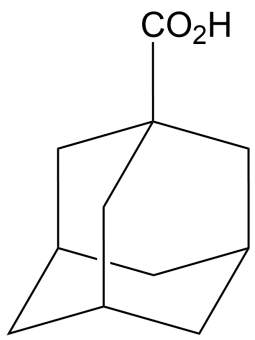
A.4 **<u>Bestimmen</u>** Sie die Anzahl an eingeschlossenen C_6D_6- und C_6D_5F-Molekülen in den verschiedenen $\mathbf{2}_2$-Spezies, die jeweils ein H^a-Signal liefern. 3pt

^{1}H-NMR-Messungen in C_6D_6 zeigten, dass $\mathbf{2}_2$ ein Molekül von 1-Adamantancarbonsäure (AdA) einschließen kann. Die Gleichgewichtskonstanten (K_a) - siehe unten - sind bei verschiedenen Temperaturen bestimmt worden. [solvent@$\mathbf{2}_2$] beschreibt dabei eine Spezies, die ein oder mehrere Lösungsmittelmoleküle beinhaltet.

$$K_a = \frac{[\text{Z@}\mathbf{2}_2]}{[\text{Z}][\text{solvent@}\mathbf{2}_2]} \tag{3}$$

Die K_a-Werte für CH_4 und $\mathbf{1}_2$ bei verschiedenen Temperaturen in C_6D_6 , gegeben durch Gleichung (2), wurden ebenfalls mittels ^{1}H-NMR-Messungen bestimmt. Die grafische Darstellung der beiden Gleichgewichtskonstanten (aufgetragen als ln K_a vs 1/T) ist unten gezeigt.





AdA

Hinweis: In $\mathbf{1}_2$ wurde kein C_6D_6-Molekül eingeschlossen.

In Graph **II** ist die Entropieänderung (ΔS) [–1–] und die Enthalpieänderung (ΔH) [–2–]. Das bedeutet, dass die Triebkraft für die Einschlussreaktion in Graph **II** [–3–] ist. Deshalb gehört Graph **I** zu [–4–] und Graph **II** zu [–5–].

A.5 **Wählen** Sie die korrekten Optionen (A oder B) für die Lücken [–1–] – [–5–] im obigen Absatz aus. 3pt

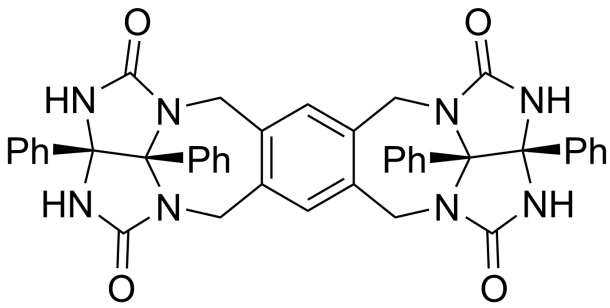
	A	B
[–1–]	positiv	negativ
[–2–]	positiv	negativ
[–3–]	ΔS	ΔH
[–4–]	$\mathbf{1}_2$ und CH_4	$\mathbf{2}_2$ und AdA
[–5–]	$\mathbf{1}_2$ und CH_4	$\mathbf{2}_2$ und AdA

Eigenschaften kapselförmiger Verbindungen

A.1 (13 pt)

4 (2 pt)	**5** (3 pt)
6 (2 pt)	**7** (2 pt)
8 (2 pt)	**9** (2 pt)

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

δ (ppm) von H^a	Anzahl von C_6D_6	Anzahl von C_6D_5F
4,60 ppm		
4,71 ppm		
4,82 ppm		

A.5 (3 pt)

(1) : (2) : (3) :

(4) : (5) :

IChO

G0-1

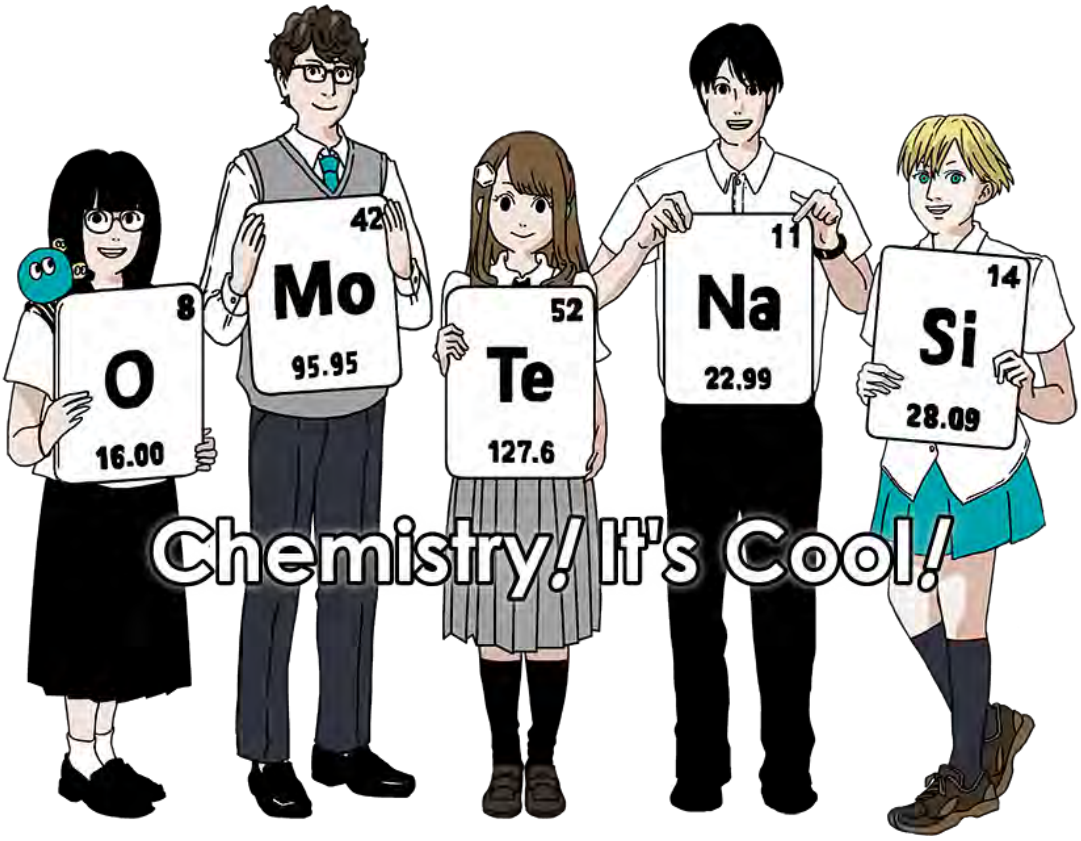
English (Official)

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July – 2nd August, 2021

https://www.icho2021.org



General Instruction

- You are allowed to use only pen to write the answer.
- Your calculator must be non-programmable.
- This examination has **9 problems**.
- You can solve the problems in any order.
- You will have **5 hours** to solve all problems.
- You can **begin** working only after the **START** command is given.
- All results must be written in the appropriate answer boxes with pen on the **answer sheets**. Use the back of the question 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 examination.
- 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 your hand and wait until an invigilator arrives.

GOOD LUCK!

Problems and Grading Information

	Title	Total Score	Percentage
1	Hydrogen at a Metal Surface	24	11
2	Isotope Time Capsule	35	11
3	Lambert–Beer Law?	22	8
4	The Redox Chemistry of Zinc	32	11
5	Mysterious Silicon	60	12
6	The Solid-State Chemistry of Transition Metals	45	13
7	Playing with Non-benzenoid Aromaticity	36	13
8	Dynamic Organic Molecules and Their Chirality	26	11
9	Likes and Dislikes of Capsules	23	10
		Total	**100**

Physical Constants and Equations

Constants

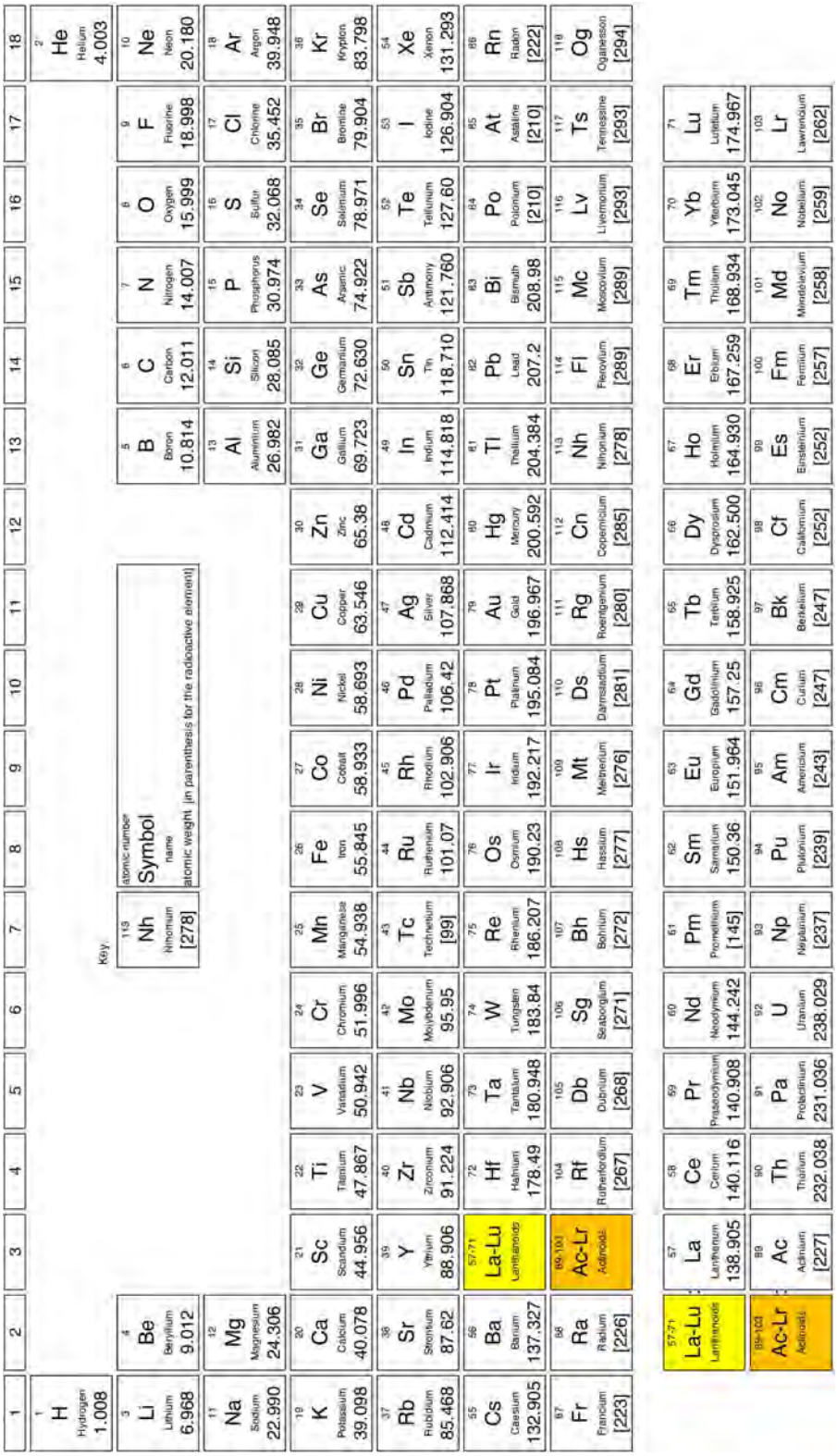
Speed of light in vacuum	$c = 2.99792458 \times 10^{8}$ m s^{-1}
Planck constant	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}$ J s
Elementary charge	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}$ C
Electron mass	$m_{\mathrm{e}} = 9.10938370 \times 10^{-31}$ kg
Electric constant (permittivity of vacuum)	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}$ F m^{-1}
Avogadro constant	$N_{\mathrm{A}} = 6.02214076 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Boltzmann constant	$k_{\mathrm{B}} = 1.380649 \times 10^{-23}$ J K^{-1}
Faraday constant	$F = N_{\mathrm{A}} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}$ C mol^{-1}
Gas constant	$R = N_{\mathrm{A}} \times k_{\mathrm{B}} = 8.31446261815324$ J K^{-1} mol^{-1} $= 8.2057366081 \times 10^{-2}$ L atm K^{-1} mol^{-1}
Unified atomic mass unit	$u = 1$ Da $= 1.66053907 \times 10^{-27}$ kg
Standard pressure	$p = 1$ bar $= 10^{5}$ Pa
Atmospheric pressure	$p_{\mathrm{atm}} = 1.01325 \times 10^{5}$ Pa
Zero degree Celsius	$0\,^{\circ}$C $= 273.15$ K
Ångstrom	1 Å $= 10^{-10}$ m
Picometer	1 pm $= 10^{-12}$ m
Electronvolt	1 eV $= 1.602176634 \times 10^{-19}$ J
Part-per-million	1 ppm $= 10^{-6}$
Part-per-billion	1 ppb $= 10^{-9}$
Part-per-trillion	1 ppt $= 10^{-12}$
pi	$\pi = 3.141592653589793$
The base of the natural logarithm (Euler's number)	$e = 2.718281828459045$

Equations

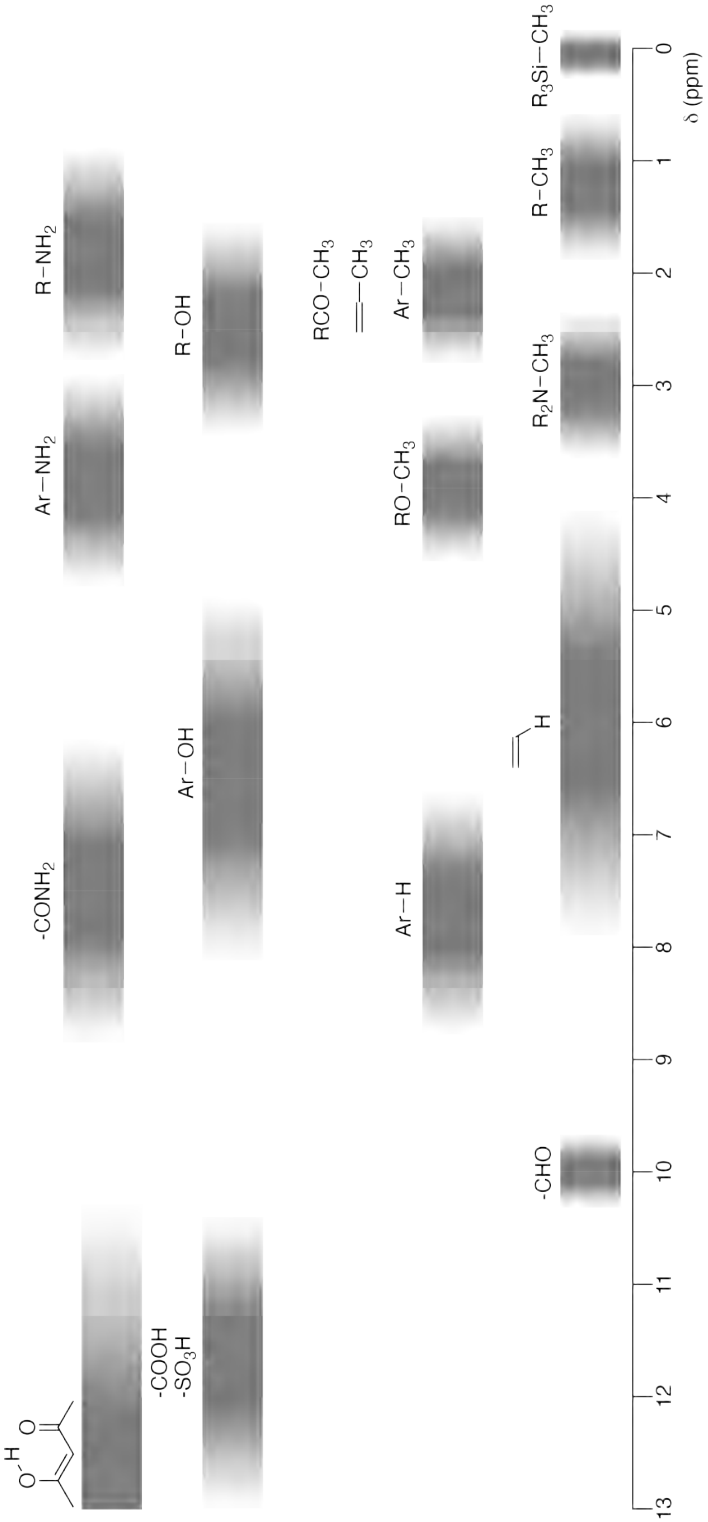
The ideal gas law	$PV = nRT$, where P is the pressure, V is the volume, n is the amount of substance, T is the absolute temperature of ideal gas.
Coulomb's law	$F = k_{\mathrm{e}} \frac{q_1 q_2}{r^2}$, where F is the electrostatic force, $k_{\mathrm{e}} (\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ is Coulomb's constant, q_1 and q_2 are the magnitudes of the charges, and r is the distance between the charges.
The first law of thermodynamics	$\Delta U = q + w$, where ΔU is the change in the internal energy, q is the heat supplied, w is the work done.
Enthalpy H	$H = U + PV$
Entropy based on Boltzmann's principle S	$S = k_{\mathrm{B}} \ln W$, where W is the number of microstates.
The change of entropy ΔS	$\Delta S = \frac{q_{\mathrm{rev}}}{T}$, where q_{rev} is the heat for the reversible process.
Gibbs free energy G	$G = H - TS$ $\Delta_{\mathrm{r}} G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, where K is the equilibrium constant, z is the number of electrons, E° is the standard electrode potential.
Reaction quotient Q	$\Delta_{\mathrm{r}} G = \Delta_{\mathrm{r}} G^\circ + RT \ln Q$ For a reaction $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c [\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a [\mathrm{B}]^b}$, where $[\mathrm{A}]$ is the concentration of A.

Heat change Δq	$\Delta q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$, where c_{m} is the temperature-independent molar heat capacity.
Nernst equation for redox reaction	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$, where C_{ox} is the concentration of oxidized substance, C_{red} is the concentration of reduced substance.
Arrhenius equation	$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, where k is the rate constant, A is the pre-exponential factor, E_a is the activation energy. $\exp(x) = e^x$
Lambert–Beer equation	$A = \varepsilon lc$, where A is the absorbance, ε is the molar absorption coefficient, l is the optical path length, c is the concentration of the solution.
Henderson–Hasselbalch equation	For an equilibrium $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H}^+ + \mathrm{A}^-$, where equilibrium constant is K_{a}, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
Energy of a photon	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, where ν is the frequency, λ is the wavelength of the light.
The sum of a geometric series	When $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Approximation equation that can be used to solve problems	When $x \ll 1$, $\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$

Periodic Table



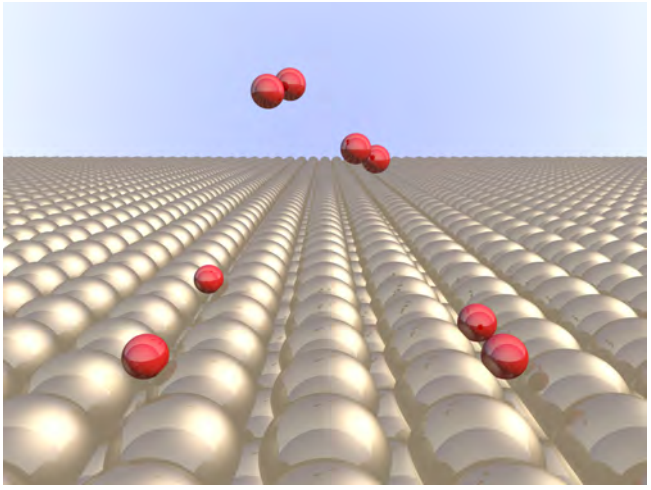
^{1}H NMR Chemical Shifts



$\Delta\delta$ for one alkyl group-substitution: *ca.* +0.4 ppm

Hydrogen at a Metal Surface

11 % of the total							
Question	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Total**
Points	6	4	5	3	3	3	**24**
Score							



Hydrogen is expected to be a future energy source that does not depend on fossil fuels. Here, we will consider the hydrogen-storage process in a metal, which is related to hydrogen-transport and -storage technology.

Part A

As hydrogen is absorbed into the bulk of a metal via its surface, let us first consider the adsorption process of hydrogen at the metal surface, $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$, where the gaseous and adsorbed states of hydrogen are represented as (g) and (ad), respectively. Hydrogen molecules (H_2) that reach the metal surface (M) dissociate at the surface and are adsorbed as H atoms (Fig. 1). Here, the potential energy of H_2 is represented by two variables: the interatomic distance, d, and the height relative to the surface metal atom, z. It is assumed that the axis along the two H atoms is parallel to the surface and that the center of gravity is always on the vertical dotted line in Fig. 1. Fig. 2 shows the potential energy contour plot for the dissociation at the surface. The numerical values represent the potential energy in units of kJ per mole of H_2. The solid line spacing is 20 kJ mol^{-1}, the dashed line spacing is 100 kJ mol^{-1}, and the spacing between solid and dashed lines is 80 kJ mol^{-1}. The zero-point vibration energy is ignored.

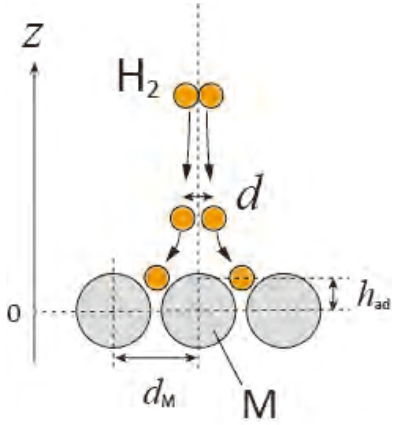


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

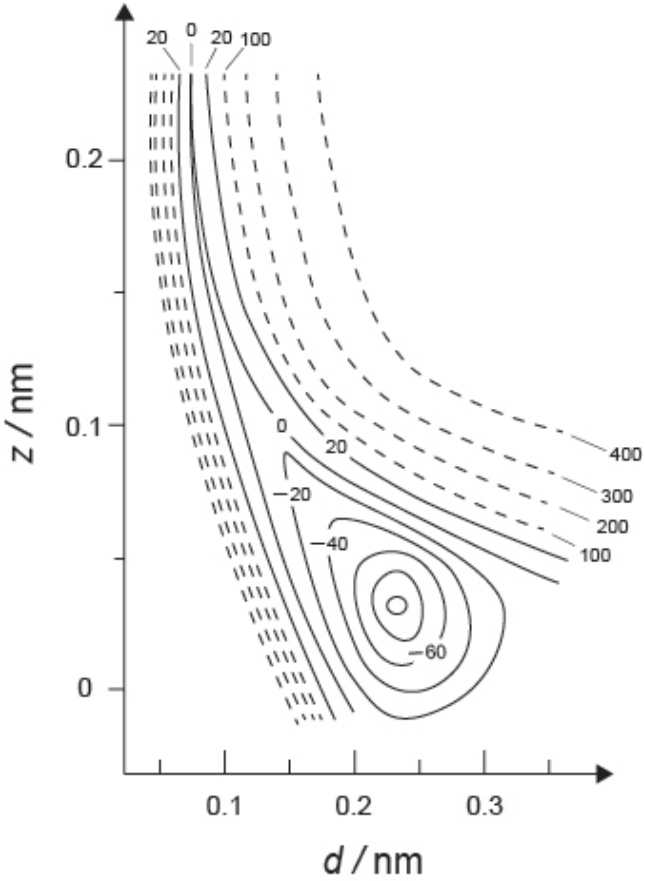


Fig.2

A.1 For each of the following items (i)–(iii), **select** the closest value from A–G. 6pt
(i) The interatomic distance for a gaseous H_2 molecule
(ii) The interatomic distance between metal atoms (d_M in Fig. 1)
(iii) The distance of adsorbed H atoms from the surface (h_{ad} in Fig. 1)

A. 0.03 nm	B. 0.07 nm	C. 0.11 nm	D. 0.15 nm
E. 0.19 nm	F. 0.23 nm	G. 0.27 nm	

A.2 For each of the following items (i)–(ii), **select** the closest value from A–H. 4pt
(i) the energy required for the dissociation of gaseous H_2 to gaseous H [$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]
(ii) the energy released during the adsorption of a gaseous H_2 [$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$]

A. 20 kJ mol^{-1}	B. 40 kJ mol^{-1}	C. 60 kJ mol^{-1}	D. 100 kJ mol^{-1}
E. 150 kJ mol^{-1}	F. 200 kJ mol^{-1}	G. 300 kJ mol^{-1}	H. 400 kJ mol^{-1}

Part B

The adsorbed hydrogen atoms are then either absorbed into the bulk, or recombine and desorb back into the gas phase, as shown in the reactions (1a) and (1b). H(ab) represents a hydrogen atom absorbed in the bulk.

$$H_2(g) \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2H(ad) \tag{1a}$$

$$H(ad) \xrightarrow{k_3} H(ab) \tag{1b}$$

The reaction rates per surface site for adsorption, desorption, and absorption are $r_1[\mathrm{s}^{-1}], r_2[\mathrm{s}^{-1}]$ and $r_3[\mathrm{s}^{-1}]$, respectively. They are expressed as:

$$r_1 = k_1 P_{\mathrm{H_2}} (1-\theta)^2 \tag{2}$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \tag{3}$$

$$r_3 = k_3 \theta \tag{4}$$

where k_1 [s^{-1} Pa^{-1}], k_2 [s^{-1}] and k_3 [s^{-1}] are the reaction rate constants and $P_{\mathrm{H_2}}$ is the pressure of H_2. Among the sites available on the surface, θ ($0 \le \theta \le 1$) is the fraction occupied by H atoms. It is assumed that adsorption and desorption are fast compared to absorption ($r_1, r_2 \gg r_3$) and that θ remains constant.

B.1 r_3 can be expressed as: 5pt

$$r_3 = \frac{k_3}{1+\sqrt{\dfrac{1}{P_{\mathrm{H_2}} C}}} \tag{5}$$

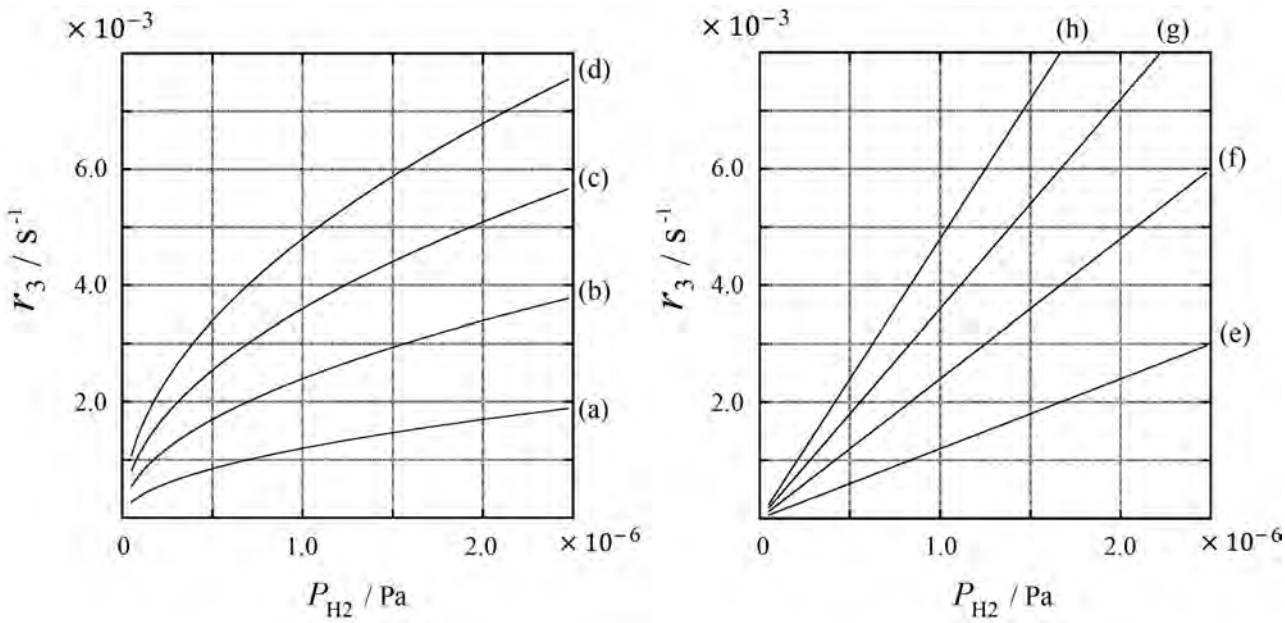
Express C using k_1 and k_2.

A metal sample with a surface area of $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 was placed in a container (1 L = 1.0×10^{-3} m^3) with H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa). The density of hydrogen-atom adsorption sites on the surface was $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2}. The surface temperature was kept at $T = 400$ K. As the reaction (1) proceeded, P_{H_2} decreased at a constant rate of $v = 4.0 \times 10^{-4}$ Pa s^{-1}. Assume that H_2 is an ideal gas and that the volume of the metal sample is negligible.

B.2	**Calculate** the amount of H atoms in moles absorbed per unit area of the surface per unit time, A [mol s^{-1} m^{-2}].	3pt

B.3	At $T = 400$ K, C equals 1.0×10^2 Pa^{-1}. **Calculate** the value of k_3 at 400 K. If you did not obtain the answer to **B.2**, use $A = 3.6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2}.	3pt

B.4	At a different T, $C = 2.5 \times 10^3$ Pa^{-1} and $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ s^{-1} are given. For r_3 as a function of P_{H_2} at this temperature, **select** the correct plot from (a)–(h).	3pt



Isotope Time Capsule

11 % of the total					
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	**Total**
Points	8	8	10	9	**35**
Score					

Molecular entities that differ only in isotopic composition, such as CH_4 and CH_3D, are called isotopologues. Isotopologues are considered to have the same chemical characteristics. In nature, however, there exists a slight difference.

Assume that all of the substances shown in this Question are in a gas phase.

Let us consider the following equilibrium:

$$^{12}C^{16}O_2 + {}^{12}C^{18}O_2 \rightleftharpoons 2\,^{12}C^{16}O^{18}O \qquad K = \frac{[^{12}C^{16}O^{18}O]^2}{[^{12}C^{16}O_2][^{12}C^{18}O_2]} \tag{1}$$

The entropy, S, increases with increasing the number of possible microscopic states of a system, W:

$$S = k_B \ln W \tag{2}$$

$W = 1$ for $^{12}C^{16}O_2$ and $^{12}C^{18}O_2$. In contrast, $W = 2$ for a $^{12}C^{16}O^{18}O$ molecule because the oxygen atoms are distinguishable in this molecule. As the right-hand side of the equilibrium shown in eq. 1 has two $^{12}C^{16}O^{18}O$ molecules, $W = 2^2 = 4$.

A.1 The enthalpy change, ΔH, of eq. 3 is positive regardless of the temperature. 8pt

$$H_2 + DI \rightleftharpoons HD + HI \tag{3}$$

Calculate the equilibrium constants, K, for eq. 3 at very low (think of $T \to 0$) and very high (think of $T \to +\infty$) temperatures. Assume that the reaction remains unchanged at these temperatures and that ΔH converges to a constant value for high temperatures.

The ΔH of the following process can be explained by molecular vibrations.

$$2HD \rightleftharpoons H_2 + D_2 \qquad K = \frac{[H_2][D_2]}{[HD]^2} \tag{4}$$

At T = 0 K, the vibrational energy of a diatomic molecule whose vibration frequency is ν [s^{-1}] is expressed as:

$$E = \frac{1}{2}h\nu \tag{5}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{6}$$

Wherein k is the force constant and μ the reduced mass, which is expressed in terms of the mass of the two atoms in the diatomic molecule, m_1 and m_2, according to:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{7}$$

A.2 The vibration of H_2 is at 4161.0 cm^{-1} when reported as a wavenumber. **Calculate** the ΔH of the following equation at T = 0 K in units of J mol^{-1}. 8pt

$$2HD \to H_2 + D_2 \tag{8}$$

Assume that:

- only the vibrational energy contributes to the ΔH.
- the k values for H_2, HD, and D_2 are identical.
- the mass of H to be 1 Da and the mass of D to be 2 Da.

The molar ratio of H_2, HD, and D_2 depends on the temperature in a system in equilibrium. Here, Δ_{D_2} is defined as the change of the molar ratio of D_2.

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R^*_{D_2}} - 1 \tag{9}$$

Here, R_{D_2} refers to $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ in the sample and $R^*_{D_2}$ to $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ at $T \to +\infty$. It should be noted here that the distribution of isotopes becomes random at $T \to +\infty$.

A.3	**Calculate** Δ_{D_2} with natural D abundance when the isotopic exchange is in equilibrium at the temperature where K in eq. 4 is 0.300. Assume that the natural abundance ratios of D and H are 1.5576×10^{-4} and $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$, respectively.	10pt

In general, the molar ratio of the doubly substituted isotopologue, which contains two heavy isotope atoms in one molecule, increases with decreasing temperature. Let us consider the molar ratio of CO_2 molecules with molecular weights of 44 and 47, which are described as $CO_2[44]$ and $CO_2[47]$ below. The quantity Δ_{47} is defined as:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \tag{10}$$

R_{47} refers to $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ in the sample and R_{47}^* to $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ at $T \to +\infty$. The natural abundances of carbon and oxygen atoms are shown below; ignore isotopes that are not shown here.

	^{12}C	^{13}C
natural abundance	0.988888	0.011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
natural abundance	0.997621	0.0003790	0.0020000

The temperature dependence of Δ_{47} is determined as follows, where T is given as the absolute temperature in units of K:

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \tag{11}$$

A.4 The R_{47} of fossil plankton obtained from the Antarctic seabed was 4.50865×10^{-5}. **Estimate** the temperature using this R_{47}. This temperature is interpreted as the air temperature during the era in which the plankton lived. Consider only the most common isotopologue of $CO_2[47]$ for the calculation. 9pt

Lambert–Beer Law?

8 % of the total				
Question	A.1	B.1	B.2	**Total**
Points	10	6	6	**22**
Score				

In this problem, ignore the absorption of the cell and the solvent. The temperatures of all solutions and gases are kept constant at 25 °C.

Part A

An aqueous solution **X** was prepared using HA and NaA. The concentrations $[A^-]$, $[HA]$, and $[H^+]$ in solution **X** are 1.00×10^{-2} mol L^{-1}, 1.00×10^{-3} mol L^{-1}, and 1.00×10^{-4} mol L^{-1}, respectively, which are correlated via the following acid-base equilibrium:

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \qquad K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \tag{1}$$

The optical path length is l in Part A. Ignore the density change upon dilution. Assume that no chemical reactions other than eq 1 occur.

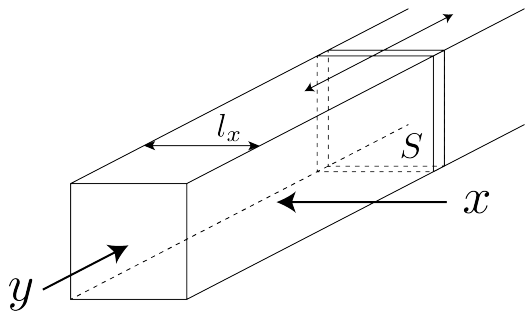
A.1	The absorbance of **X** was A_1 at a wavelength of λ_1. Then, solution **X** was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still A_1 at λ_1. **Determine** the ratio $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, where ε_{HA} and ε_{A^-} represent the absorption coefficients of HA and of A^-, respectively, at λ_1.	10pt

Part B

Let us consider the following equilibrium in the gas phase.

$$\mathrm{D} \rightleftharpoons 2\mathrm{M} \tag{2}$$

Pure gas D is filled into a cuboid container that has a transparent movable wall with a cross-section of S (see the figure below) at a pressure P, and equilibrium is established while the total pressure is kept at P. The absorbance of the gas is $A = \varepsilon(n/V)l$, where ε, n, V, and l are the absorption coefficient, amount of the gas in moles, volume of the gas, and optical path length, respectively. Assume that all components of the gas mixture behave as ideal gases.



Use the following definitions if necessary.

	Initial state		After equilibrium	
	D	M	D	M
Partial pressure	P	0	p_{D}	p_{M}
Amount in moles	n_0	0	n_{D}	n_{M}
Volume	V_0		V	

B.1 The absorbance of the gas at λ_{B1} measured from direction x ($l = l_x$) was A_{B1} both at the initial state and after the equilibrium. **Determine** the ratio $\varepsilon_{\mathrm{D}}/\varepsilon_{\mathrm{M}}$ at λ_{B1}, where ε_{D} and ε_{M} represent the absorption coefficients of D and of M, respectively. 6pt

B.2 The absorbance of the gas at λ_{B2} measured from direction y was A_{B2} both at the initial state ($l = l_{y0}$) and after the equilibrium ($l = l_y$). **Determine** the ratio $\varepsilon_{\mathrm{D}}/\varepsilon_{\mathrm{M}}$ at λ_{B2}. 6pt

The Redox Chemistry of Zinc

11 % of the total							
Question	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Total**
Points	6	5	4	3	5	9	**32**
Score							

Zinc has long been used as alloys for brass and steel materials. The zinc contained in industrial wastewater is separated by precipitation to detoxify the water, and the obtained precipitate is reduced to recover and reuse it as metallic zinc.

Part A

The dissolution equilibrium of zinc hydroxide $Zn(OH)_2(s)$ at 25 °C and the relevant equilibrium constants are given in eq. 1–4.

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \qquad K_{sp} = 1.74 \times 10^{-17} \tag{1}$$

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn(OH)_2(aq) \qquad K_1 = 2.62 \times 10^{-6} \tag{2}$$

$$Zn(OH)_2(s) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}(aq) \qquad K_2 = 6.47 \times 10^{-2} \tag{3}$$

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_w = 1.00 \times 10^{-14} \tag{4}$$

The solubility, S, of zinc (concentration of zinc in a saturated aqueous solution) is given in eq. 5.

$$S = [\mathrm{Zn^{2+}(aq)}] + [\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}] + [\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}] \tag{5}$$

A.1	When the equilibria in eq. 1–4 are established, **calculate** the pH range in which $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ is the greatest among $[\mathrm{Zn^{2+}(aq)}]$, $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ and $[\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}]$.	6pt

A.2	A saturated aqueous solution of $\mathrm{Zn(OH)_2(s)}$ with pH = 7.00 was prepared and filtered. NaOH was added to this filtrate to increase its pH to 12.00. **Calculate** the molar percentage of zinc that precipitates when increasing the pH from 7.00 to 12.00. Ignore the volume and temperature changes.	5pt

Part B

Next, the recovered zinc hydroxide is heated to obtain zinc oxide according to the reaction below:

$$\mathrm{Zn(OH)_2(s)} \rightarrow \mathrm{ZnO(s)} + \mathrm{H_2O(l)} \tag{6}$$

The zinc oxide is then reduced to metallic zinc by reaction with hydrogen:

$$\mathrm{ZnO(s)} + \mathrm{H_2(g)} \rightarrow \mathrm{Zn(s)} + \mathrm{H_2O(g)} \tag{7}$$

B.1	In order for reaction (7) to proceed at a hydrogen pressure kept at 1 bar, it is necessary to reduce the partial pressure of the generated water vapor. **Calculate** the upper limit for the partial pressure of water vapor to allow reaction (7) to proceed at 300 °C. Here, the Gibbs formation energies of zinc oxide and water vapor at 300 °C and 1 bar for all gaseous species are $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.90 \times 10^2$ kJ mol^{-1} and $\Delta G_{\mathrm{H_2O}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.20 \times 10^2$ kJ mol^{-1}, respectively.	4pt

Metallic zinc is used as a negative electrode (anode) material for metal-air batteries. The electrode consists of Zn and ZnO. It uses the following redox reaction to generate electricity with the electromotive force (e.m.f.) at 25 °C and pressure of 1 bar, E°.

$$\mathrm{Zn(s)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{ZnO(s)} \qquad E^\circ = 1.65\,\mathrm{V} \tag{8}$$

B.2	A zinc–air battery was discharged at 20 mA for 24 hours. **Calculate** the change in mass of the negative electrode (anode) of the battery.	3pt

Mt. Fuji

B.3 Consider the change of e.m.f. of a zinc–air battery depending on the environment. **Calculate** the e.m.f. at the summit of Mt. Fuji, where the temperature and altitude are $-38\,^{\circ}$C (February) and 3776 m, respectively. The atmospheric pressure is represented by 5pt

$$P\,[\text{bar}] = 1.013 \times \left(1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15}\right)^{5.257} \tag{9}$$

at altitude $h\,[\text{m}]$ and temperature $T\,[^{\circ}\text{C}]$. The molar ratio of oxygen in the atmosphere is 21%. The Gibbs energy change of reaction (8) is $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^{\circ}\text{C}) = -3.26 \times 10^2$ kJ mol^{-1} at $-38\,^{\circ}$C and 1 bar.

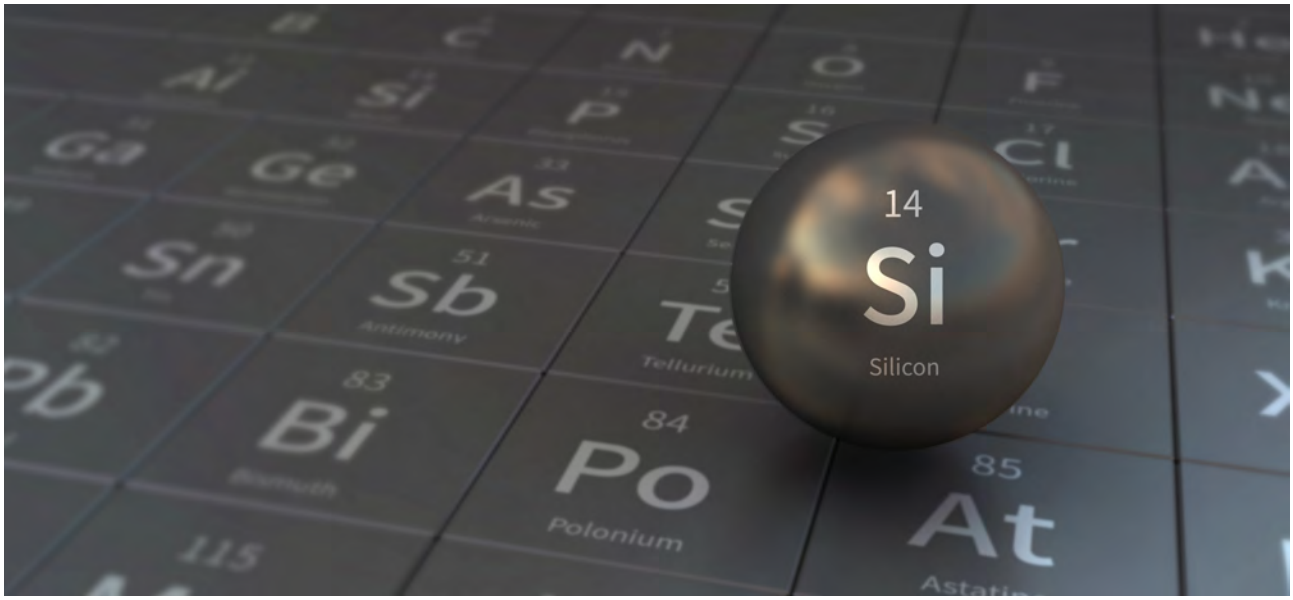
B.4 **Calculate** the Gibbs energy change for reaction (6) at $25\,^{\circ}$C. Note that the standard reduction potentials, $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ and $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ at $25\,^{\circ}$C and 1 bar are given as (10) and (11), respectively. 9pt

$$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} \qquad E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.77\,\text{V} \tag{10}$$

$$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \qquad E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23\,\text{V} \tag{11}$$

Mysterious Silicon

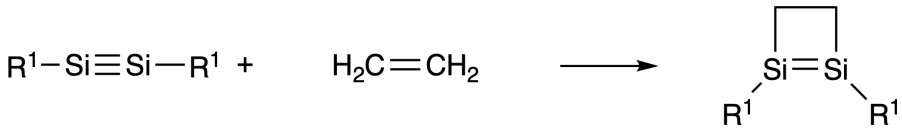
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Total**
Points	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Score								



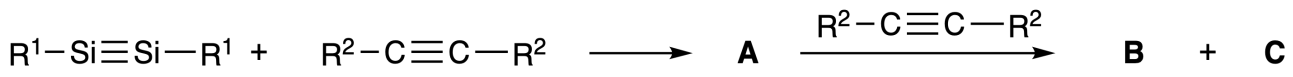
Although silicon is also a group 14 element like carbon, their properties differ significantly.

Part A

Unlike the carbon–carbon triple bond, the silicon–silicon triple bond in a compound formulated as $R^1{-}Si \equiv Si{-}R^1$ (R: organic substituent) is extremely reactive. For example, it reacts with ethylene to form a cyclic product that contains a four-membered ring.



When $R^1{-}Si \equiv Si{-}R^1$ is treated with an alkyne ($R^2{-}C \equiv C{-}R^2$), the four-membered-ring compound **A** is formed as an initial intermediate. Further reaction of another molecule of $R^2{-}C \equiv C{-}R^2$ with **A** affords isomers **B** and **C**, both of which have benzene-like cyclic conjugated structures, so-called 'disilabenzenes' that contain a six-membered ring and can be formulated as $(R^1{-}Si)_2(R^2{-}C)_4$.



The ^{13}C NMR analysis of the corresponding six-membered ring skeletons Si_2C_4 shows two signals for **B** and one signal for **C**.

A.1	**Draw** the structural formulae of **A**, **B**, and **C** using R^1, R^2, Si, and C, with one of the possible resonance structures.	9pt

A.2	**Calculate** the aromatic stabilization energy (ASE) for benzene and **C** (in the case of $R^1 = R^2 = H$) as positive values, considering the enthalpy change in some hydrogenation reactions of unsaturated systems shown below (Fig. 1).	7pt

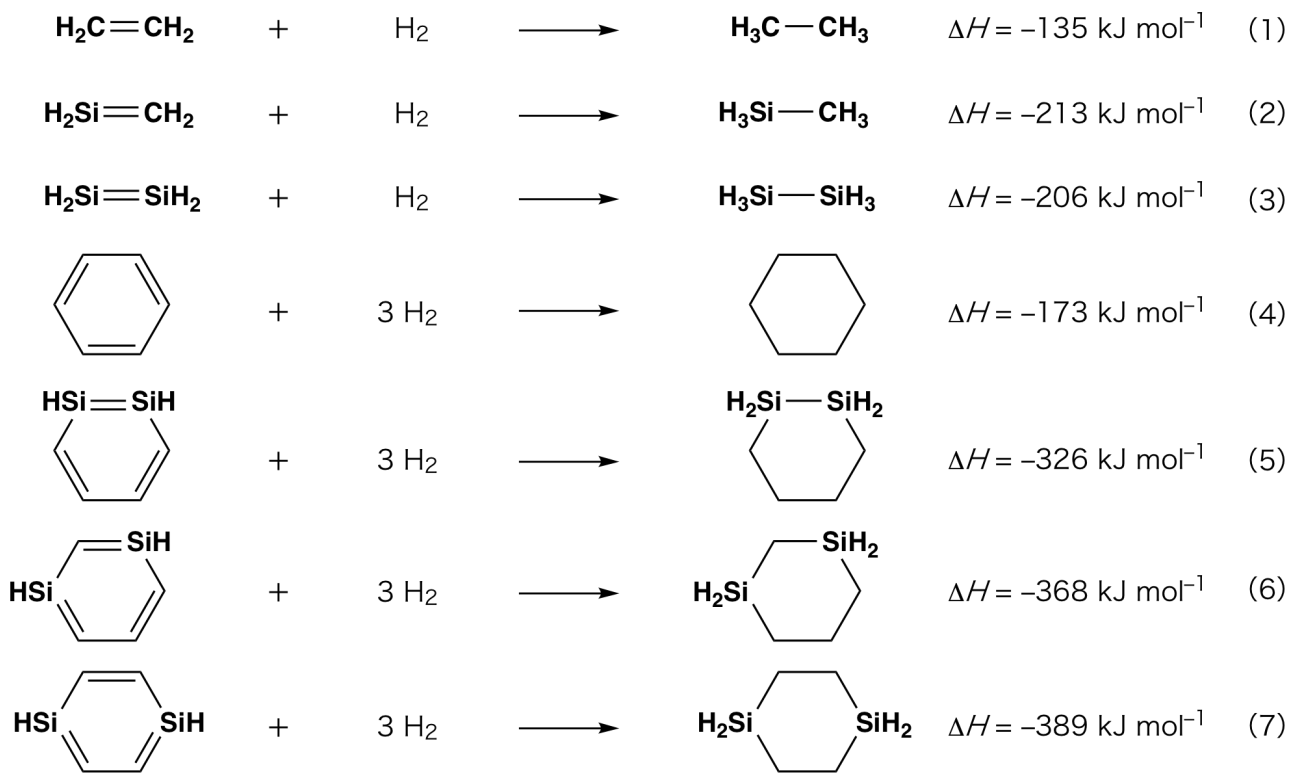


Fig. 1

When a xylene solution of **C** is heated, it undergoes isomerization to give an equilibrium mixture of compounds **D** and **E**. The molar ratio is **D** : **E** = 1 : 40.0 at 50.0 ˚C and **D** : **E** = 1 : 20.0 at 120.0 ˚C.

A.3	**Calculate** ΔH for the transformation of **D** to **E**. Assume that ΔH does not depend on temperature.	6pt

The isomerization from **C** to **D** and to **E** proceeds via transformations of π-bonds into σ-bonds without breaking any σ-bonds. A ^{13}C NMR analysis revealed one signal for the Si_2C_4 skeleton of **D** and two signals for that of **E**. The skeleton of **D** does not contain any three-membered rings, while **E** has two three-membered rings that share an edge.

A.4	**Draw** the structural formulae of **D** and **E** using R^1, R^2, Si, and C.	10pt

Part B

Silicon is able to form highly coordinated compounds (> four substituents) with electronegative elements such as fluorine. As metal fluorides are often used as fluorination reagents, highly coordinated silicon fluorides also act as fluorination reagents.

The fluorination reaction of CCl_4 using Na_2SiF_6 was carried out as follows.

- **Standardization of Na_2SiF_6 solution** :

· Preparation

Aqueous solution **F**: 0.855 g of Na_2SiF_6 (188.053 g mol^{-1}) dissolved in water (total volume: 200 mL).

Aqueous solution **G**: 6.86 g of $Ce_2(SO_4)_3$ (568.424 g mol^{-1}) dissolved in water (total volume: 200 mL).

· Procedure

Precipitation titration of a solution **F** (50.0 mL) by dropwise adding solution **G** in the presence of xylenol orange, which coordinates to Ce^{3+}, as an indicator. After adding 18.8 mL of solution **G**, the color of the solution changes from yellow to magenta. The generated precipitate is a binary compound that contains Ce^{3+}, and the only resulting silicon compound is $Si(OH)_4$.

B.1	**Write** the balanced equation for the reaction of Na_2SiF_6 with $Ce_2(SO_4)_3$.	5pt

- **Reaction of CCl_4 with Na_2SiF_6:**

(Substance losses by *e.g.* evaporation are negligible during the following operations.)

Na_2SiF_6(x [g]) was added to CCl_4 (500.0 g) and heated to 300˚C in a sealed pressure-resistant reaction vessel. The unreacted Na_2SiF_6 and generated NaCl were removed by filtration. The filtrate was diluted to a total volume of 1.00 L with CCl_4 (solution **H**). The ^{29}Si and ^{19}F NMR spectra of solution **H** showed SiF_4 as the only silicon compound. In the ^{19}F NMR spectrum, in addition to SiF_4, signals corresponding to $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl, and CF_4 were observed (*cf.* Table 1). The integration ratios in the ^{19}F NMR spectrum are proportional to the number of fluorine nuclei.

Table 1

^{19}F NMR data	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Integration ratio	45.0	65.0	18.0	2.0

SiF_4 is hydrolyzed to form H_2SiF_6 according to the following eq. 8:

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2SiF_6 \tag{8}$$

Solution **H** (10 mL) was added to an excess amount of water, which resulted in the complete hydrolysis of SiF_4. After separation, the H_2SiF_6 generated from the hydrolysis in the aqueous solution was neutralized and completely converted to Na_2SiF_6 (aqueous solution **J**).

The precipitate of unreacted Na_2SiF_6 and NaCl, which was removed by filtration in the initial step (underlined), was completely dissolved in water to give an aqueous solution (solution **K**; 10.0 L).

Then, additional precipitation titrations using solution **G** were carried out, and the endpoints of the titrations with **G** were as follows:

·For solution **J** (entire amount): 61.6 mL.

·For 100 mL of solution **K**: 44.4 mL.

It should be noted here that the coexistence of NaCl or SiO_2 has no effect on the precipitation titration.

B.2	**Calculate** the mass of the NaCl produced in the reaction vessel (information underlined), and **calculate** the mass (x [g]) of the Na_2SiF_6 used as a starting material.	15pt

B.3	77.8% of the CCl_4 used as a starting material was unreacted. **Calculate** the mass of CF_3Cl generated.	8pt

The Solid-State Chemistry of Transition Metals

13 % of the total											
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	**Total**
Points	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
Score											

Volcano at Sakurajima island

Part A

Japan is one of the countries with the highest numbers of volcanos worldwide. When silicate minerals crystallize from magma, a part of the transition-metal ions (M^{n+}) in the magma is incorporated into the silicate minerals. The M^{n+} studied in the problem are coordinated by oxide ions (O^{2-}) and adopt a four-coordinate tetrahedral (T_d) geometry in the magma and six-coordinate octahedral (O_h) geometry in the silicate minerals, both of which exhibit a high-spin electron configuration. The distribution coefficient of M^{n+} between the silicate minerals and magma, D, can be expressed by:

$$D = \frac{[\mathrm{M}]_s}{[\mathrm{M}]_l}$$

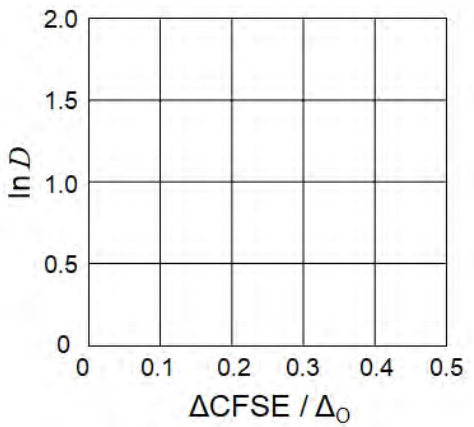
where $[M]_s$ and $[M]_l$ are the concentrations of M^{n+} in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the D values of Cr^{2+} and Mn^{2+} as examples.

	Cr^{2+}	Mn^{2+}
D	7.2	1.1

Let Δ_O and $CFSE^O$ be the energy separation of the d-orbitals of M^{n+} and the crystal-field stabilization energy in a O_h field, respectively. Let Δ_T and $CFSE^T$ be those in a T_d field.

A.1 **Calculate** $|CFSE^O - CFSE^T|$ = ΔCFSE in terms of Δ_O for Cr^{2+}, Mn^{2+}, and Co^{2+}; assume $\Delta_T = 4/9\Delta_O$. 6pt

A.2 A linear relationship is observed by plotting ln$D$ against ΔCFSE / Δ_O in the Cartesian coordinate system shown below. 3pt
Estimate D for Co^{2+}.



Metal oxides MO (M: Ca, Ti, V, Mn, or Co) crystallize in a rock-salt structure wherein the M^{n+} adopts an O_h geometry with a high-spin electron configuration. The lattice enthalpy of these oxides is mainly governed by the Coulomb interactions based on the radius and charge of the ions and some contributions from the CFSE of M^{n+} in the O_h field.

A.3 **Choose** the appropriate set of lattice enthalpies [kJ mol^{-1}] from one of the options (a) to (f). 3pt

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

Part B

A mixed oxide **A**, which contains La^{3+} and Cu^{2+}, crystallizes in a tetragonal unit cell shown in Fig.1. In the $[CuO_6]$ octahedron, the Cu–O length along the *z*-axis (l_z) is longer than that of the *x*-axis (l_x), and $[CuO_6]$ is distorted from the regular O_h geometry. This distortion removes the degeneracy of the e_g orbitals ($d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2}).

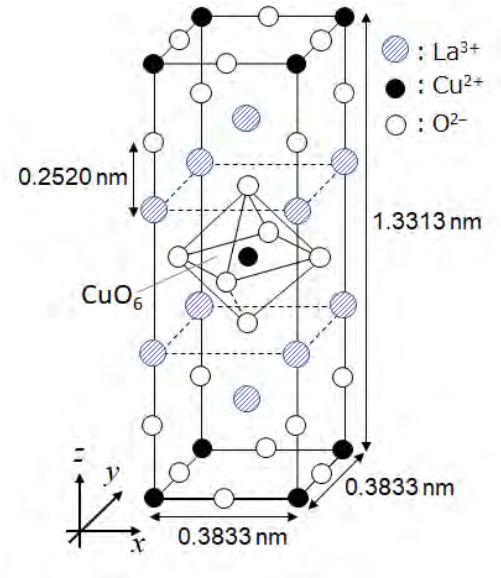


Fig. 1

A can be synthesized by thermal decomposition (pyrolysis) of complex **B**, which is formed by mixing metal chlorides in dilute aqueous ammonia solution containing squaric acid $C_4H_2O_4$, i.e., a diacid. The pyrolysis behavior of **B** in dry air shows a weight loss of 29.1% up to 200 °C due to the loss of crystallization water, followed by another weight loss up to 700 °C due to the release of CO_2. The total weight loss during the formation of **A** from **B** is 63.6%. It should be noted that only water and CO_2 are released in the pyrolysis reaction.

B.1	**Write** the chemical formulae for **A** and **B**.	6pt
B.2	**Calculate** l_x and l_z using Fig. 1.	4pt
B.3	For Cu^{2+} in the distorted $[CuO_6]$ octahedron in **A** of Fig. 1, **write** the names of the split e_g orbitals ($d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2}) in (i) and (ii), and **draw** the electron configuration in the dotted box in your answer sheet.	4pt

A is an insulator. When one La^{3+} is substituted with one Sr^{2+}, one hole is generated in the crystal lattice that can conduct electricity. As a result, the Sr^{2+}-doped **A** shows superconductivity below 38 K. When a substitution reaction took place for **A**, 2.05×10^{27} holes m^{-3} were generated.

B.4	**Calculate** the percentage of Sr^{2+} substituted for La^{3+} based on the mole ratio in the substitution reaction. Note that the valences of the constituent ions and the crystal structure are not altered by the substitution reaction.	4pt

Part C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ is composed of four $CH_3CO_2^-$ coordinated to two Cu^{2+} (Fig. 2A). $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ exhibits high levels of structural symmetry, with two axes passing through the carbon atoms of the four $CH_3CO_2^-$ and an axis passing through the two Cu^{2+}, all of which are oriented orthogonal relative to each other. When a dicarboxylate ligand is used instead of $CH_3CO_2^-$, a "cage complex" is formed. The cage complex $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ is composed of planar dicarboxylate **L1** (Fig. 2B) and Cu^{2+} (Fig. 2C). The angle θ between the coordination directions of the two carboxylates, indicated by the arrows in Fig. 2B, determines the structure of the cage complex. The θ is 0° for **L1**. Note that hydrogen atoms are not shown in Fig. 2.

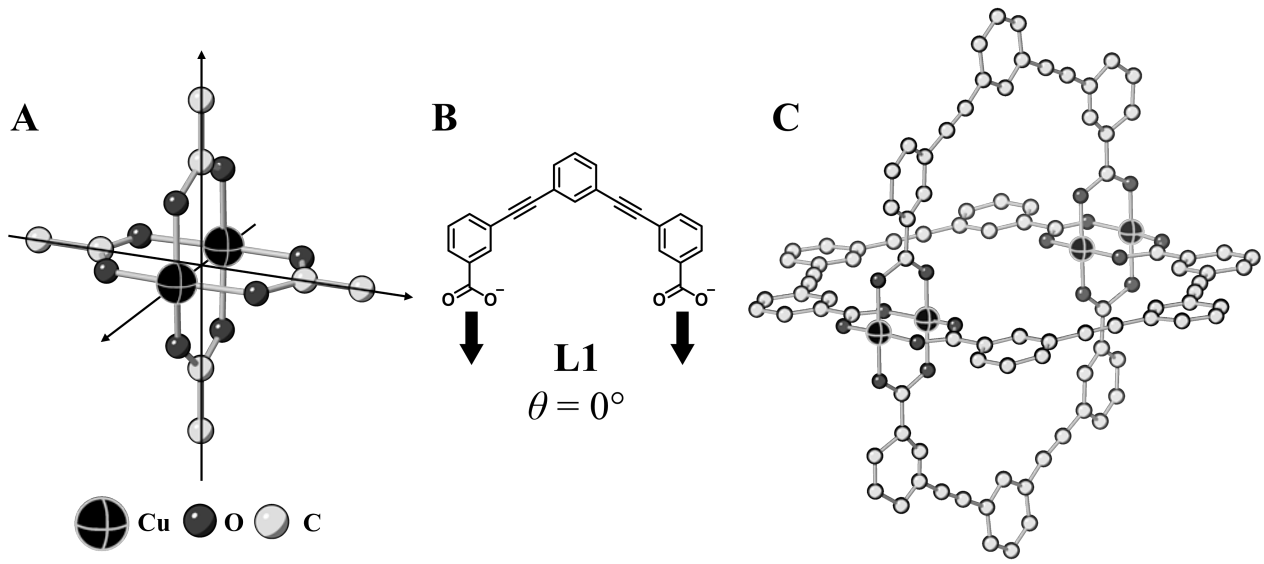
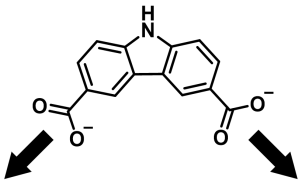


Fig. 2

C.1 The θ of the planar dicarboxylate **L2** below is fixed to 90˚. If the composition of the cage complex formed from **L2** and Cu^{2+} is $Cu_n(\mathbf{L2})_m$, **give** the smallest integer combination of *n* and *m*. Assume that only the CO_2^- groups of **L2** form a coordination bond to Cu^{2+} ions. 5pt



L2

$\theta = 90°$

A zinc complex, $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, contains four tetrahedral Zn^{2+}, six $CH_3CO_2^-$, and one O^{2-} (Fig. 3A). In $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, the O^{2-} is located at the origin, and the three axes passing through the carbon atoms of $CH_3CO_2^-$ are oriented orthogonal relative to each other. When *p*-benzenedicarboxylate (Fig. 3B, **L3**, θ = 180°) is used instead of $CH_3CO_2^-$, the Zn^{2+} clusters are linked to each other to form a crystalline solid (**X**) that is called a "porous coordination polymer" (Fig. 3C). The composition of **X** is $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$, and it has a cubic crystal structure with nano-sized pores. One pore is represented as a sphere in Fig. 3D, and each tetrahedral Zn^{2+} cluster is represented as a dark gray polyhedron in Fig. 3C and 3D. Note that hydrogen atoms are not shown in Fig. 3.

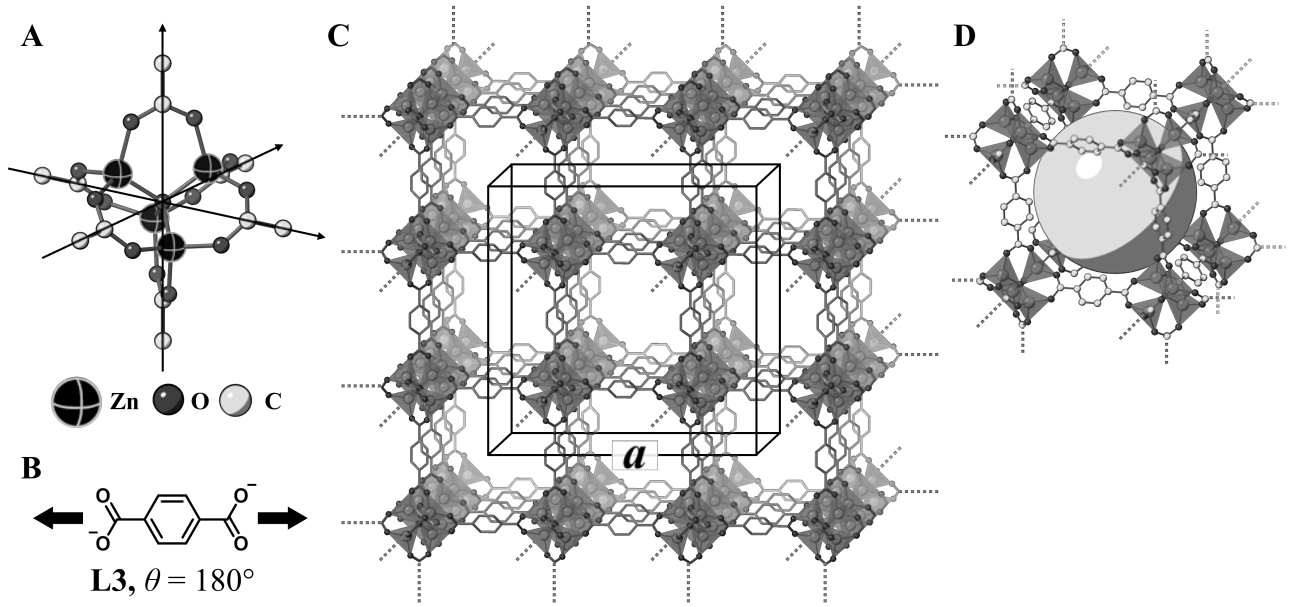


Fig. 3

C.2	**X** has a cubic unit cell with a side length of a (Fig. 3C) and a density of 0.592 g cm^{-3}. **Calculate** a in [cm].	5pt

C.3	**X** contains a considerable number of pores, and 1 g of **X** can accommodate 3.0×10^2 mL of CO_2 gas in the pores at 1 bar and 25 °C. **Calculate** the average number of CO_2 molecules per pore.	5pt

Playing with Non-benzenoid Aromaticity

13 % of the total					
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	**Total**
Points	5	2	19	10	**36**
Score					

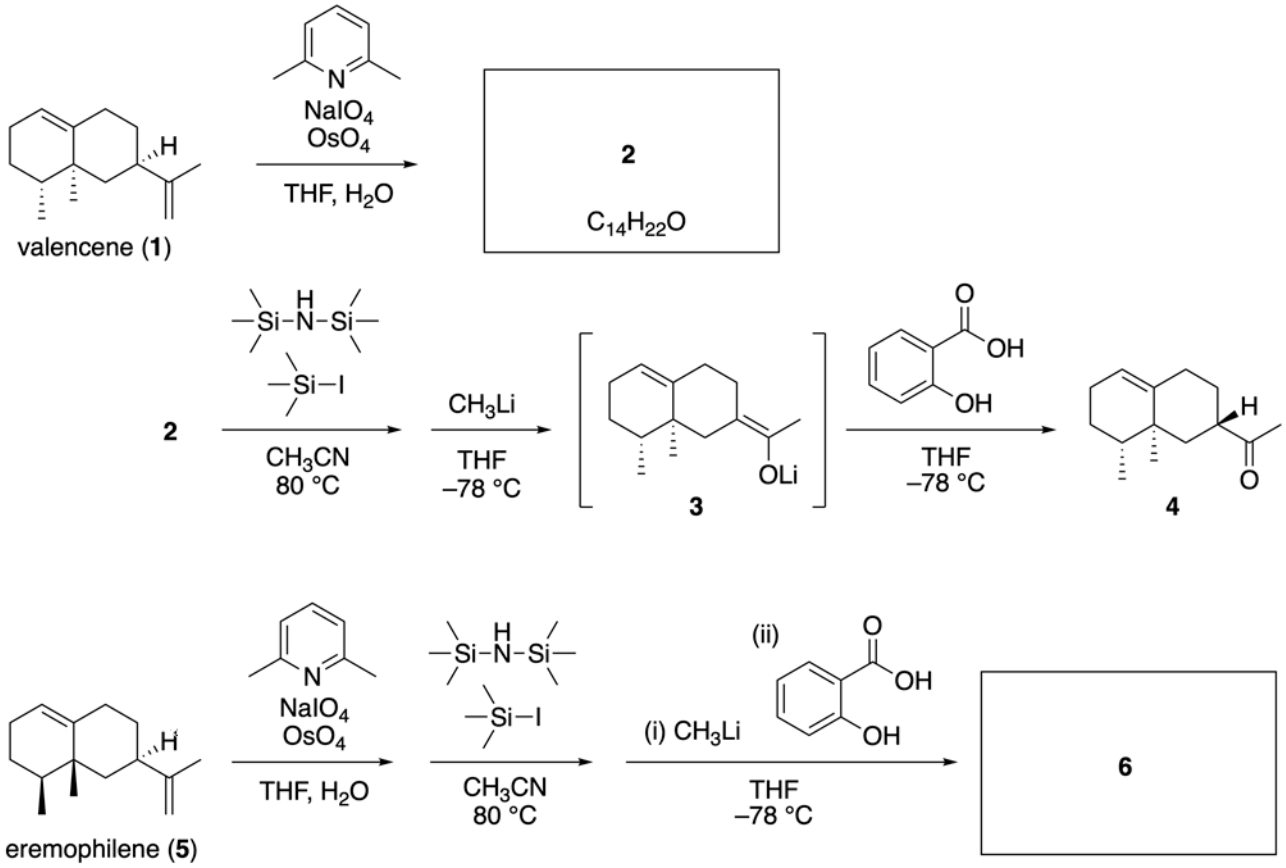
Prof. Nozoe (1902–1996) opened the research field of non-benzenoid aromatic compounds, which are now ubiquitous in organic chemistry.

Photo courtesy: Tohoku Univ.

Part A

Lineariifolianone is a natural product with a unique structure, which was isolated from *Inula linariifolia*. From valencene (**1**), a one-step conversion yields **2**, before a three-step conversion via **3** yields ketone **4**. Eremophilene (**5**) is converted into **6** by performing the same four-step conversion.

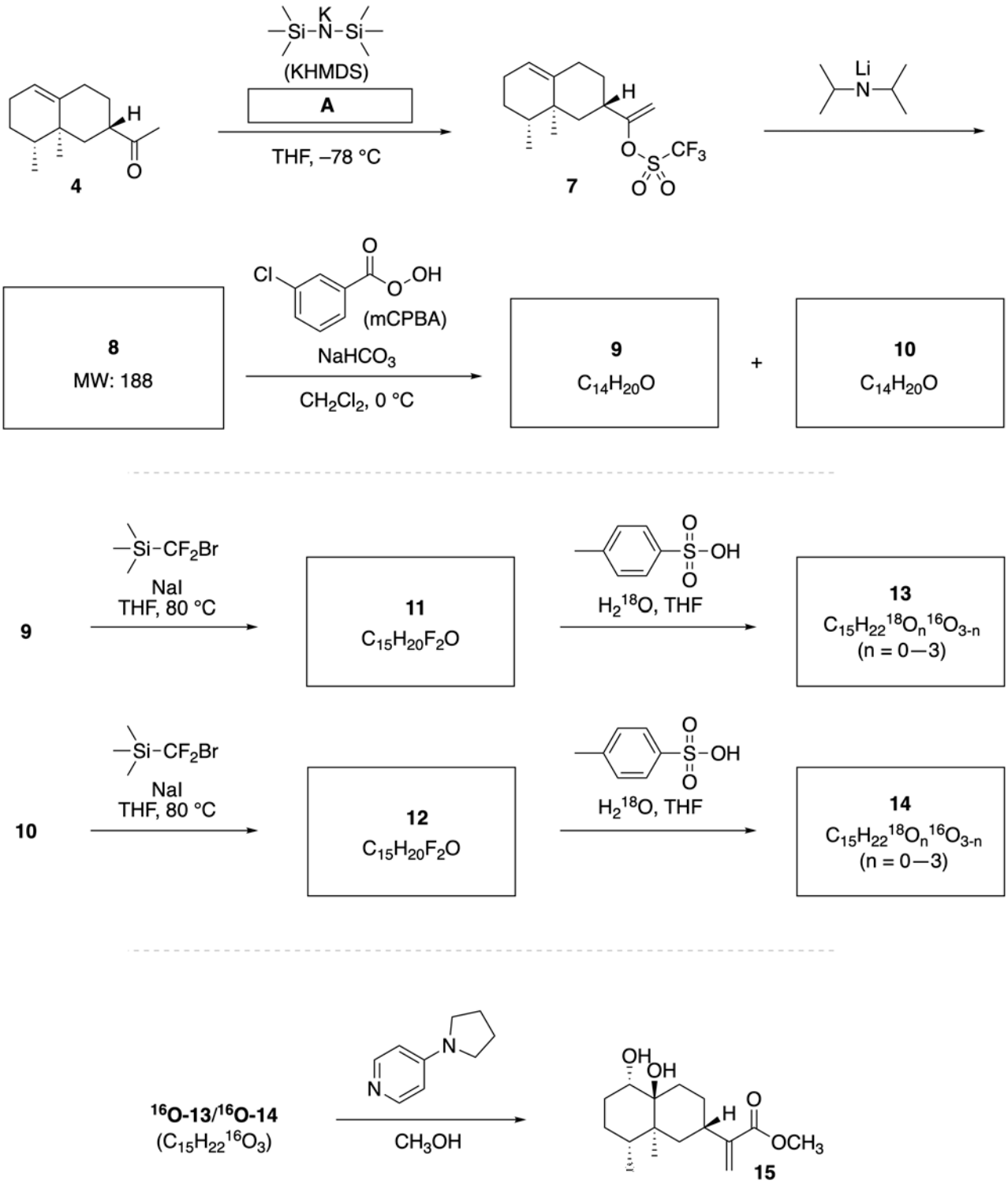
Inula linariifolia



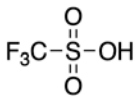
A.1	**Draw** the structures of **2** and **6** and clearly identify the stereochemistry where necessary.	5pt

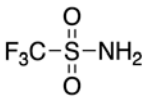
Then, ketone **4** is converted into ester **15**. Compound **8** (molecular weight: 188) retains all the stereocenters in **7**. Compounds **9** and **10** have five stereocenters and no carbon-carbon double bonds. Assume

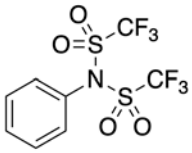
that $H_2{}^{18}O$ is used instead of $H_2{}^{16}O$ for the synthesis of ^{18}O-labelled-lineariifolianones **13** and **14** from **11** and **12**, respectively. Compounds **13** and **14** are ^{18}O-labelled isotopomers. Ignoring isotopic labelling, both **13** and **14** provide the same product **15** with identical stereochemistry.

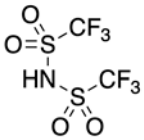


A.2 **Choose** the appropriate structure for **A**. 2pt

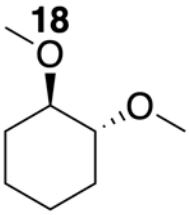
I 

II 

III 

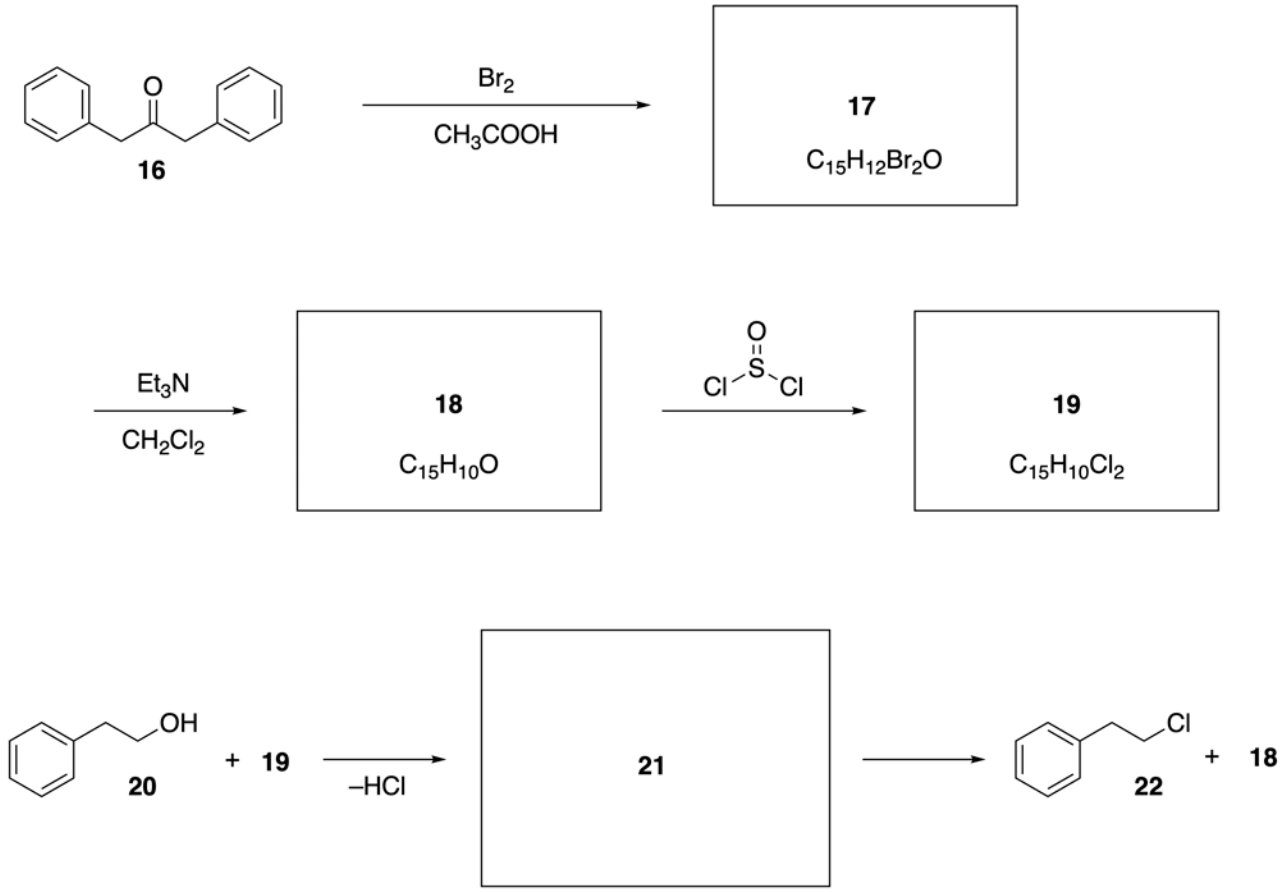
IV 

A.3 **Draw** the structures of **8**–**14** and clearly identify the stereochemistry where necessary. Also, **indicate** the introduced ^{18}O atoms for **13** and **14** as shown in the example below. 19pt



Part B

Compound **19** is synthesized as shown below. In relation to non-benzenoid aromaticity, **19** can be used as an activator for alcohols, and **20** was converted to **22** via ion-pair intermediate **21**. Although the formation of **21** was observed by NMR, **21** gradually decomposes to give **18** and **22**.



^{1}H NMR (CD_3CN, ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)
21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

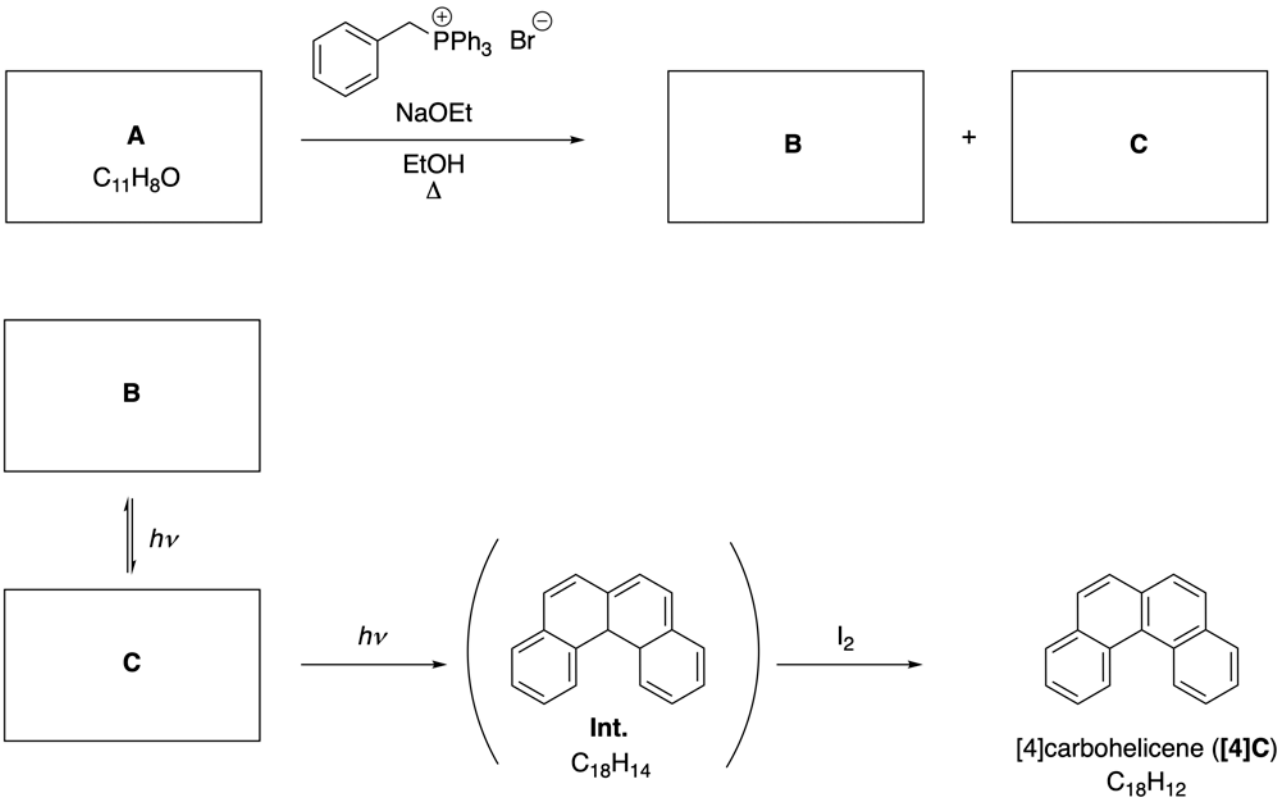
B.1	**Draw** the structures of **17**–**19** and **21**. Identifying the stereochemistry is not necessary.	10pt

Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

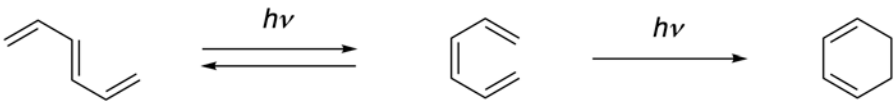
11 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Total**
Points	9	3	7	3	4	**26**
Score						

Part A

Polycyclic aromatic hydrocarbons with successive ortho-connections are called [n]carbohelicenes (here, n represents the number of six-membered rings) (see below). [4]Carbohelicene (**[4]C**) is efficiently prepared by a route using a photoreaction as shown below, via an intermediate (**Int.**) that is readily oxidized by iodine.



The photoreaction proceeds in a manner similar to the following example.

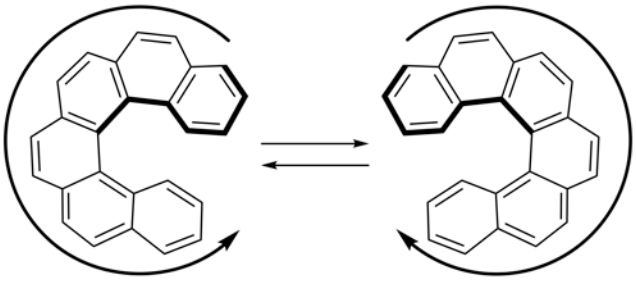


Note: For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated π systems.

A.1	**Draw** the structures of **A**–**C**. Stereoisomers should be distinguished.	9pt

A.2	Attempts to synthesize [5]carbohelicene from the same phosphonium salt and an appropriate starting compound resulted in the formation of only a trace amount of [5]carbohelicene, instead affording product **D** whose molecular weight was 2 Da lower than that of [5]carbohelicene. The ^{1}H NMR chemical shifts of **D** are listed below. **Draw** the structure of **D**. **[D** (δ, ppm in CS_2, r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)**]**	3pt

[5]- and larger [n]carbohelicenes have helical chirality and interconversion between enantiomers of these helicenes is significantly slow at room temperature. The chirality of [n]carbohelicenes is defined as (*M*) or (*P*) as shown below.

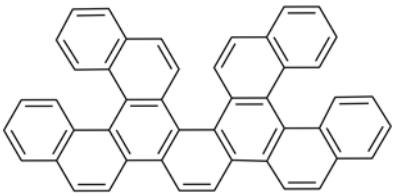


(*M*) (*P*)

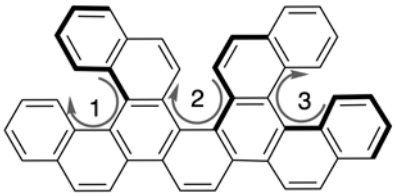
[n]Carbohelicenes with n larger than 4 can be enantiomerically separated by a chiral column chromatography, which was developed by Prof. Yoshio Okamoto.

Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

Multiple helicenes are molecules that contain two or more helicene-like structures. If its helical chirality is considered, several stereoisomers exist in a multiple helicene. For example, compound **E** contains three [5]carbohelicene-like moieties in one molecule. One of the stereoisomers is described as (*P*, *P*, *P*) as shown below.

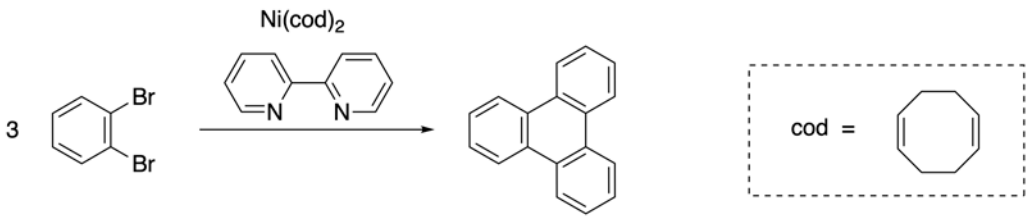


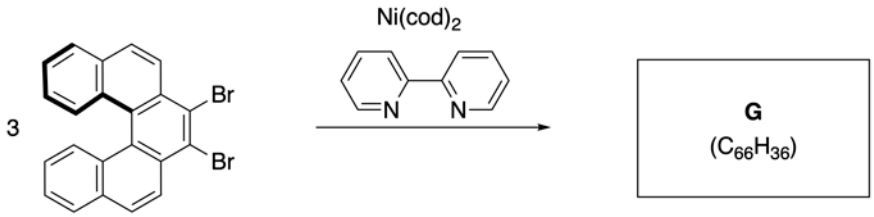
E



(1, 2, 3) = (*P*, *P*, *P*)

A.3	The nickel-mediated trimerization of 1,2-dibromobenzene generates triphenylene. When the same reaction is applied to an enantiomer of **F**, (*P*)-**F**, multiple helicene **G** ($C_{66}H_{36}$) is obtained. Given that interconversion between stereoisomers does not occur during the reaction, **identify all** the possible stereoisomers of **G** formed in this process, without duplication. As a reference, one isomer should be drawn completely with the chirality defined as in the example above, with numerical labels; the other stereoisomers should be listed with location numbers and *M* and *P* labels according to the same numbering. For instance, the other stereoisomers of **E** should be listed as (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*), and (*M*, *P*, *M*).	7pt

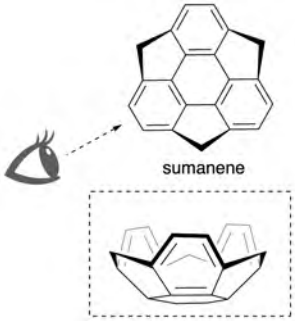




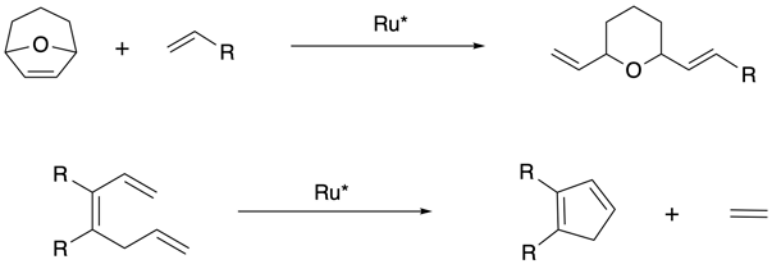
(*P*)-**F**

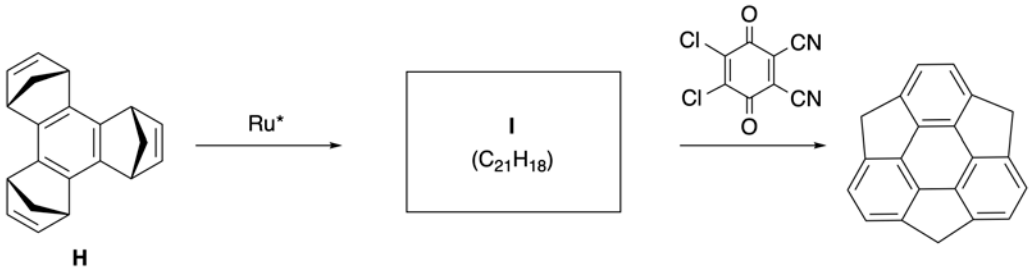
Part B

Sumanene is a bowl-shaped hydrocarbon that was first reported in Japan in 2003. The name "sumanene" derives from a Sanskrit-Hindi word "suman" that means sunflower. The synthesis of sumanene was achieved by a reaction sequence that consists of a ring-opening and a ring-closing metathesis.

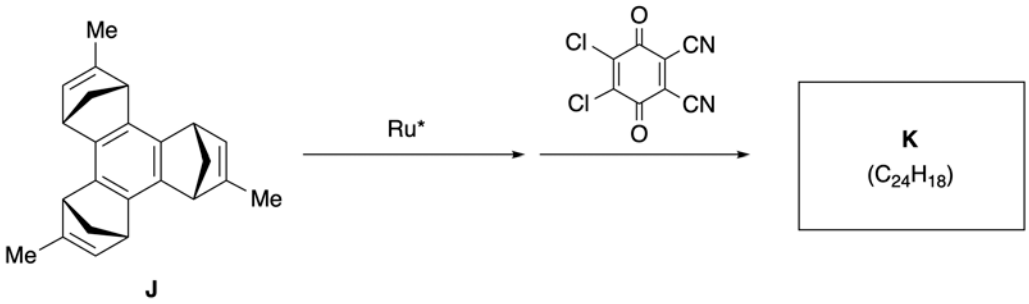


Representative metathesis reactions catalyzed by a ruthenium catalyst (Ru*) are shown below.





B.1	**Draw** the structure of intermediate **I** (its stereochemistry is not required).	3pt



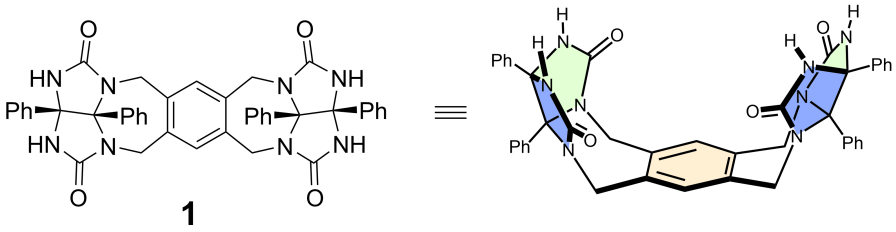
B.2	Starting from the optically active precursor **J**, the same reaction sequence gives the optically active sumanene derivative **K**. The stereocenters in **J** suffer no inversion during the metathesis reaction. **Draw** the structure of **K** with the appropriate stereochemistry.	4pt

Likes and Dislikes of Capsule

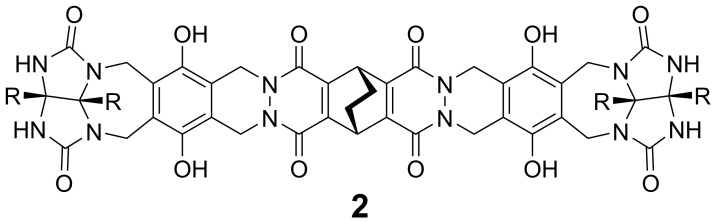
10 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Total**
Points	13	2	2	3	3	**23**
Score						

Good kids don't do this, but if you unseam a tennis ball, you can disassemble it into two U-shaped pieces.

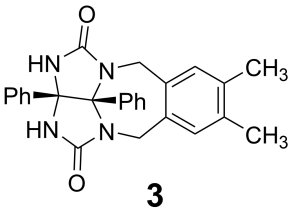
Based on this idea, compounds **1** and **2** were synthesized as U-shaped molecules with different sizes. Compound **3** was prepared as a comparison of **1** and the encapsulation behavior of these compounds was investigated.



1

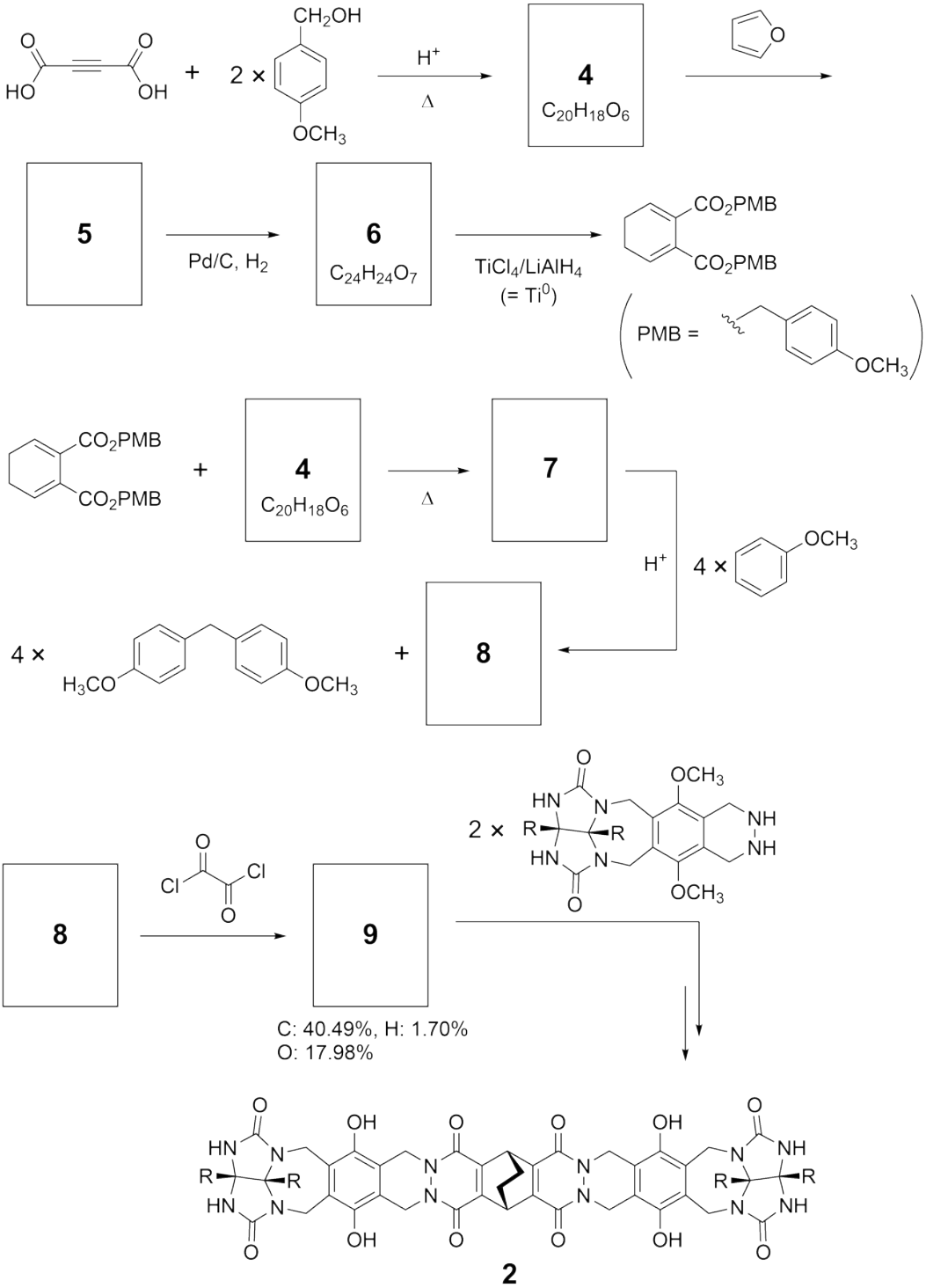


2



3

The synthetic route to **2** is shown below. The elemental composition of compound **9**: C; 40.49%, H; 1.70%, and O; 17.98% by mass.



A.1	**Draw** the structures of **4**–**9**; the stereochemistry can be neglected. Use "PMB" as a substituent instead of drawing the whole structure of *p*-methoxybenzyl group shown in the scheme above.	13pt

In the mass spectrum of **1**, the ion peak corresponding to its dimer ($\mathbf{1}_2$) was clearly observed, whereas an ion peak for $\mathbf{3}_2$ was not observed in the spectrum of **3**. In the ^{1}H NMR spectra of a solution of $\mathbf{1}_2$, all the NH protons derived from **1** were observed to be chemically equivalent, and their chemical shift was significantly different from that of the NH protons of **3**. These data indicate that hydrogen bonds are formed between the NH moieties of **1** and atoms **X** of another molecule of **1** to form the dimeric capsule.

A.2	**Circle** all the appropriate atom(s) **X** in **1**.	2pt

A.3	**Give** the number of the hydrogen bonds in the dimeric capsule ($\mathbf{1}_2$).	2pt

The dimeric capsule of **1** ($\mathbf{1}_2$) has an internal space wherein an appropriate small molecule Z can be encapsulated. This phenomenon is expressed by the following equation:

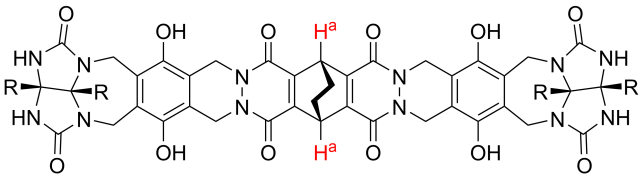
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z}@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

The equilibrium constant of the encapsulation of Z into $\mathbf{1}_2$ is given as below:

$$K_\mathrm{a} = \frac{[\mathrm{Z}@\mathbf{1}_2]}{[\mathrm{Z}][\mathbf{1}_2]} \tag{2}$$

Encapsulation of a molecule into a capsule could be monitored by NMR spectroscopy. For example, $\mathbf{1}_2$ in C_6D_6 gave different signals in the ^{1}H NMR spectra before and after addition of CH_4.

Compound **2** also forms a rigid and larger dimeric capsule ($\mathbf{2}_2$). The ^{1}H NMR spectrum of $\mathbf{2}_2$ was measured in C_6D_6, C_6D_5F, and a C_6D_6/C_6D_5F solvent mixture, with all other conditions being kept constant. The chemical shifts for the H^a proton of **2** in the above solvents are summarized below, and no other signals from the H^a in **2**, except for the listed, were observed. Assume that the interior of the capsule is always filled with the largest possible number of solvent molecules and that each signal corresponds to one species of the filled capsule.



2

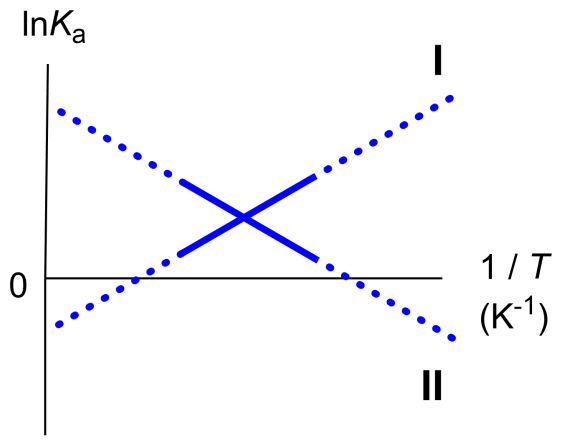
solvent	δ (ppm) of H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

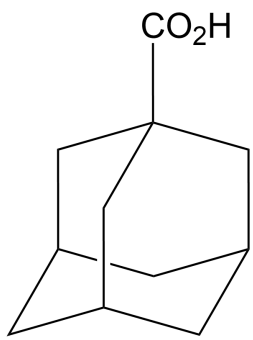
A.4 **Determine** the number of C_6D_6 and C_6D_5F molecules encapsulated in $\mathbf{2}_2$ giving each H^a signal. 3pt

^{1}H NMR measurements in C_6D_6 revealed that $\mathbf{2}_2$ can incorporate one molecule of 1-adamantanecarboxylic acid (AdA), and the association constants (K_a) which are expressed below were determined for various temperatures. [solvent@$\mathbf{2}_2$] denotes a species containing one or more solvent molecules.

$$K_a = \frac{[\text{Z@}\mathbf{2}_2]}{[\text{Z}][\text{solvent@}\mathbf{2}_2]} \tag{3}$$

Similarly, the K_a values of CH_4 and $\mathbf{1}_2$ given as eq (2) at various temperatures in C_6D_6 were also determined by ^{1}H NMR measurements. The plots of the two association constants (as ln K_a vs 1/T) are shown below.





AdA

No C_6D_6 molecule is encapsulated in $\mathbf{1}_2$. In line **II**, the entropy change (ΔS) is (1) and enthalpy change (ΔH) is (2), indicating that the driving force for the encapsulation in line **II** is (3). Therefore, line **I** corresponds to (4), and line **II** corresponds to (5).

A.5 **Choose** the correct options in gaps (1)–(5) in the following paragraph from A and B. 3pt

	A	B
(1)	positive	negative
(2)	positive	negative
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ and CH_4	$\mathbf{2}_2$ and AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ and CH_4	$\mathbf{2}_2$ and AdA

IChO

G0-1

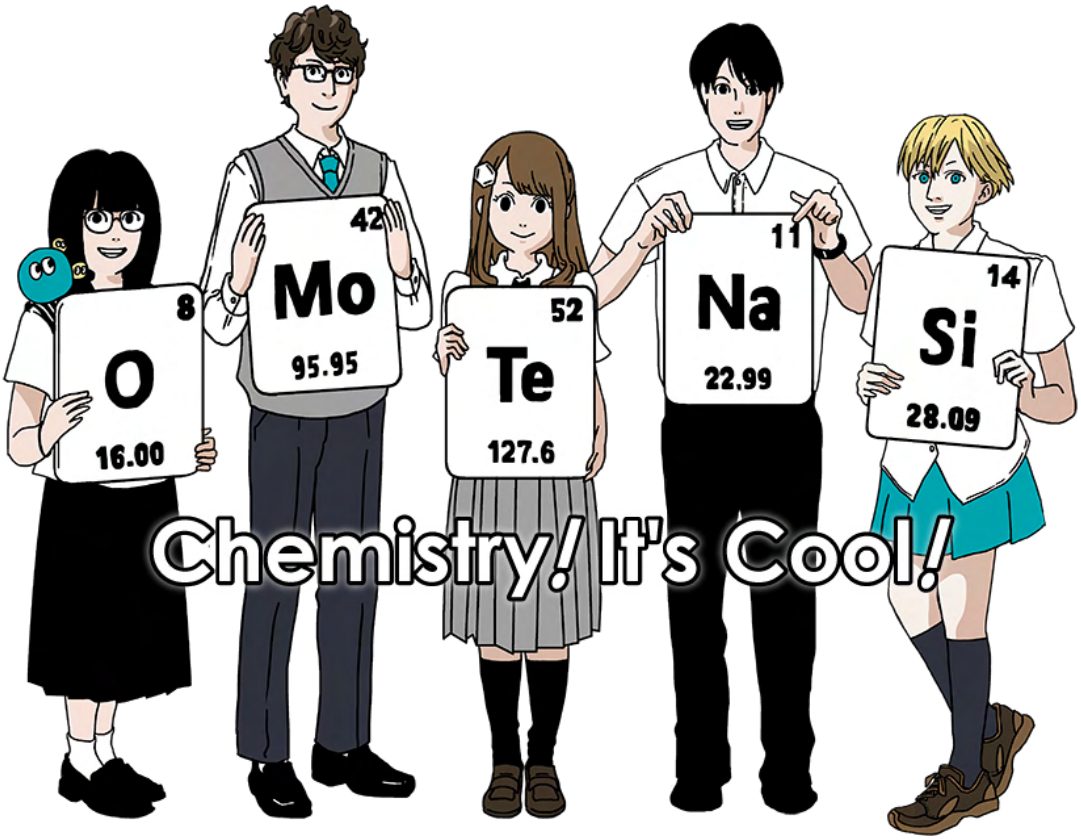
English (Official)

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July – 2nd August, 2021

https://www.icho2021.org



General Instruction

- You are allowed to use only pen to write the answer.
- Your calculator must be non-programmable.
- This examination has **9 problems**.
- You can solve the problems in any order.
- You will have **5 hours** to solve all problems.
- You can **begin** working only after the **START** command is given.
- All results must be written in the appropriate answer boxes with pen on the **answer sheets**. Use the back of the question 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 examination.
- 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 your hand and wait until an invigilator arrives.

GOOD LUCK!

Problems and Grading Information

	Title	Total Score	Percentage
1	Hydrogen at a Metal Surface	24	11
2	Isotope Time Capsule	35	11
3	Lambert–Beer Law?	22	8
4	The Redox Chemistry of Zinc	32	11
5	Mysterious Silicon	60	12
6	The Solid-State Chemistry of Transition Metals	45	13
7	Playing with Non-benzenoid Aromaticity	36	13
8	Dynamic Organic Molecules and Their Chirality	26	11
9	Likes and Dislikes of Capsules	23	10
		Total	100

Physical Constants and Equations

Constants

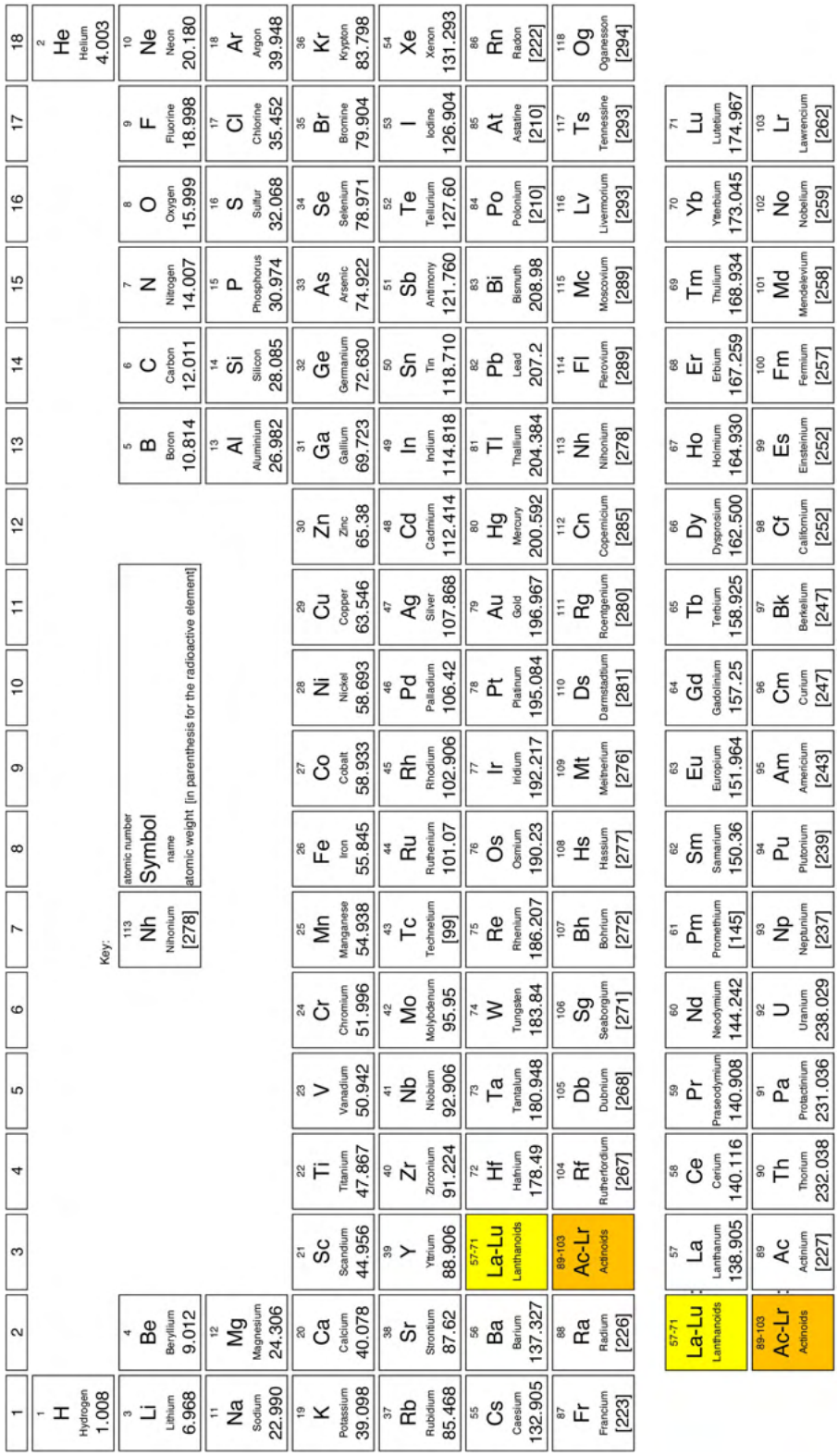
Speed of light in vacuum	$c = 2.99792458 \times 10^{8}$ m s^{-1}
Planck constant	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}$ J s
Elementary charge	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}$ C
Electron mass	$m_{\mathrm{e}} = 9.10938370 \times 10^{-31}$ kg
Electric constant (permittivity of vacuum)	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}$ F m^{-1}
Avogadro constant	$N_{\mathrm{A}} = 6.02214076 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Boltzmann constant	$k_{\mathrm{B}} = 1.380649 \times 10^{-23}$ J K^{-1}
Faraday constant	$F = N_{\mathrm{A}} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}$ C mol^{-1}
Gas constant	$R = N_{\mathrm{A}} \times k_{\mathrm{B}} = 8.31446261815324$ J K^{-1} mol^{-1} $= 8.2057366081 \times 10^{-2}$ L atm K^{-1} mol^{-1}
Unified atomic mass unit	$u = 1$ Da $= 1.66053907 \times 10^{-27}$ kg
Standard pressure	$p = 1$ bar $= 10^{5}$ Pa
Atmospheric pressure	$p_{\mathrm{atm}} = 1.01325 \times 10^{5}$ Pa
Zero degree Celsius	$0\,^{\circ}$C $= 273.15$ K
Ångstrom	1 Å $= 10^{-10}$ m
Picometer	1 pm $= 10^{-12}$ m
Electronvolt	1 eV $= 1.602176634 \times 10^{-19}$ J
Part-per-million	1 ppm $= 10^{-6}$
Part-per-billion	1 ppb $= 10^{-9}$
Part-per-trillion	1 ppt $= 10^{-12}$
pi	$\pi = 3.141592653589793$
The base of the natural logarithm (Euler's number)	$e = 2.718281828459045$

Equations

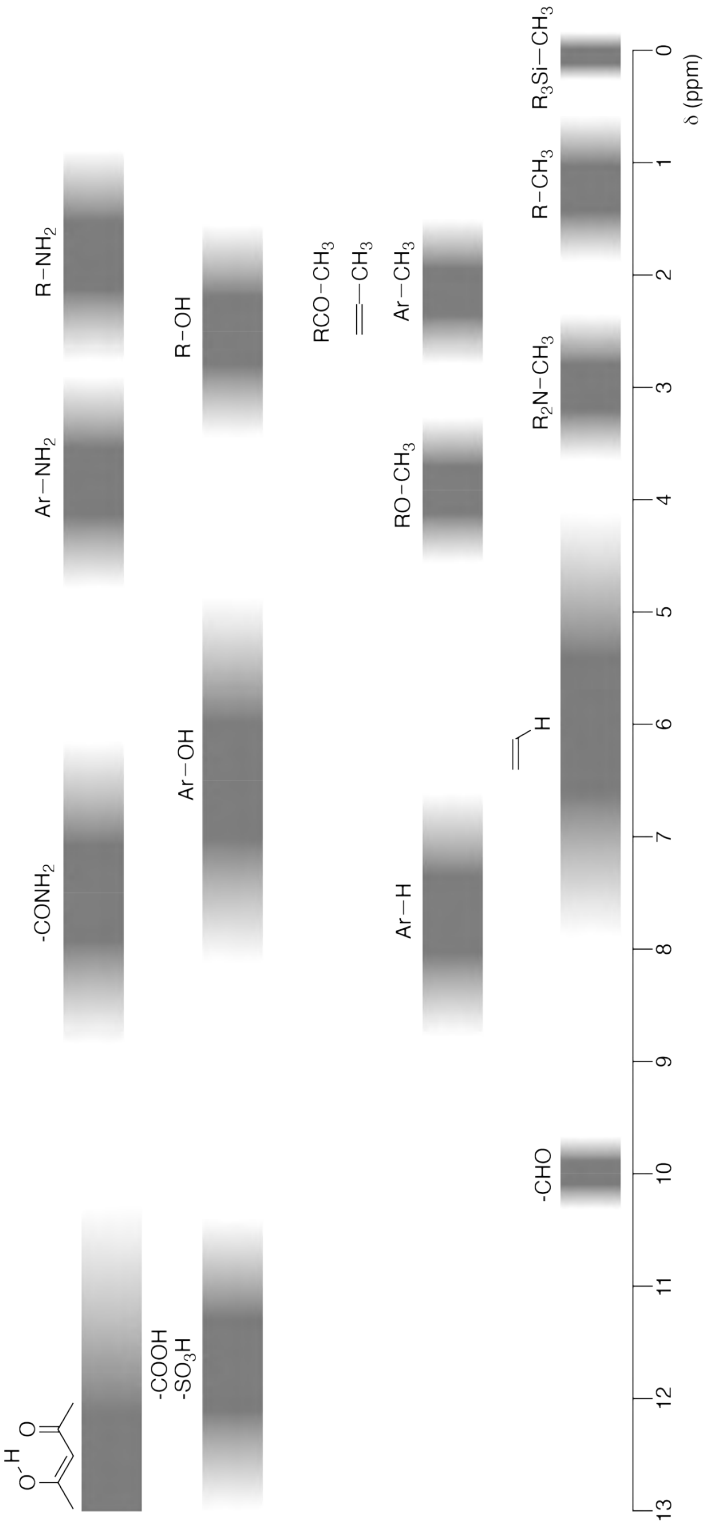
The ideal gas law	$PV = nRT$, where P is the pressure, V is the volume, n is the amount of substance, T is the absolute temperature of ideal gas.
Coulomb's law	$F = k_{\mathrm{e}} \frac{q_1 q_2}{r^2}$, where F is the electrostatic force, $k_{\mathrm{e}} (\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ is Coulomb's constant, q_1 and q_2 are the magnitudes of the charges, and r is the distance between the charges.
The first law of thermodynamics	$\Delta U = q + w$, where ΔU is the change in the internal energy, q is the heat supplied, w is the work done.
Enthalpy H	$H = U + PV$
Entropy based on Boltzmann's principle S	$S = k_{\mathrm{B}} \ln W$, where W is the number of microstates.
The change of entropy ΔS	$\Delta S = \frac{q_{\mathrm{rev}}}{T}$, where q_{rev} is the heat for the reversible process.
Gibbs free energy G	$G = H - TS$ $\Delta_{\mathrm{r}} G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, where K is the equilibrium constant, z is the number of electrons, E° is the standard electrode potential.
Reaction quotient Q	$\Delta_{\mathrm{r}} G = \Delta_{\mathrm{r}} G^\circ + RT \ln Q$ For a reaction $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c [\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a [\mathrm{B}]^b}$, where $[\mathrm{A}]$ is the concentration of A.

Heat change Δq	$\Delta q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$, where c_{m} is the temperature-independent molar heat capacity.
Nernst equation for redox reaction	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$, where C_{ox} is the concentration of oxidized substance, C_{red} is the concentration of reduced substance.
Arrhenius equation	$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, where k is the rate constant, A is the pre-exponential factor, E_a is the activation energy. $\exp(x) = e^x$
Lambert–Beer equation	$A = \varepsilon lc$, where A is the absorbance, ε is the molar absorption coefficient, l is the optical path length, c is the concentration of the solution.
Henderson–Hasselbalch equation	For an equilibrium $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H}^+ + \mathrm{A}^-$, where equilibrium constant is K_{a}, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
Energy of a photon	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, where ν is the frequency, λ is the wavelength of the light.
The sum of a geometric series	When $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Approximation equation that can be used to solve problems	When $x \ll 1$, $\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$

Periodic Table



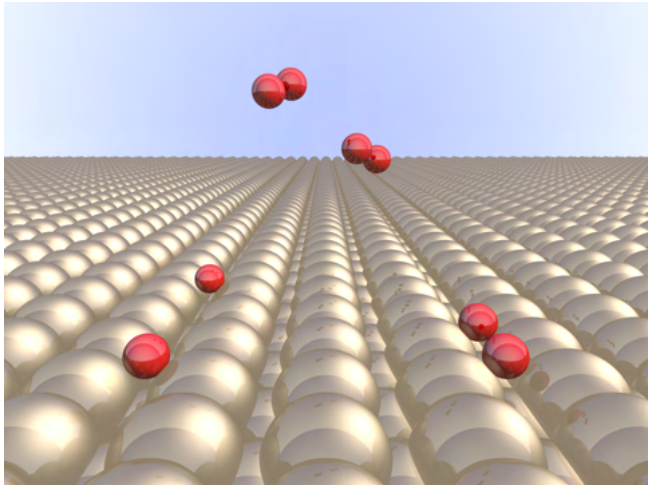
^{1}H NMR Chemical Shifts



$\Delta\delta$ for one alkyl group-substitution: *ca.* +0.4 ppm

Hydrogen at a Metal Surface

11 % of the total							
Question	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Total**
Points	6	4	5	3	3	3	**24**
Score							



Hydrogen is expected to be a future energy source that does not depend on fossil fuels. Here, we will consider the hydrogen-storage process in a metal, which is related to hydrogen-transport and -storage technology.

Part A

As hydrogen is absorbed into the bulk of a metal via its surface, let us first consider the adsorption process of hydrogen at the metal surface, $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$, where the gaseous and adsorbed states of hydrogen are represented as (g) and (ad), respectively. Hydrogen molecules (H_2) that reach the metal surface (M) dissociate at the surface and are adsorbed as H atoms (Fig. 1). Here, the potential energy of H_2 is represented by two variables: the interatomic distance, d, and the height relative to the surface metal atom, z. It is assumed that the axis along the two H atoms is parallel to the surface and that the center of gravity is always on the vertical dotted line in Fig. 1. Fig. 2 shows the potential energy contour plot for the dissociation at the surface. The numerical values represent the potential energy in units of kJ per mole of H_2. The solid line spacing is 20 kJ mol^{-1}, the dashed line spacing is 100 kJ mol^{-1}, and the spacing between solid and dashed lines is 80 kJ mol^{-1}. The zero-point vibration energy is ignored.

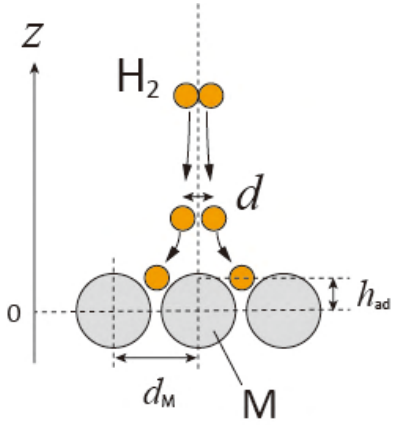


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

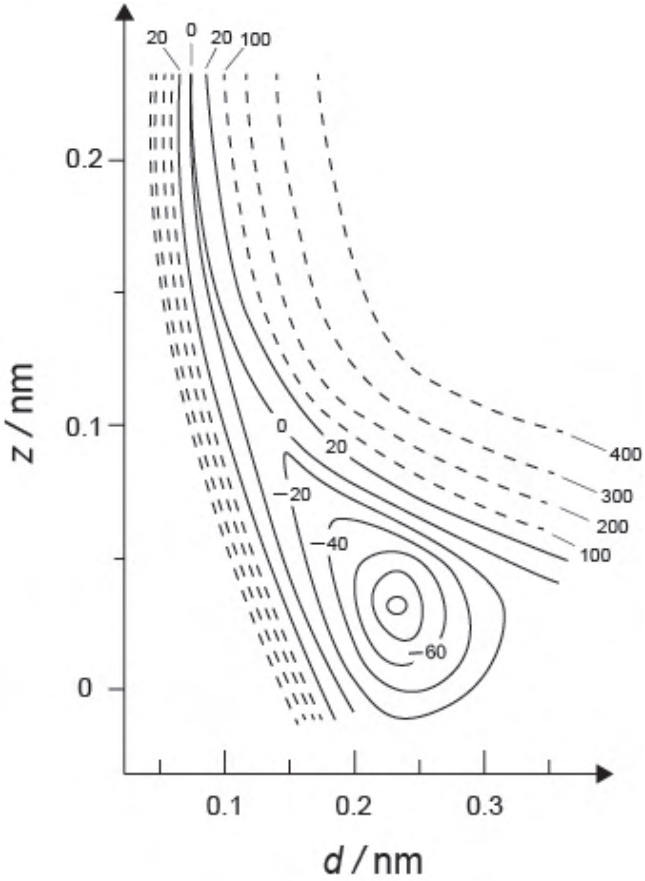


Fig.2

A.1 For each of the following items (i)–(iii), **select** the closest value from A–G. 6pt
(i) The interatomic distance for a gaseous H_2 molecule
(ii) The interatomic distance between metal atoms (d_M in Fig. 1)
(iii) The distance of adsorbed H atoms from the surface (h_{ad} in Fig. 1)

A. 0.03 nm	B. 0.07 nm	C. 0.11 nm	D. 0.15 nm
E. 0.19 nm	F. 0.23 nm	G. 0.27 nm	

(i) B (ii) F (iii) A
6 points in total:
2 point for (i), (ii) and (iii)

A.2 For each of the following items (i)–(ii), **select** the closest value from A–H. 4pt
(i) the energy required for the dissociation of gaseous H_2 to gaseous H [$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]
(ii) the energy released during the adsorption of a gaseous H_2 [$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$]

A. 20 kJ mol^{-1}	B. 40 kJ mol^{-1}	C. 60 kJ mol^{-1}	D. 100 kJ mol^{-1}
E. 150 kJ mol^{-1}	F. 200 kJ mol^{-1}	G. 300 kJ mol^{-1}	H. 400 kJ mol^{-1}

(i) H (ii) D
4 points in total:
2 points for (i) and (ii)

Part B

The adsorbed hydrogen atoms are then either absorbed into the bulk, or recombine and desorb back into the gas phase, as shown in the reactions (1a) and (1b). H(ab) represents a hydrogen atom absorbed in the bulk.

$$H_2(g) \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2H(ad) \tag{1a}$$

$$H(ad) \xrightarrow{k_3} H(ab) \tag{1b}$$

The reaction rates per surface site for adsorption, desorption, and absorption are $r_1[s^{-1}], r_2[s^{-1}]$ and $r_3[s^{-1}]$, respectively. They are expressed as:

$$r_1 = k_1 P_{H_2} (1-\theta)^2 \tag{2}$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \tag{3}$$

$$r_3 = k_3 \theta \tag{4}$$

where k_1 [s^{-1} Pa^{-1}], k_2 [s^{-1}] and k_3 [s^{-1}] are the reaction rate constants and P_{H_2} is the pressure of H_2. Among the sites available on the surface, θ ($0 \leq \theta \leq 1$) is the fraction occupied by H atoms. It is assumed that adsorption and desorption are fast compared to absorption ($r_1, r_2 \gg r_3$) and that θ remains constant.

B.1 r_3 can be expressed as: 5pt

$$r_3 = \frac{k_3}{1+\sqrt{\frac{1}{P_{H_2} C}}} \tag{5}$$

Express C using k_1 and k_2.

From $r_1, r_2 \gg r_3$ and $r_1 = r_2 + r_3$,
$r_1 = r_2$.
Then $k_1 P_{H_2} (1-\theta)^2 = k_2 \theta^2$ (1')
Solve for θ:
$\theta = \dfrac{1}{1+\sqrt{\dfrac{k_2}{P_{H_2} k_1}}}$ (2')
From $r_3 = k_3 \theta$:
$r_3 = \dfrac{k_3}{1+\sqrt{\dfrac{k_2}{P_{H_2} k_1}}}$
Thus, $C = \dfrac{k_1}{k_2}$

5 points in total:
5 points for the final correct answer.
partial points:
(1') and (2'): 2 points each.

A metal sample with a surface area of $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 was placed in a container (1L = 1.0×10^{-3} m^3) with H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa). The density of hydrogen-atom adsorption sites on the surface was $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2}. The surface temperature was kept at $T = 400$ K. As the reaction (1) proceeded, P_{H_2} decreased at a constant rate of $v = 4.0 \times 10^{-4}$ Pa s^{-1}. Assume that H_2 is an ideal gas and that the volume of the metal sample is negligible.

B.2	**Calculate** the amount of H atoms in moles absorbed per unit area of the surface per unit time, A [mol s^{-1} m^{-2}].	3pt

The change in the amount of hydrogen atoms per unit time in the gas phase is $A \times S$. Thus,

$A \times S = \dfrac{2vV}{RT}$ (1')

$= 2 \times 4.0 \times 10^{-4} \times \dfrac{1.0 \times 10^{-3}}{8.31 \times 400} = 2.4 \times 10^{-10}$ mol s^{-1}

Therefore,

$A = 2.4 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2}

3 points in total:

2 points for (1'), and 1 point for the final answer.

-1 point if $A \times S = \dfrac{vV}{RT}$ (missing the factor 2).

B.3	At $T = 400$ K, C equals 1.0×10^2 Pa^{-1}. **Calculate** the value of k_3 at 400 K. If you did not obtain the answer to **B.2**, use $A = 3.6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2}.	3pt

The relationship between r_3 and A is:

$$A = r_3 \times \frac{N}{N_\mathrm{A}}$$

Thus,

$$r_3 = A \times \frac{N_\mathrm{A}}{N} = 1.1 \times 10^{-1}\ \mathrm{s}^{-1}$$ (1')

Solution 1

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{k_2}{P_{\mathrm{H_2}} k_1}}} = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{10000}}} = \frac{k_3}{1.01}$$ (2')

Thus,

$k_3 = 1.01 \times r_3 = 1.1 \times 10^{-1}\ \mathrm{s}^{-1}$

Solution 2

Under the condition $P_{\mathrm{H_2}} C \gg 1$, it follows that:

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{k_2}{P_{\mathrm{H_2}} k_1}}} \approx \frac{k_3}{1} = k_3$$ (3')

Thus,

$k_3 = r_3 = 1.1 \times 10^{-1}\ \mathrm{s}^{-1}$

($1.7 \times 10^{-1}\ \mathrm{s}^{-1}$ with $A = 3.6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2})

3 points in total:
2 points for the correct value (1').
(if correct formulation (1'), 1 point).
1 point for the final correct answer.
It does not affect the score whether the approximation of (3') is used or not.

B.4 At a different T, $C = 2.5 \times 10^3$ Pa^{-1} and $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ s^{-1} are given. For r_3 as a function of $P_{\mathrm{H_2}}$ at this temperature, **select** the correct plot from (a)–(h). 3pt

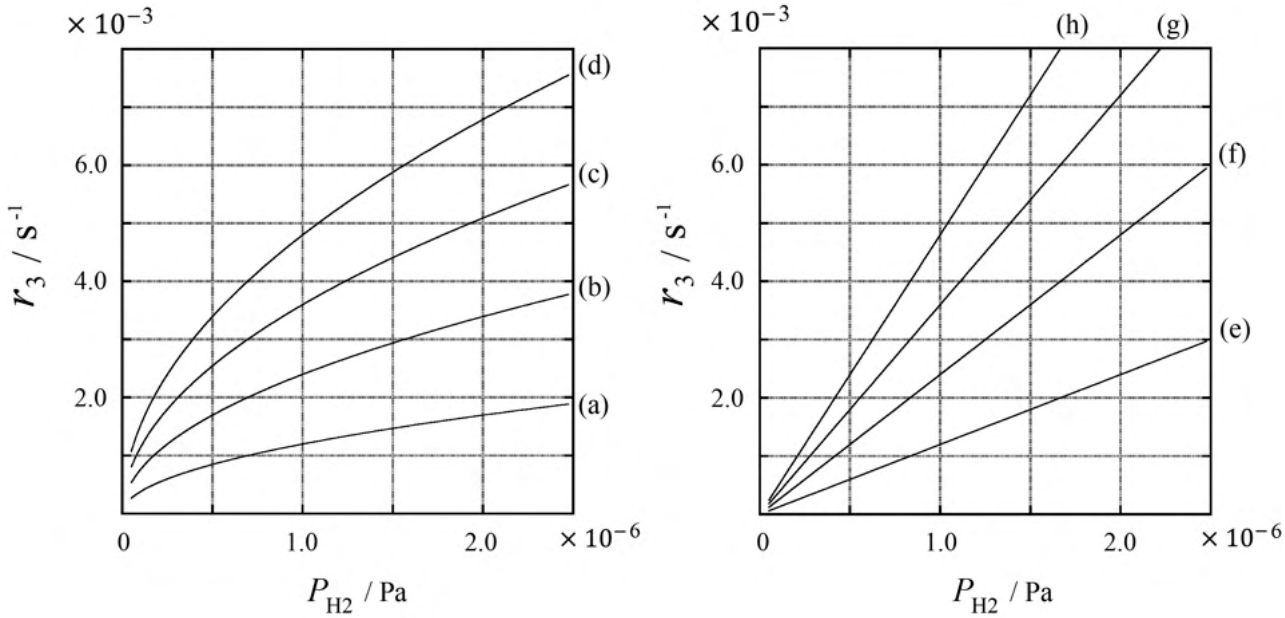
The figures show the region in which $P_{H_2}C \ll 1$. Therefore,

$$r_3 = \frac{k_3}{1+\sqrt{\frac{1}{P_{H_2}C}}} \quad (1')$$

$$\approx \frac{k_3}{\sqrt{\frac{1}{P_{H_2}C}}} = k_3\sqrt{P_{H_2}C} = 2.4\sqrt{P_{H_2}}$$

Thus, (b)

3 points in total:
3 points for selecting (b).



Isotope Time Capsule

11 % of the total					
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	**Total**
Points	8	8	10	9	**35**
Score					

Molecular entities that differ only in isotopic composition, such as CH_4 and CH_3D, are called isotopologues. Isotopologues are considered to have the same chemical characteristics. In nature, however, there exists a slight difference.

Assume that all of the substances shown in this Question are in a gas phase.

Let us consider the following equilibrium:

$$^{12}C^{16}O_2 + {}^{12}C^{18}O_2 \rightleftharpoons 2\,^{12}C^{16}O^{18}O \qquad K = \frac{[^{12}C^{16}O^{18}O]^2}{[^{12}C^{16}O_2][^{12}C^{18}O_2]} \tag{1}$$

The entropy, S, increases with increasing the number of possible microscopic states of a system, W:

$$S = k_B \ln W \tag{2}$$

$W = 1$ for $^{12}C^{16}O_2$ and $^{12}C^{18}O_2$. In contrast, $W = 2$ for a $^{12}C^{16}O^{18}O$ molecule because the oxygen atoms are distinguishable in this molecule. As the right-hand side of the equilibrium shown in eq. 1 has two $^{12}C^{16}O^{18}O$ molecules, $W = 2^2 = 4$.

A.1 The enthalpy change, ΔH, of eq. 3 is positive regardless of the temperature. 8pt

$$H_2 + DI \rightleftharpoons HD + HI \tag{3}$$

Calculate the equilibrium constants, K, for eq. 3 at very low (think of $T \to 0$) and very high (think of $T \to +\infty$) temperatures. Assume that the reaction remains unchanged at these temperatures and that ΔH converges to a constant value for high temperatures.

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K \to \ln K = -\dfrac{\Delta H^\circ}{RT} + \dfrac{\Delta S^\circ}{R}$

$\left(K = \exp\left[-\dfrac{\Delta H^\circ}{RT}\right] \exp\left[\dfrac{\Delta S^\circ}{R}\right]\right)$

$T \to 0$: As $\Delta H^\circ > 0$, $\ln K$ converges to $-\infty$ and therefore $K = 0$.

$T \to +\infty$: $\ln K \to \dfrac{\Delta S^\circ}{R}$

Given that ΔS° per 1 mole is $N_A k_B \ln W = R \ln 2$, $K = 2$.

8 points in total:

3 points for the correct answer for $T \to 0$,

5 points for the correct answer for $T \to +\infty$.

Partial points:

If neither the correct answer for $T \to 0$ nor that for $T \to +\infty$ is obtained: 2 points for showing that $\ln K = -\dfrac{\Delta H^\circ}{RT} + \dfrac{\Delta S^\circ}{R}$.

If the correct answer for $T \to +\infty$ is not obtained: 2 points for showing that $W = 2$.

The ΔH of the following process can be explained by molecular vibrations.

$$2HD \rightleftharpoons H_2 + D_2 \qquad K = \frac{[H_2][D_2]}{[HD]^2} \tag{4}$$

At T = 0 K, the vibrational energy of a diatomic molecule whose vibration frequency is ν [s^{-1}] is expressed as:

$$E = \frac{1}{2}h\nu \tag{5}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{6}$$

Wherein k is the force constant and μ the reduced mass, which is expressed in terms of the mass of the two atoms in the diatomic molecule, m_1 and m_2, according to:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{7}$$

A.2 The vibration of H_2 is at 4161.0 cm^{-1} when reported as a wavenumber. 8pt
Calculate the ΔH of the following equation at T = 0 K in units of J mol^{-1}.

$$2HD \rightarrow H_2 + D_2 \tag{8}$$

Assume that:
- only the vibrational energy contributes to the ΔH.
- the k values for H_2, HD, and D_2 are identical.
- the mass of H to be 1 Da and the mass of D to be 2 Da.

$\mu_{H_2} = 1/2$ Da, $\mu_{HD} = 2/3$ Da, $\mu_{D_2} = 1$ Da.
Using $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$, $\frac{\nu_{HD}}{\nu_{H_2}} = \sqrt{\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{HD}}}$ and $\frac{\nu_{D_2}}{\nu_{H_2}} = \sqrt{\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{D_2}}}$ are obtained.
The frequency of the H_2 vibration is 4161.0 cm^{-1} in units of wavenumbers.
Therefore, the frequencies of the molecular vibration for HD and D_2 are calculated to be 3603.5 cm^{-1} and 2942.3 cm^{-1}, respectively.
The difference of the zero-point energies of eq. 4 is calculated to be
$(4161.0 + 2942.3)/2 - 3603.5 = -51.9$ cm^{-1}.
$E = N_A h\nu = N_A hc\tilde{\nu}$ ($\tilde{\nu}$: frequency in wavenumbers), and therefore $E = \Delta H^\circ = -621$ J mol^{-1}.
8 points in total:
2 points for the correct vibrational frequency of HD
(1 point for the correct μ value of HD,
1 point for the correct formulation $\left(\frac{\nu_{HD}}{\nu_{H_2}} = \sqrt{\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{HD}}}\right)$ to calculate the vibrational frequency of HD),
2 points for the correct vibrational frequency of D_2
(1 point for the correct μ value of D_2,
1 point for the correct formulation $\left(\frac{\nu_{D_2}}{\nu_{H_2}} = \sqrt{\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{D_2}}}\right)$ to calculate the vibrational frequency of D_2),
2 points for the correct conversion from cm^{-1} to J mol^{-1}
(partial points: 1 point for the correct conversion from cm^{-1} to J (N_A is missing)),
2 points for the correct energy difference
(partial points: -1 point when the value is not divided by 2, -1 point when the sign is wrong).

The molar ratio of H_2, HD, and D_2 depends on the temperature in a system in equilibrium. Here, Δ_{D_2} is defined as the change of the molar ratio of D_2.

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R^*_{D_2}} - 1 \tag{9}$$

Here, R_{D_2} refers to $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ in the sample and $R^*_{D_2}$ to $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ at $T \to +\infty$. It should be noted here that the distribution of isotopes becomes random at $T \to +\infty$.

A.3	**Calculate** Δ_{D_2} with natural D abundance when the isotopic exchange is in equilibrium at the temperature where K in eq. 4 is 0.300. Assume that the natural abundance ratios of D and H are 1.5576×10^{-4} and $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$, respectively.	10pt

Let the sum of the concentrations of H_2, HD, and D_2 be C.

Solution 1:
$T \to +\infty\,(K = 1/4):$
$[H_2]_0 = (1 - 1.5576 \times 10^{-4})^2 C = 9.9969 \times 10^{-1} C$
$[D_2]_0 = (1.5576 \times 10^{-4})^2 C = 2.4261 \times 10^{-8} C$

$K = 0.300:$
Let the amount of change in the molar ratio be x.

$$\frac{[H_2][D_2]}{[HD]^2} = \frac{\left(\frac{[H_2]_0}{C} + x\right)\left(\frac{[D_2]_0}{C} + x\right)}{\left(\frac{[HD]_0}{C} - 2x\right)^2} = K$$

Solve the equation for x when $K = 0.300$:

$$(1 - 4K)x^2 + \left(\frac{[H_2]_0}{C} + \frac{[D_2]_0}{C} + 4K\frac{[HD]_0}{C}\right)x + \left(\frac{[H_2]_0[D_2]_0}{C^2} - K\frac{[HD]_0^2}{C^2}\right) = 0,$$

$x = 4.8504 \times 10^{-9}$.
From this value, we obtain $[H_2] = 9.9969 \times 10^{-1} C$ and $[D_2] = 2.9112 \times 10^{-8} C$.

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R^*_{D_2}} - 1 = \frac{\frac{2.9112\times10^{-8}}{9.9969\times10^{-1}}}{\frac{2.4261\times10^{-8}}{9.9969\times10^{-1}}} - 1 = 0.200$$

Solution 2:
By using an appropriate approximation, we can obtain the answer without calculating the concentration of each species.
Let the increase of $[D_2]$ be δ.

$$K = \frac{[H_2][D_2]}{[HD]^2} = \frac{([H_2]_0 + \delta)([D_2]_0 + \delta)}{([HD]_0 - 2\delta)^2} \simeq \frac{[H_2]_0([D_2]_0 + \delta)}{[HD]_0^2} = \frac{[H_2]_0[D_2]}{[HD]_0^2}$$

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R^*_{D_2}} - 1 = \frac{\frac{[D_2]}{[H_2]}}{\frac{[D_2]_0}{[H_2]_0}} - 1 \simeq \frac{[D_2]}{[D_2]_0} - 1 = \frac{\frac{[H_2]_0[D_2]}{[HD]_0^2}}{\frac{[H_2]_0[D_2]_0}{[HD]_0^2}} - 1 \simeq \frac{0.300}{0.250} - 1 = 0.200$$

10 points in total:
1 point for the correct $[H_2]_0$,
1 point for the correct $[D_2]_0$,
2 points for the correct formulation for either $[H_2]$ or $[D_2]$,
2 points for the correct $[H_2]$,
2 points for the correct $[D_2]$,
and 2 points for the correct Δ_{D_2}.
Full marks when the correct Δ_{D_2} is shown using an appropriate approximation (without calculating each concentration).
Partial points: 5 points for showing that $[H_2]_0 \simeq [H_2]$.
No deficiency point when the sum of the concentration, C, is assumed to be 1.

In general, the molar ratio of the doubly substituted isotopologue, which contains two heavy isotope atoms in one molecule, increases with decreasing temperature. Let us consider the molar ratio of CO_2 molecules with molecular weights of 44 and 47, which are described as $CO_2[44]$ and $CO_2[47]$ below. The quantity Δ_{47} is defined as:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \tag{10}$$

R_{47} refers to $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ in the sample and R_{47}^* to $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ at $T \to +\infty$. The natural abundances of carbon and oxygen atoms are shown below; ignore isotopes that are not shown here.

	^{12}C	^{13}C
natural abundance	0.988888	0.011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
natural abundance	0.997621	0.0003790	0.0020000

The temperature dependence of Δ_{47} is determined as follows, where T is given as the absolute temperature in units of K:

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \tag{11}$$

A.4 The R_{47} of fossil plankton obtained from the Antarctic seabed was 4.50865×10^{-5}. **Estimate** the temperature using this R_{47}. This temperature is interpreted as the air temperature during the era in which the plankton lived. Consider only the most common isotopologue of $CO_2[47]$ for the calculation. 9pt

The most common isotopologue of $CO_2[47]$ is $^{13}C^{16}O^{18}O$.
The molar ratio of $^{13}C^{16}O^{18}O$ in the case where all the isotopes are distributed randomly is:
$0.011112 \times 0.002000 \times 0.997621 \times 2$ [O is distinguishable] $= 4.43423 \times 10^{-5}$
The molar ratio of $^{12}C^{16}O_2$ ($CO_2[44]$) in the case where all the isotopes are distributed randomly is:
$0.988888 \times 0.997621^2 = 9.84188 \times 10^{-1}$
$R^*_{47} = \dfrac{4.43423 \times 10^{-5}}{9.84188 \times 10^{-1}} = 4.50547 \times 10^{-5}$
$\Delta_{47} = 7.06 \times 10^{-4}$
$T = 296$ K.
9 points in total:
2 points by indicating that the most common isotopologue of $CO_2[47]$ is $^{13}C^{16}O^{18}O$.
3 points for the correct molar ratio of $^{13}C^{16}O^{18}O$ (1 point when $\times 2$ is missing),
2 points for the correct molar ratio of $^{12}C^{16}O_2$,
2 points for the correct T.
(1 deficiency point when the calculated T is a negative value.)

Lambert–Beer Law?

8 % of the total				
Question	A.1	B.1	B.2	**Total**
Points	10	6	6	**22**
Score				

In this problem, ignore the absorption of the cell and the solvent. The temperatures of all solutions and gases are kept constant at 25 °C.

Part A

An aqueous solution **X** was prepared using HA and NaA. The concentrations $[A^-]$, $[HA]$, and $[H^+]$ in solution **X** are 1.00×10^{-2} mol L^{-1}, 1.00×10^{-3} mol L^{-1}, and 1.00×10^{-4} mol L^{-1}, respectively, which are correlated via the following acid-base equilibrium:

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \qquad K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \tag{1}$$

The optical path length is l in Part A. Ignore the density change upon dilution. Assume that no chemical reactions other than eq 1 occur.

A.1	The absorbance of **X** was A_1 at a wavelength of λ_1. Then, solution **X** was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still A_1 at λ_1. **Determine** the ratio $\varepsilon_{\text{HA}}/\varepsilon_{\text{A}^-}$, where ε_{HA} and ε_{A^-} represent the absorption coefficients of HA and of A^-, respectively, at λ_1.	10pt

$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{(1.00 \times 10^{-2})(1.00 \times 10^{-4})}{1.00 \times 10^{-3}} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Concentration before the dilution:

$[\text{HA}] = 1.00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}

$[\text{A}^-] = 1.00 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}

$[\text{H}^+] = 1.00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}

Concentrations just after the dilution (nominal initial concentrations before the equilibrium):

$[\text{HA}] = 5.00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}

$[\text{A}^-] = 5.00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}

$$[\text{H}^+] = \frac{1.00 \times 10^{-4} + 3.16 \times 10^{-3}}{2} = 1.63 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

(pH = 2.500 $\rightarrow [\text{H}^+] = 3.16 \times 10^{-3}$ mol L^{-1})

Equilibrium after the dilution:

$$\frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{(5.00 \times 10^{-3} - x)(1.63 \times 10^{-3} - x)}{5.00 \times 10^{-4} + x} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Solve the equation for x: $x = 1.19 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}

$\rightarrow [\text{A}^-] = 3.81 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}, $[\text{HA}] = 1.69 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}.

Therefore,

$1.00 \times 10^{-2}\varepsilon_{\text{A}^-} + 1.00 \times 10^{-3}\varepsilon_{\text{HA}} = 3.81 \times 10^{-3}\varepsilon_{\text{A}^-} + 1.69 \times 10^{-3}\varepsilon_{\text{HA}}$

By solving this equation: $\underline{\varepsilon_{\text{HA}}/\varepsilon_{\text{A}^-} = 9.0}$

10 points in total:

2 points for the correct K value,

2 points for the formulation to give the correct $[\text{A}^-]$ and $[\text{HA}]$ values after dilution,

2 points for the correct $[\text{A}^-]$ and $[\text{HA}]$ values after dilution (1 point for each),

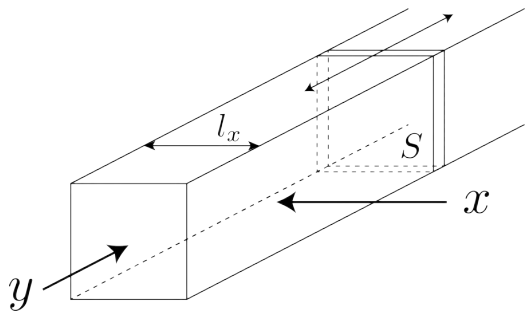
2 points for the formulation to give the correct relationship between ε_{A^-} and ε_{HA} using $[\text{A}^-]$ and $[\text{HA}]$, and 2 points for the correct relationship between ε_{A^-} and ε_{HA}.

Part B

Let us consider the following equilibrium in the gas phase.

$$\mathrm{D} \rightleftharpoons 2\mathrm{M} \tag{2}$$

Pure gas D is filled into a cuboid container that has a transparent movable wall with a cross-section of S (see the figure below) at a pressure P, and equilibrium is established while the total pressure is kept at P. The absorbance of the gas is $A = \varepsilon(n/V)l$, where ε, n, V, and l are the absorption coefficient, amount of the gas in moles, volume of the gas, and optical path length, respectively. Assume that all components of the gas mixture behave as ideal gases.



Use the following definitions if necessary.

	Initial state		After equilibrium	
	D	M	D	M
Partial pressure	P	0	p_{D}	p_{M}
Amount in moles	n_0	0	n_{D}	n_{M}
Volume	V_0		V	

B.1	The absorbance of the gas at λ_{B1} measured from direction x ($l = l_x$) was A_{B1} both at the initial state and after the equilibrium. **Determine** the ratio $\varepsilon_{\text{D}}/\varepsilon_{\text{M}}$ at λ_{B1}, where ε_{D} and ε_{M} represent the absorption coefficients of D and of M, respectively.	6pt

Solution 1:
The absorbance at the initial state is:
$A_{\text{B1}} = \frac{\varepsilon_{\text{D}} n_0}{V_0} l_x$
The absorbance after equilibrium is:
$A_{\text{B1}} = \frac{\varepsilon_{\text{D}} n_{\text{D}} + \varepsilon_{\text{M}} n_{\text{M}}}{V} l_x$

From the ideal gas law, the following relationship is obtained:
$\frac{n_0}{V_0} = \frac{P}{RT} = \frac{n_{\text{D}} + n_{\text{M}}}{V}$ (*1)

From these equations, the following relationship is obtained:
$A_{\text{B1}} = \frac{\varepsilon_{\text{D}} n_0}{V_0} l_x = \frac{\varepsilon_{\text{D}}(n_{\text{D}} + n_{\text{M}})}{V} l_x = \frac{\varepsilon_{\text{D}} n_{\text{D}} + \varepsilon_{\text{M}} n_{\text{M}}}{V} l_x$
$\rightarrow \varepsilon_{\text{D}} n_{\text{M}} = \varepsilon_{\text{M}} n_{\text{M}}$
$\rightarrow 0 = (\varepsilon_{\text{M}} - \varepsilon_{\text{D}}) n_{\text{M}}$
As $n_{\text{M}} > 0$ after the equilibrium, $\underline{\varepsilon_{\text{D}} = \varepsilon_{\text{M}}}$ holds at λ_{B1}.

Solution 2:
Using the ideal gas law, the absorbance at the initial state is expressed as:
$A_{\text{B1}} = \frac{\varepsilon_{\text{D}} n_0}{V_0} l_x = \varepsilon_{\text{D}} \frac{P}{RT} l_x$ (*2)
The absorbance after equilibrium is:
$A_{\text{B1}} = \frac{\varepsilon_{\text{D}} n_{\text{D}} + \varepsilon_{\text{M}} n_{\text{M}}}{V} l_x = \frac{\varepsilon_{\text{D}} p_{\text{D}} + \varepsilon_{\text{M}} p_{\text{M}}}{RT} l_x$ (*3)

From these equations, the following relationship is obtained:
$A_{\text{B1}} = \varepsilon_{\text{D}} \frac{P}{RT} l_x = \frac{\varepsilon_{\text{D}} p_{\text{D}} + \varepsilon_{\text{M}} p_{\text{M}}}{RT} l_x$

Using the fact that $p_{\text{D}} = P - p_{\text{M}}$,
$\varepsilon_{\text{D}} P = \varepsilon_{\text{D}}(P - p_{\text{M}}) + \varepsilon_{\text{M}} p_{\text{M}} = \varepsilon_{\text{D}} P + (\varepsilon_{\text{M}} - \varepsilon_{\text{D}}) p_{\text{M}}$
$\rightarrow 0 = (\varepsilon_{\text{M}} - \varepsilon_{\text{D}}) p_{\text{M}}$
As $p_{\text{M}} > 0$ after the equilibrium, $\underline{\varepsilon_{\text{D}}/\varepsilon_{\text{M}} = 1}$ holds at λ_{B1}.

6 points in total:
3 points for showing conversion using ideal gas law (either eq. *1, *2, or *3).
Full marks when the correct relationship between ε_{D} and ε_{M} is shown even without any derivation written.

B.2	The absorbance of the gas at λ_{B2} measured from direction y was A_{B2} both at the initial state ($l = l_{y0}$) and after the equilibrium ($l = l_y$). **Determine** the ratio $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ at λ_{B2}.	6pt

Solution 1:
The absorbance at the initial state is:
$A_{B2} = \frac{\varepsilon_D n_0}{V_0} l_{y0}$
The absorbance after equilibrium is:
$A_{B2} = \frac{\varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M}{V} l_y$

Using the fact that:
$l_y = l_{y0} \frac{V}{V_0}$
The absorbance after equilibrium is expressed as follows:
$A_{B2} = \frac{\varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M}{V} l_y = \frac{\varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M}{V_0} l_{y0}$
From these equations, the following relationship is obtained:
$A_{B2} = \frac{\varepsilon_D n_0}{V_0} l_{y0} = \frac{\varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M}{V_0} l_{y0}$
Using the fact that:
$n_M = 2(n_0 - n_D)$ (*4)
The following relationship is obtained:
$\varepsilon_D n_0 = \varepsilon_D n_D + 2\varepsilon_M (n_0 - n_D) = 2\varepsilon_M n_0 + (\varepsilon_D - 2\varepsilon_M) n_D$
$\rightarrow (\varepsilon_D - 2\varepsilon_M) n_0 = (\varepsilon_D - 2\varepsilon_M) n_D$
As $n_0 > n_D$ after the equilibrium, $\underline{\varepsilon_D = 2\varepsilon_M}$ holds at λ_{B2}.

Solution 2:
Using the fact that $V_0 = l_{y0} S$, the absorbance at the initial state is expressed as:
$A_{B2} = \frac{\varepsilon_D n_0}{V_0} l_{y0} = \varepsilon_D \frac{n_0}{S}$
Using the fact that $V = l_y S$, the absorbance after equilibrium is expressed as:
$A_{B2} = \frac{\varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M}{V} l_y = \frac{\varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M}{S}$
From these equations, the following relationship is obtained:
$A_{B2} = \varepsilon_D \frac{n_0}{S} = \frac{\varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M}{S}$
Using the fact that:
$n_M = 2(n_0 - n_D)$ (*4)
The following relationship is obtained:
$\varepsilon_D n_0 = \varepsilon_D n_D + 2\varepsilon_M (n_0 - n_D) = 2\varepsilon_M n_0 + (\varepsilon_D - 2\varepsilon_M) n_D$
$\rightarrow (\varepsilon_D - 2\varepsilon_M) n_0 = (\varepsilon_D - 2\varepsilon_M) n_D$
As $n_0 > n_D$ after the equilibrium, $\underline{\varepsilon_D/\varepsilon_M = 2}$ holds at λ_{B2}.

6 points in total:
3 points for showing the relationship that n_M is twice of $n_0 - n_D$ as in eq.*4.
Full marks when the correct relationship between ε_D and ε_M is shown even without any derivation written.

The Redox Chemistry of Zinc

11 % of the total							
Question	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Total**
Points	6	5	4	3	5	9	**32**
Score							

Zinc has long been used as alloys for brass and steel materials. The zinc contained in industrial wastewater is separated by precipitation to detoxify the water, and the obtained precipitate is reduced to recover and reuse it as metallic zinc.

Part A

The dissolution equilibrium of zinc hydroxide $Zn(OH)_2(s)$ at 25 °C and the relevant equilibrium constants are given in eq. 1–4.

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \qquad K_{sp} = 1.74 \times 10^{-17} \tag{1}$$

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn(OH)_2(aq) \qquad K_1 = 2.62 \times 10^{-6} \tag{2}$$

$$Zn(OH)_2(s) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}(aq) \qquad K_2 = 6.47 \times 10^{-2} \tag{3}$$

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_w = 1.00 \times 10^{-14} \tag{4}$$

The solubility, S, of zinc (concentration of zinc in a saturated aqueous solution) is given in eq. 5.

$$S = [\mathrm{Zn^{2+}(aq)}] + [\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}] + [\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}] \tag{5}$$

A.1	When the equilibria in eq. 1–4 are established, **calculate** the pH range in which $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ is the greatest among $[\mathrm{Zn^{2+}(aq)}]$, $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ and $[\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}]$.	6pt

Solution 1:
From $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}] > [\mathrm{Zn^{2+}}]$:
$\frac{K_{\mathrm{sp}}}{[\mathrm{OH^-}]^2} < K_1$ (1')
Solve this for $[\mathrm{OH^-}]$:
$\mathrm{pH} > 8.4$
$[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}] > [\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}}]$:
$K_1 > K_2[\mathrm{OH^-}]^2$ (2')
Solve this for $[\mathrm{OH^-}]$:
$\mathrm{pH} < 11.8$
Thus,
$\underline{8.4 < \mathrm{pH} < 11.8}$

Solution 2:
From (1):
$\log[\mathrm{Zn^{2+}}][\mathrm{OH^-}]^2 = \log\ K_{\mathrm{sp}}$
$\log[\mathrm{Zn^{2+}}] = \log K_{\mathrm{sp}} - 2\log[\mathrm{OH^-}]$
From (2'):
$\log[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}] = \log K_1$
$[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}] > [\mathrm{Zn^{2+}}]$:
$\log K_{\mathrm{sp}} - 2\log[\mathrm{OH^-}] < \log K_1$ (1')
$\log K_{\mathrm{sp}} - 2(\mathrm{pH} - 14) < \log K_1$
From (3'):
$\log([\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}}]/[\mathrm{OH^-}]^2) = \log\ K_2$
$\log[\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}}] = 2\log[\mathrm{OH^-}] + \log\ K_2$
$[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}] > [\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}}]$:
$\log K_1 > 2\log[\mathrm{OH^-}] + \log K_2$ (2')
$\log K_1 > 2(\mathrm{pH} - 14) + \log K_2$
Thus,
$\underline{8.4 < \mathrm{pH} < 11.8}$

6 points in total:
3 points for $8.4 < \mathrm{pH}$
3 points for $\mathrm{pH} < 11.8$.
Partial point:
If correct answers are not obtained;
(1') and (2'): 2 points each.

A.2	A saturated aqueous solution of $Zn(OH)_2(s)$ with pH = 7.00 was prepared and filtered. NaOH was added to this filtrate to increase its pH to 12.00. **Calculate** the molar percentage of zinc that precipitates when increasing the pH from 7.00 to 12.00. Ignore the volume and temperature changes.	5pt

For pH=12.00:
$\log[Zn(OH)_4^{2-}] = -29.19 + 2\,\text{pH} = -5.19$
$\log[Zn(OH)_2(aq)] = -5.58$
$\log[Zn^{2+}] = 11.24 - 2\,\text{pH} = -12.76$
Thus, $S = 9.0865 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} (1')
For pH=7.00:
$\log[Zn(OH)_4^{2-}] = -29.19 + 2\,\text{pH} = -15.19$
$\log[Zn(OH)_2(aq)] = -5.58$
$\log[Zn^{2+}] = 11.24 - 2\,\text{pH} = -2.76$
Thus,
$S = 1.7404 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} (2')
The percentage of zinc precipitated is:

$$\frac{1.7404 \times 10^{-3} - 9.0865 \times 10^{-6}}{1.7404 \times 10^{-3}} = 0.9948 = 99.5\%$$

5 points in total:
2 points for the correct value of (1').
2 points for the correct value of (2').
1 point for the final correct answer. The calculation for the negligible component is not required.

Part B

Next, the recovered zinc hydroxide is heated to obtain zinc oxide according to the reaction below:

$$Zn(OH)_2(s) \rightarrow ZnO(s) + H_2O(l) \tag{6}$$

The zinc oxide is then reduced to metallic zinc by reaction with hydrogen:

$$ZnO(s) + H_2(g) \rightarrow Zn(s) + H_2O(g) \tag{7}$$

B.1	In order for reaction (7) to proceed at a hydrogen pressure kept at 1 bar, it is necessary to reduce the partial pressure of the generated water vapor. **Calculate** the upper limit for the partial pressure of water vapor to allow reaction (7) to proceed at 300 °C. Here, the Gibbs formation energies of zinc oxide and water vapor at 300 °C and 1 bar for all gaseous species are $\Delta G_{ZnO}(300°C) = -2.90 \times 10^2$ kJ mol^{-1} and $\Delta G_{H_2O}(300°C) = -2.20 \times 10^2$ kJ mol^{-1}, respectively.	4pt

$Zn + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnO$, $\Delta G_{ZnO}(300^\circ C) = -2.90 \times 10^2$ kJ mol^{-1}
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$, $\Delta G_{H_2O}(300^\circ C) = -2.20 \times 10^2$ kJ mol^{-1}
Thus,
$ZnO + H_2 \rightarrow Zn + H_2O$, $\Delta G = \Delta G_{H_2O}(300^\circ C) - \Delta G_{ZnO}(300^\circ C)$ (1')
$= 7.0 \times 10^1$ kJ mol^{-1}
$\ln K = \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = -\frac{\Delta G}{RT}$ (2')
From $T = 573.15$ K,
$p_{H_2O} = 4.14 \times 10^{-7}$ bar $= 4.1 \times 10^{-7}$ bar

4 points in total:
1 point for the correct formulation of (1').
2 point for the correct formulation of (2').
1 point for the correct final answer.

Metallic zinc is used as a negative electrode (anode) material for metal-air batteries. The electrode consists of Zn and ZnO. It uses the following redox reaction to generate electricity with the electromotive force (e.m.f.) at 25 °C and pressure of 1 bar, E°.

$$Zn(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow ZnO(s) \qquad E^\circ = 1.65\,V \tag{8}$$

B.2 A zinc–air battery was discharged at 20 mA for 24 hours. **Calculate** the change in mass of the negative electrode (anode) of the battery. 3pt

The reaction Zn → ZnO occurs at the negative electrode and consumes 2 mol electrons per mol Zn oxidized.
Thus, the weight change is:
$W = \frac{0.02 \times 24 \times 60 \times 60 \times 16}{2F}$ (1')
$= 0.14$ g

3 points in total;
2 points for the correct formulation (1').
1 point for the correct final answer.

Mt. Fuji

B.3 Consider the change of e.m.f. of a zinc–air battery depending on the environment. **Calculate** the e.m.f. at the summit of Mt. Fuji, where the temperature and altitude are $-38\,^{\circ}$C (February) and 3776 m, respectively. The atmospheric pressure is represented by 5pt

$$P\,[\text{bar}] = 1.013 \times \left(1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15}\right)^{5.257} \tag{9}$$

at altitude $h\,[\text{m}]$ and temperature $T\,[^{\circ}\text{C}]$. The molar ratio of oxygen in the atmosphere is 21%. The Gibbs energy change of reaction (8) is $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^{\circ}\text{C}) = -3.26 \times 10^{2}$ kJ mol^{-1} at $-38\,^{\circ}$C and 1 bar.

Solution 1:
From (9), the air pressure at 3776 m and $T = -38\,^{\circ}$C is
$P = 0.6011$ bar (1')
From the oxygen content of 21% , the partial pressure of oxygen is:
$P_{O_2} = 0.126$ bar
From the Nernst equation ($T = -38\,^{\circ}$C) :
$E(-38\,^{\circ}\text{C}) - E^{\circ}(-38\,^{\circ}\text{C}) = -\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{\sqrt{P_{O_2}}} = -0.01048\,\text{V} = -0.01\,\text{V}$ (2')
$E^{\circ}(-38\,^{\circ}\text{C}) = -\frac{\Delta G^{\circ}(-38\,^{\circ}\text{C})}{2F} = \frac{326000}{2F} = 1.6894\,\text{V} = 1.69\,\text{V}$ (3')
From (2') and (3'):
$\underline{E(-38\,^{\circ}\text{C}) = 1.68\,\text{V}}$

Solution 2:
From (9), the air pressure at 3776 m and $T = -38\,^{\circ}$C is
$P = 0.6011$ bar (1')
From the oxygen content of 21% , the partial pressure of oxygen is:
$P_{O_2} = 0.126$ bar
$\Delta G(-38\,^{\circ}\text{C}) = \Delta G^{\circ}(-38\,^{\circ}\text{C}) - \frac{1}{2}RT\ln P_{O_2}$ (2')
$= -3.24 \times 10^2$ kJ mol^{-1}
$E(-38\,^{\circ}\text{C}) = -\frac{\Delta G(-38\,^{\circ}\text{C})}{2F}$ (3')
$\underline{= 1.68\,\text{V}}$

($^{\circ}$ is used for 1 bar)

5 points in total:
1 point for the correct value of (1').
2 points for the correct formulation of (2').
1 point for the correct formulation of (3')
1 point for the correct final answer.

B.4 **Calculate** the Gibbs energy change for reaction (6) at $25\,^{\circ}$C. Note that the standard reduction potentials, $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ and $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ at $25\,^{\circ}$C and 1 bar are given as (10) and (11), respectively. 9pt

$$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} \qquad E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.77\,\text{V} \qquad (10)$$

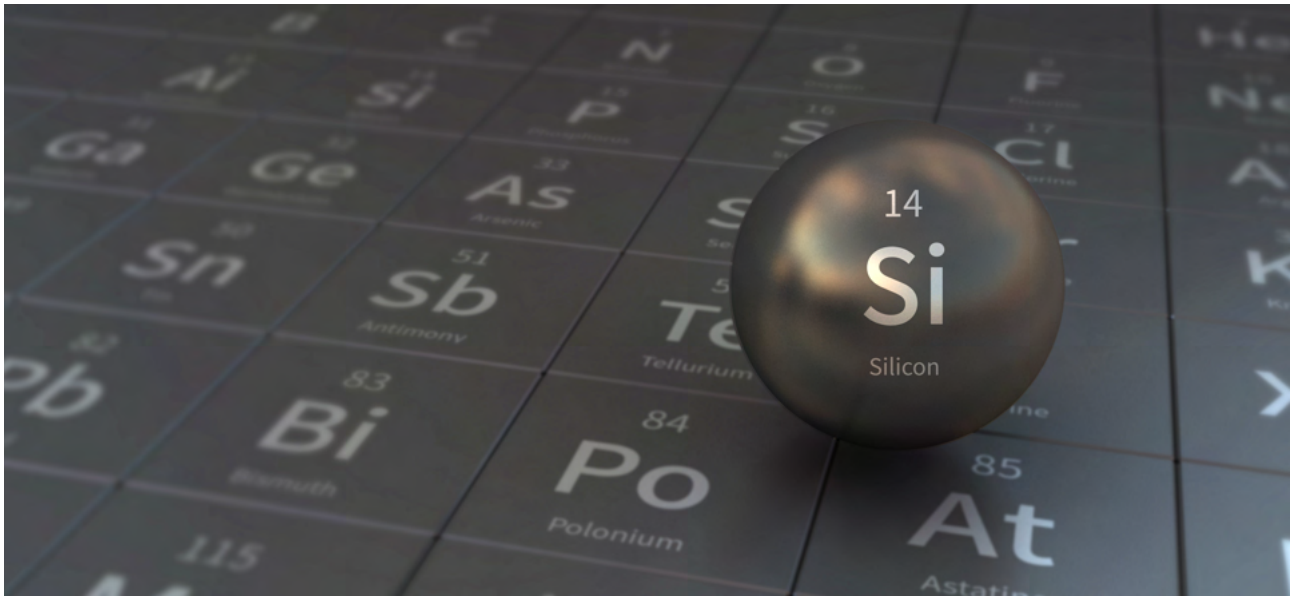
$$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \qquad E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23\,\text{V} \qquad (11)$$

From (10):
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn, E^\circ = -0.77\,V$
$\Delta G^\circ = -2F \times -0.77$ (1')
$= 148.59\,kJ\,mol^{-1}$
From (8):
$Zn + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnO, E^\circ = 1.65\,V$
$\Delta G^\circ = -2F \times 1.65$ (2')
$= -318.40\,kJ\,mol^{-1}$
From (11):
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O, E^\circ = 1.23\,V$
$\Delta G^\circ = -4F \times 1.23$ (3')
$= -474.71\,kJ\,mol^{-1}$
From (1):
$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2(s), K_{sp} = 1.74 \times 10^{-17}$
$\Delta G^\circ = -RT\,\ln K_{sp}^{-1}$ (4')
$= -95.662\,kJ\,mol^{-1}$
From (4):
$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O, K_w = 1 \times 10^{-14}$
$\Delta G^\circ = -RT\,\ln K_w^{-1}$ (5')
$= -79.912\,kJ\,mol^{-1}$
From $\frac{(1')\times 2+(2')\times 2-(3')-(4')\times 2+(5')\times 4}{2}$
$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O, \Delta G^\circ = 3.0 \sim 3.4 \times 10^3\,J\,mol^{-1}$
(distributed depending on the handling of figures)

9 points in total:
1 points for correct formulation (1').
1 points for correct formulation (2').
1 points for correct formulation (3').
2 points for correct formulation (4').
2 points for correct formulation (5').
2 point for the correct final answer.

Mysterious Silicon

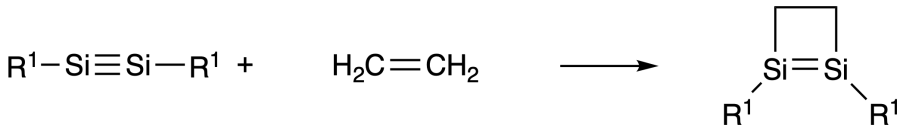
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Total**
Points	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Score								



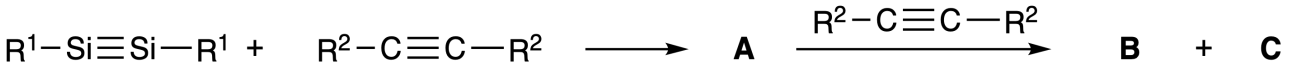
Although silicon is also a group 14 element like carbon, their properties differ significantly.

Part A

Unlike the carbon–carbon triple bond, the silicon–silicon triple bond in a compound formulated as $R^1{-}Si \equiv Si{-}R^1$ (R: organic substituent) is extremely reactive. For example, it reacts with ethylene to form a cyclic product that contains a four-membered ring.

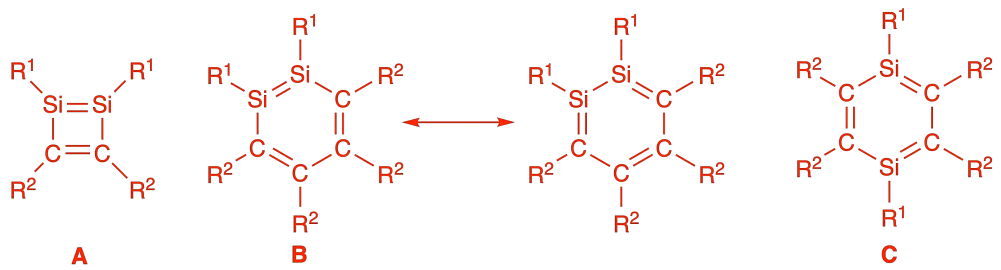


When $R^1{-}Si \equiv Si{-}R^1$ is treated with an alkyne ($R^2{-}C \equiv C{-}R^2$), the four-membered-ring compound **A** is formed as an initial intermediate. Further reaction of another molecule of $R^2{-}C \equiv C{-}R^2$ with **A** affords isomers **B** and **C**, both of which have benzene-like cyclic conjugated structures, so-called 'disilabenzenes' that contain a six-membered ring and can be formulated as $(R^1{-}Si)_2(R^2{-}C)_4$.



The ^{13}C NMR analysis of the corresponding six-membered ring skeletons Si_2C_4 shows two signals for **B** and one signal for **C**.

A.1 **Draw** the structural formulae of **A**, **B**, and **C** using R^1, R^2, Si, and C, with one of the possible resonance structures. 9pt



Any resonance structure is acceptable.

9 points in total: 3 points for each correct answer.**A**: 3 points (2 points when the Si=Si–C=C four-membered ring skeleton is drawn correctly.)**B**: 3 points: (2 points when the Si–Si–C–C–C–C six-membered ring skeleton is drawn correctly. 1 point when 1,4- or 1,3-disilabenzene is depicted. 0 points when only the 1,4- or 1,3-disilabenzene is shown and R^1 and R^2 are drawn incorrectly.)**C**: 3 points: (2 points when the Si–C–C–Si–C–C six-membered ring skeleton is drawn correctly. 1 point when 1,2- or 1,3-disilabenzene is depicted. 0 points when only the 1,2- or 1,3-disilabenzene is shown and R^1 and R^2 are drawn incorrectly.)

A.2 **Calculate** the aromatic stabilization energy (ASE) for benzene and **C** (in the case of $R^1 = R^2 = H$) as positive values, considering the enthalpy change in some hydrogenation reactions of unsaturated systems shown below (Fig. 1). 7pt

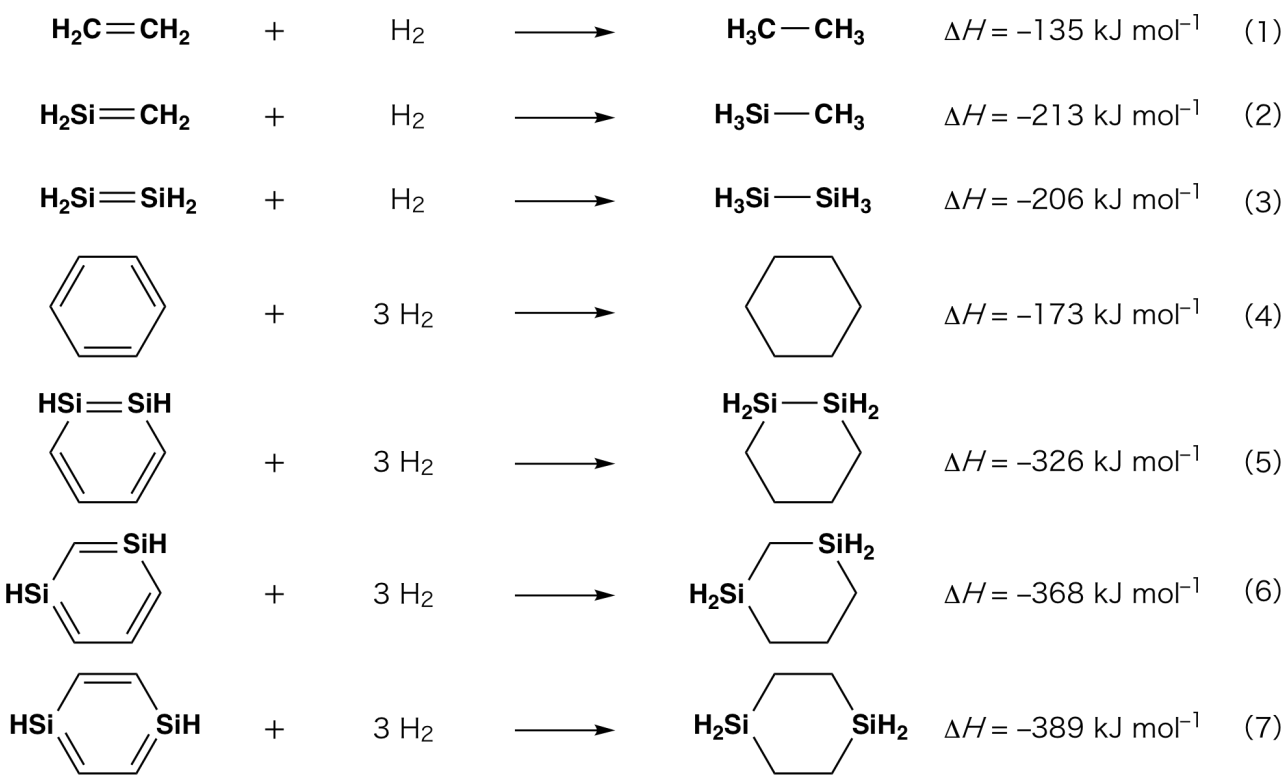


Fig. 1

The aromatic stabilization energy (ASE) can be calculated as the difference of the sum of the heat of hydrogenation of each double bond and the heat of hydrogenation of the aromatic compound.
ASE for benzene: $135 \times 3 - 173 = 232$ kJ mol^{-1}
ASE for 1,4-disilabenzene (C=C + 2 Si=C): $(135 + 213 \times 2) - 389 = 172$ kJ mol^{-1}

7 points in total: 3 points for ASE for benzene and 4 points for compound **C**.
3 points for the correct ASE value for benzene (2 points when the values have the correct magnitude but are negative.).
4 points for the correct ASE value for compound **C**, 1,4-disilabenzene. (3 points when the values have the correct magnitude but are negative.) (4 points for the ASE value for 1,2-disilabenzene $(206 + 135 \times 2) - 326 = 150$ kJ mol^{-1} or $(213 \times 2 + 135) - 326 = 235$ kJ mol^{-1} when the 1,2-disilabenzene is written as a structure of **C**. 4 points for the ASE value for 1,3-disilabenzene$(135 + 213 \times 2) - 368 = 193$ kJ mol^{-1} when the 1,3-disilabenzene is written as a structure of **C**.)

When a xylene solution of **C** is heated, it undergoes isomerization to give an equilibrium mixture of compounds **D** and **E**. The molar ratio is **D** : **E** = 1 : 40.0 at 50.0 ˚C and **D** : **E** = 1 : 20.0 at 120.0 ˚C.

A.3	**Calculate** ΔH for the transformation of **D** to **E**. Assume that ΔH does not depend on temperature.	6pt

T = 50 ˚C = 323.15 K $\left(\frac{1}{RT} = 0.3722\right)$: $K_{\text{DE}} = 40$

T = 120 ˚C = 393.15 K $\left(\frac{1}{RT} = 0.3095\right)$: $K_{\text{DE}} = 20$

According to ln $K_{\text{DE}} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$

$$\Delta H = -\frac{\ln(K_{\text{DE50}}) - \ln(K_{\text{DE120}})}{\frac{1}{RT_{50}} - \frac{1}{RT_{120}}} = -\frac{\ln 40 - \ln 20}{0.3722 - 0.3059} = -10.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

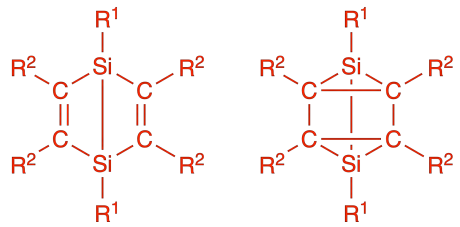
6 points: (+4 points for the correct equation. -2 points for the positive value.)

The isomerization from **C** to **D** and to **E** proceeds via transformations of π-bonds into σ-bonds without breaking any σ-bonds. A ^{13}C NMR analysis revealed one signal for the Si_2C_4 skeleton of **D** and two signals for that of **E**. The skeleton of **D** does not contain any three-membered rings, while **E** has two three-membered rings that share an edge.

A.4	**Draw** the structural formulae of **D** and **E** using R^1, R^2, Si, and C.	10pt

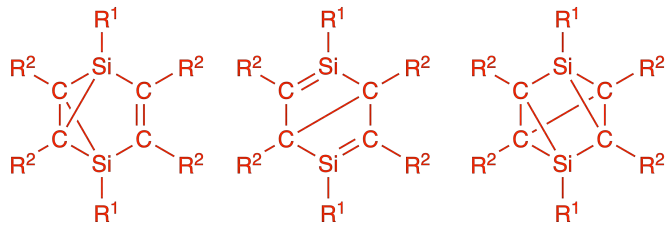
Based on the signals observed in the ^{13}C NMR spectra, the following structures could be suggested for **D** and **E**:

1 ^{13}C signal



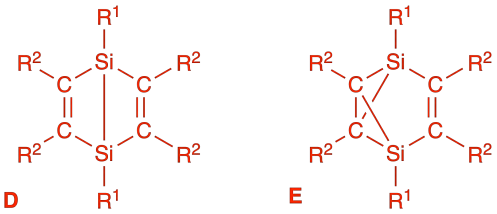
potential structures for **D**

2 ^{13}C signals



potential structures for **E**

In addition, considering that **D** has no three-membered ring in its skeleton while **E** has two three-membered rings that share an edge, the structures of **D** and **E** can be determined to be those shown below:



D **E**

10 points in total: 5 points for each correct structure.
(4 points for incorrect substituents R^1 or R^2. 3 points for other candidates based on the information from the ^{13}C NMR spectra; 2 points for Si-regioisomers that would satisfy the ^{13}C NMR spectral information; 1 point for Si-regioisomers that would not satisfy the ^{13}C NMR spectral information.)
For **D**: 2 points for other Dewer-benzene structure (because "not contain any three-membered rings"). For **E**: 2 points for other benzvalene structure (because "two three-membered rings that share an edge.").

Part B

Silicon is able to form highly coordinated compounds (> four substituents) with electronegative elements such as fluorine. As metal fluorides are often used as fluorination reagents, highly coordinated silicon fluorides also act as fluorination reagents.

The fluorination reaction of CCl_4 using Na_2SiF_6 was carried out as follows.

- **Standardization of Na_2SiF_6 solution** :

· Preparation

Aqueous solution **F**: 0.855 g of Na_2SiF_6 (188.053 g mol^{-1}) dissolved in water (total volume: 200 mL).

Aqueous solution **G**: 6.86 g of $Ce_2(SO_4)_3$ (568.424 g mol^{-1}) dissolved in water (total volume: 200 mL).

· Procedure

Precipitation titration of a solution **F** (50.0 mL) by dropwise adding solution **G** in the presence of xylenol orange, which coordinates to Ce^{3+}, as an indicator. After adding 18.8 mL of solution **G**, the color of the solution changes from yellow to magenta. The generated precipitate is a binary compound that contains Ce^{3+}, and the only resulting silicon compound is $Si(OH)_4$.

B.1 **Write** the balanced equation for the reaction of Na_2SiF_6 with $Ce_2(SO_4)_3$. 5pt

Na_2SiF_6 = 188.053 g mol^{-1}. The concentration of Na_2SiF_6 in solution **F** is

$$\frac{0.855\ \text{g}}{200\ \text{mL}} = \frac{4.548 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{0.2\ \text{L}} = 2.274 \times 10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}\ (\mathbf{F})$$

$Ce_2(SO_4)_3$ = 568.424 g mol^{-1}. The concentration of $Ce_2(SO_4)_3$ in solution **G** is

$$\frac{6.860\ \text{g}}{200\ \text{mL}} = \frac{1.207 \times 10^{-2}\ \text{mol}}{0.2\ \text{L}} = 6.034 \times 10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}\ (\mathbf{G})$$

The concentration of Ce^{3+} ions in **G** is $6.034 \times 10^{-2} \times 2 = 1.207 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}.

In 50.0 mL of solution **F**: $2.274 \times 10^{-2} \times \frac{50.0}{1000} = 1.137 \times 10^{-3}$ mol of Na_2SiF_6 was included.

In 18.8 mL of solution **G**: $6.034 \times 10^{-2} \times \frac{18.8}{1000} = 1.134 \times 10^{-3}$ mol of $Ce_2(SO_4)_3$ was included. Accordingly, Na_2SiF_6 should react with $Ce_2(SO_4)_3$ in a 1:1 ratio.

Ans. $Na_2SiF_6 + Ce_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O \longrightarrow 2\,CeF_3 + Si(OH)_4 + Na_2SO_4 + 2\,H_2SO_4$

5 points: (+1 points when "$Na_2SiF_6 + Ce_2(SO_4)_3$" is written on the left side, and +2 points when "CeF_3" is written on the right side of the equation; +1 points when "$Si(OH)_4$" is written on the right side of the equation.) Full mark for showing ionic compounds, which soluble in water as ions/ion pairs such as $NaHSO_4$, Na^+, H^+, and etc. (The calculation procedure is not necessary.)

- **Reaction of CCl_4 with Na_2SiF_6:**

(Substance losses by *e.g.* evaporation are negligible during the following operations.)

Na_2SiF_6(x [g]) was added to CCl_4 (500.0 g) and heated to 300 °C in a sealed pressure-resistant reaction vessel. The unreacted Na_2SiF_6 and generated NaCl were removed by filtration. The filtrate was diluted to a total volume of 1.00 L with CCl_4 (solution **H**). The ^{29}Si and ^{19}F NMR spectra of solution **H** showed SiF_4 as the only silicon compound. In the ^{19}F NMR spectrum, in addition to SiF_4, signals corresponding to $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl, and CF_4 were observed (*cf.* Table 1). The integration ratios in the ^{19}F NMR spectrum are proportional to the number of fluorine nuclei.

Table 1

^{19}F NMR data	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Integration ratio	45.0	65.0	18.0	2.0

SiF_4 is hydrolyzed to form H_2SiF_6 according to the following eq. 8:

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2SiF_6 \tag{8}$$

Solution **H** (10 mL) was added to an excess amount of water, which resulted in the complete hydrolysis of SiF_4. After separation, the H_2SiF_6 generated from the hydrolysis in the aqueous solution was neutralized and completely converted to Na_2SiF_6 (aqueous solution **J**).

The precipitate of unreacted Na_2SiF_6 and NaCl, which was removed by filtration in the initial step (underlined), was completely dissolved in water to give an aqueous solution (solution **K**; 10.0 L).

Then, additional precipitation titrations using solution **G** were carried out, and the endpoints of the titrations with **G** were as follows:

·For solution **J** (entire amount): 61.6 mL.

·For 100 mL of solution **K**: 44.4 mL.

It should be noted here that the coexistence of NaCl or SiO_2 has no effect on the precipitation titration.

B.2	**Calculate** the mass of the NaCl produced in the reaction vessel (information underlined), and **calculate** the mass (x [g]) of the Na_2SiF_6 used as a starting material.	15pt

$\underline{3}\,SiF_4 + 2\,H_2O \longrightarrow SiO_2 + \underline{2}\,H_2SiF_6$
The ratio of the consumed SiF_4 and the generated H_2SiF_6 should be 3:2.
As Na_2SiF_6 reacts with $Ce_2(SO_4)_3$ in a 1:1 ratio, the amount of SiF_6^{2-} in the aqueous solution **J** is $(6.034 \times 10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}) \times (61.6 \times 10^{-3}\ \text{L}) = 3.717 \times 10^{-3}$ mol. Considering the equation shown above, 10 mL of the diluted solution **H** contains $3.717 \times 10^{-3}\ \text{mol} \times \frac{3}{2} = 5.576 \times 10^{-3}$ mol of SiF_4. Thus, 1.00 L of diluted solution **H** contains $5.576 \times 10^{-3}\ \text{mol} \times \frac{1000}{10} = 5.576 \times 10^{-1}$ mol of SiF_4.
The amount of fluorine atoms that replace the chlorine atoms of CCl_4 should be twice the amount of SiF_4 formed during the reaction. Thus, $2 \times 0.5576 = 1.115$ mol of F^- should replace Cl^- to result in the formation of NaCl. $1.115\ \text{mol} \times 58.44\ \text{g mol}^{-1} = 65.17$ g of NaCl was formed.
Ans.: 65.2 g (NaCl)
As Na_2SiF_6 reacts with $Ce_2(SO_4)_3$ in a 1:1 ratio, the amount of SiF_6^{2-} in 100 mL of aqueous solution K is $44.4 \times 10^{-3}\ \text{L} \times (6.034 \times 10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}) = 2.679 \times 10^{-3}$ mol. Accordingly, the residual amount of Na_2SiF_6 in 10.0 L of aqueous solution **K** is $2.679 \times 10^{-3}\ \text{mol} \times \frac{10.0\ \text{L}}{100\ \text{mL}} = 0.2679$ mol. In total, the amount of Na_2SiF_6 used as a starting material is $(0.2679\ \text{mol} + 0.5576\ \text{mol}) \times 188.0\ \text{g mol}^{-1} = 155.2$ g
Ans.: 155 g (Na_2SiF_6)

15 points in total:
·10 points for the correct amount of NaCl:
+3 points for the amount of SiF_6^{2-} in solution **J** (3.717×10^{-3}mol)
+2 point for the amount of SiF_4 in 10 mL of the diluted solution **H** (5.576×10^{-3} mol)
+2 point for the amount of SiF_4 in 1.00 L of the solution **H** (5.576×10^{-1} mol)
+2 points for the amount of NaCl in mol (1.115mol)
+1 point when the amount of NaCl is shown in gram.
·5 points for the correct amount of Na_2SiF_6:
+2 points for the amount of SiF_6^{2-} in solution **K** (2.68×10^{-3}mol)
+1 point for the amount of SiF_6^{2-} before dilution to prepare solution **K** (2.68×10^{-1}mol)
+1 point for the addition of the amount of SiF_4 in solution H (8.26×10^{-1}mol)
+1 for answering the initial amount of Na_2SiF_6 in [g].

B.3	77.8% of the CCl_4 used as a starting material was unreacted. **Calculate** the mass of CF_3Cl generated.	8pt

500.0 g = 3.250 mol of CCl_4 was initially used as a starting material. Thus, the amount of the products that contain at least one F atom is 3.250 mol $\times$ 0.222 $=$ 0.721 mol.
The ratio of integrals in the ^{19}F NMR spectrum is $CFCl_3 : CF_2Cl_2 : CF_3Cl : CF_4$ = 45.0 : 65.0 : 18.0 : 2.0. Thus, the mole ratio of these compounds should be $CFCl_3 : CF_2Cl_2 : CF_3Cl : CF_4$ = 45.0 : 32.5 : 6.0 : 0.5 = 90 : 65 : 12 : 1. Accordingly, the amount of CF_3Cl (104.46 g mol^{-1}) is

$$0.721\ \text{mol} \times \frac{12}{90+65+12+1} = 0.0515\ \text{mol} = 0.0515 \times 104.46\ \text{g} = 5.38\ \text{g}$$

Ans.: 5.38 g

8 points: (6 points for the answer in [mol]; 4 points for the correct molar ratio of substances $CFCl_3 : CF_2Cl_2 : CF_3Cl : CF_4$ = 90 : 65 : 12 : 1).

The Solid-State Chemistry of Transition Metals

13 % of the total											
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	**Total**
Points	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
Score											

Volcano at Sakurajima island

Part A

Japan is one of the countries with the highest numbers of volcanos worldwide. When silicate minerals crystallize from magma, a part of the transition-metal ions (M^{n+}) in the magma is incorporated into the silicate minerals. The M^{n+} studied in the problem are coordinated by oxide ions (O^{2-}) and adopt a four-coordinate tetrahedral (T_d) geometry in the magma and six-coordinate octahedral (O_h) geometry in the silicate minerals, both of which exhibit a high-spin electron configuration. The distribution coefficient of M^{n+} between the silicate minerals and magma, D, can be expressed by:

$$D = \frac{[\mathrm{M}]_s}{[\mathrm{M}]_l}$$

where $[M]_s$ and $[M]_l$ are the concentrations of M^{n+} in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the D values of Cr^{2+} and Mn^{2+} as examples.

	Cr^{2+}	Mn^{2+}
D	7.2	1.1

Let Δ_O and $CFSE^O$ be the energy separation of the d-orbitals of M^{n+} and the crystal-field stabilization energy in a O_h field, respectively. Let Δ_T and $CFSE^T$ be those in a T_d field.

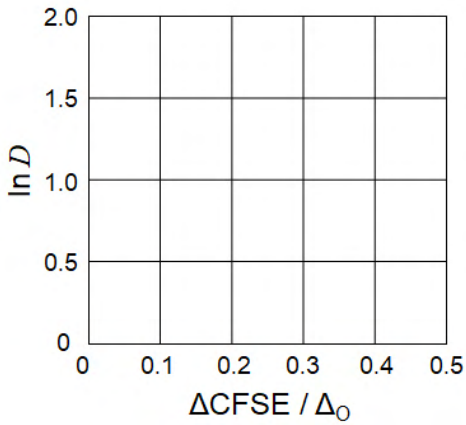
A.1 **Calculate** $|CFSE^O - CFSE^T|$ = ΔCFSE in terms of Δ_O for Cr^{2+}, Mn^{2+}, and Co^{2+}; assume $\Delta_T = 4/9\Delta_O$. 6pt

The d-orbitals of a six-coordinate octahedral complex split into two groups e_g ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$), and t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) with an energy separation of Δ_O. The energies of the e_g and t_{2g} orbitals relative to the barycenter are $+0.60\Delta_O$ and $-0.40\Delta_O$, respectively. Likewise, the d-orbitals of a four-coordinate tetrahedral complex split into two groups t_2 (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) and e ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) with an energy separation of Δ_T. The energies of the t_2 and e orbitals relative to the barycenter are $+0.40\Delta_T$ and $-0.60\Delta_T$, respectively. Therefore, in the case of a high-spin electron configuration, $CFSE^O$ and $CFSE^T$ for Cr^{2+} ($3d^4$: $t_{2g}^3e_g^1$ or $e^2t_2^2$) are $-0.60\Delta_O$ and $-0.40\Delta_T$ (= $-0.18\Delta_O$), respectively. $CFSE^O$ and $CFSE^T$ for Mn^{2+} ($3d^5$: $t_{2g}^3e_g^2$ or $e^2t_2^3$) are both zero. $CFSE^O$ and $CFSE^T$ for Co^{2+} ($3d^7$: $t_{2g}^4e_g^3$ or $e^4t_2^3$) are $-0.80\Delta_O$ and $-1.2\Delta_T$ (= $-0.53\Delta_O$), respectively. Accordingly, $|CFSE^O - CFSE^T|$ = ΔCFSE values for each metal ion are,

Cr^{2+}: $|-0.60\Delta_O - (-0.18\Delta_O)| = \underline{0.42\Delta_O}$, Mn^{2+}: $\underline{0}$, Co^{2+}: $|-0.80\Delta_O - (-0.53\Delta_O)| = \underline{0.27\Delta_O}$

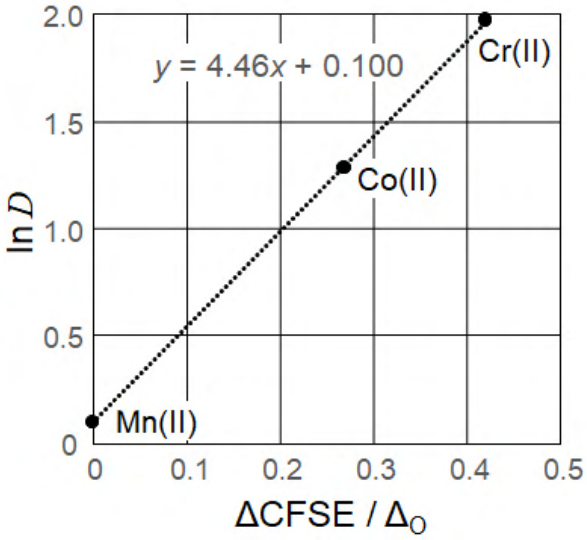
6 points in total: 2 points each for ΔCFSE of the three divalent metal ions.

A.2 A linear relationship is observed by plotting ln$D$ against ΔCFSE / Δ_O in the Cartesian coordinate system shown below. **Estimate** D for Co^{2+}. 3pt



The coordinates of Mn^{2+} and Cr^{2+} are (0, 0.095) and (0.42, 1.97), respectively. The linear regression line calculated from these coordinates would be
$y = 4.46x + 0.100$
ΔCFSE of Co^{2+} is $0.27\Delta_O$
Therefore, D = exp(4.46 × 0.27 + 0.100) = 3.68 (= 3.7)

Whether the graph is drawn does not affect grading.
If the coordinates of Mn^{2+} and Cr^{2+} are correctly plotted and the D is estimated with guide of the graph, full mark is given.



3 points for the calculation of D.
Partial credit of 2 points if the ln$D$ is correctly estimated from the linear regression line or the graph.
If the intercept of the linear regression line is assumed as zero (i.e., Mn^{2+} is at the origin of the coordinate), full mark is given.
In order to avoid double punishment with A.1: If the answers of A.1 were wrong but the coordinates of Mn^{2+} and Cr^{2+} are correctly plotted in the graph (or simultaneous equations are given) according to the answers of A.1, and D of Co^{2+} is correctly estimated from ln$D$ assuming a linear relationship, full mark is given.

Metal oxides MO (M: Ca, Ti, V, Mn, or Co) crystallize in a rock-salt structure wherein the M^{n+} adopts an O_h geometry with a high-spin electron configuration. The lattice enthalpy of these oxides is mainly governed by the Coulomb interactions based on the radius and charge of the ions and some contributions from the CFSE of M^{n+} in the O_h field.

A.3 **Choose** the appropriate set of lattice enthalpies [kJ mol^{-1}] from one of the options (a) to (f). 3pt

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

The lattice enthalpy is determined by the Coulomb interactions, which are proportional to the product of the valences of the constituent ions and inversely proportional to the sum of the ionic radii. As the target compounds are oxides of divalent metal ions, we should consider the ionic radii of the metal ions. The radii of divalent metal ions within the same period decrease with increasing atomic number. Let us compare the lattice enthalpies of CaO and MnO with no contribution from the CFSE: The ionic radius of Mn^{2+} is smaller than that of Ca^{2+}, and therefore, the lattice enthalpy is higher for MnO. So, the participants should choose (a), (b), or (c). Then, let us compare the lattice enthalpies of TiO (d^2) and VO (d^3): The ionic radius of V^{2+} is smaller than that of Ti^{2+}, and the CFSE is higher for VO than for TiO. Accordingly, the lattice enthalpy is also higher for VO. Based on these observations, the answer should be (a) or (c). Finally, let us compare the lattice enthalpies of TiO (d^2) and CoO (d^7): The ionic radius of Co^{2+} is smaller than that of Ti^{2+}, while their CFSEs are equal. Thus, the lattice enthalpy is higher for CoO. Thus, the correct answer is (a). Partial credit is given for (b) and (c).

3 points for the correct answer (a). Partial credit of 2 points for (c) and 1 point for (b).

Part B

A mixed oxide **A**, which contains La^{3+} and Cu^{2+}, crystallizes in a tetragonal unit cell shown in Fig.1. In the $[CuO_6]$ octahedron, the Cu–O length along the *z*-axis (l_z) is longer than that of the *x*-axis (l_x), and $[CuO_6]$ is distorted from the regular O_h geometry. This distortion removes the degeneracy of the e_g orbitals ($d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2}).

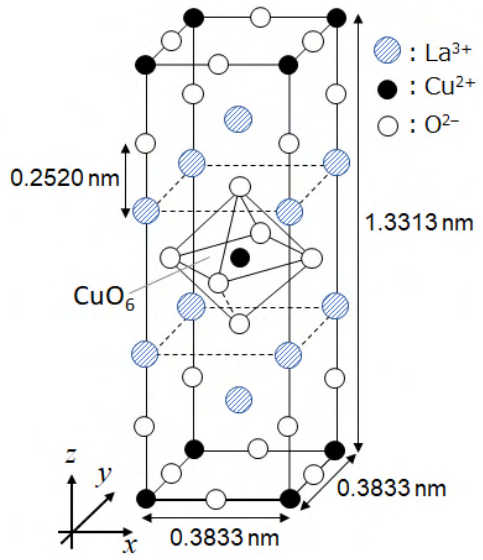


Fig. 1

A can be synthesized by thermal decomposition (pyrolysis) of complex **B**, which is formed by mixing metal chlorides in dilute aqueous ammonia solution containing squaric acid $C_4H_2O_4$, i.e., a diacid. The pyrolysis behavior of **B** in dry air shows a weight loss of 29.1% up to 200 °C due to the loss of crystallization water, followed by another weight loss up to 700 °C due to the release of CO_2. The total weight loss during the formation of **A** from **B** is 63.6%. It should be noted that only water and CO_2 are released in the pyrolysis reaction.

B.1	**Write** the chemical formulae for **A** and **B**.	6pt

The unit cell shown in Fig. 1 contains four La^{3+}, two Cu^{2+}, and eight O^{2-} ions. Therefore, **A**: La_2CuO_4. As the formula weight of La_2CuO_4 is 405.3, that of **B** should be 1113.5 considering the following equation: 405.3 ÷ (1 – 0.636). Given that the weight loss due to crystallization water is 29.1%, the number of molecules of crystallization water is 18.00 considering the following equation: (1113.5 × 0.291) ÷ 18 ($18H_2O$; M = 324). Complex **B** is a trinuclear complex that consists of two La^{3+} and one Cu^{2+} ions. Considering that the synthetic solution is basic, the squaric acid is deprotonated and coordinates to the metal ion as $C_4O_4^{2-}$. The number of squaric acid molecules is 4.00 based on the following equation: (1113.5 – 138.9 × 2 – 63.5 – 324) ÷ 112 ($C_4O_4^{2-}$; M = 112). B: $La_2Cu(C_4O_4)_4(H_2O)_{18}$ ($La_2CuC_{16}O_{34}H_{36}$)

6 points in total (2 and 4 points for **A** and **B**, respectively). Partial credit of 2 points for the correct number of crystallization water ($La_2Cu(H_2O)_{18}$) for **B**. (full marks are also given for **A**: $La_4Cu_2O_8$ and **B**: $La_4Cu_2(C_4O_4)_8(H_2O)_{36}$ ($La_4Cu_2C_{32}O_{68}H_{72}$), which correspond to the numbers of elements in the unit cell)

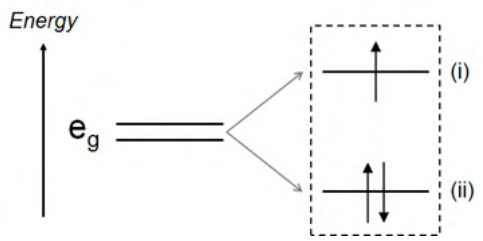
B.2	**Calculate** l_x and l_z using Fig. 1.	4pt

l_x: 0.3833 ÷ 2 = 0.1917 (= 0.192 nm).
l_z: (1.3313 – 0.2520 × 2) ÷ 4 = 0.2068 (= 0.207 nm)

4 points in total (2 points for each correct answer).

B.3 For Cu^{2+} in the distorted $[CuO_6]$ octahedron in **A** of Fig. 1, **write** the names of the split e_g orbitals ($d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2}) in (i) and (ii), and **draw** the electron configuration in the dotted box in your answer sheet. 4pt

(i) $d_{x^2-y^2}$, (ii) d_{z^2}



4 points in total: 2 points for the correct names of the orbitals in (i) and (ii), and 2 points for the correct electron configuration in the dotted box. Full mark is given even spin up and down directions of the electrons are not shown (the electrons can be shown in arrows, lines, circles etc.).

A is an insulator. When one La^{3+} is substituted with one Sr^{2+}, one hole is generated in the crystal lattice that can conduct electricity. As a result, the Sr^{2+}-doped **A** shows superconductivity below 38 K. When a substitution reaction took place for **A**, 2.05×10^{27} holes m^{-3} were generated.

B.4 **Calculate** the percentage of Sr^{2+} substituted for La^{3+} based on the mole ratio in the substitution reaction. Note that the valences of the constituent ions and the crystal structure are not altered by the substitution reaction. 4pt

The corresponding reaction equation, where the amount of Sr^{2+} is x%, is:
$La_2CuO_4 + (2x/100)Sr^{2+} \rightarrow [La_{2(1-x/100)}Sr_{(2x/100)}CuO_4]^{(2x/100)-} + (2x/100)La^{3+}$
The charge of $[La_{2(1-x/100)}Sr_{(2x/100)}CuO_4]$ is negative, and the amount of doped holes is $(2x/100)h^+$ per mole. The volume of the unit cell is $0.3833^2 \times 1.3313 = 0.1956$ nm^3. The unit cell contains four La^{3+}, two Cu^{2+}, and eight O^{2-} ions, i.e., the unit contains two La_2CuO_4. Accordingly, the number of holes per unit cell is (4x/100).
Since the concentration of holes is the number of holes divided by the unit cell volume, the following equation is satisfied: $(4x/100)/(0.1956 \times 10^{-27}) = 2.05 \times 10^{-27}$, x = 10%
Alternative answer without giving the substitution reaction; density of La^{3+} in the unit cell $4/(0.3833^2 \times 1.3313) = 20.45$ nm^{-3}
Density of holes in the unit cell is 2.05 nm^{-3}
Therefore, the percentage of substitution is $2.05/20.45 \times 100$ = 10%

4 points for the correct answer; whether the substitution reaction is given does not affect grading; partial credit of 1 point for 20% (forgetting that the unit cell contains two La_2CuO_4).

Part C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ is composed of four $CH_3CO_2^-$ coordinated to two Cu^{2+} (Fig. 2A). $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ exhibits high levels of structural symmetry, with two axes passing through the carbon atoms of the four $CH_3CO_2^-$ and an axis passing through the two Cu^{2+}, all of which are oriented orthogonal relative to each other. When a dicarboxylate ligand is used instead of $CH_3CO_2^-$, a "cage complex" is formed. The cage complex $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ is composed of planar dicarboxylate **L1** (Fig. 2B) and Cu^{2+} (Fig. 2C). The angle θ between the coordination directions of the two carboxylates, indicated by the arrows in Fig. 2B, determines the structure of the cage complex. The θ is 0° for **L1**. Note that hydrogen atoms are not shown in Fig. 2.

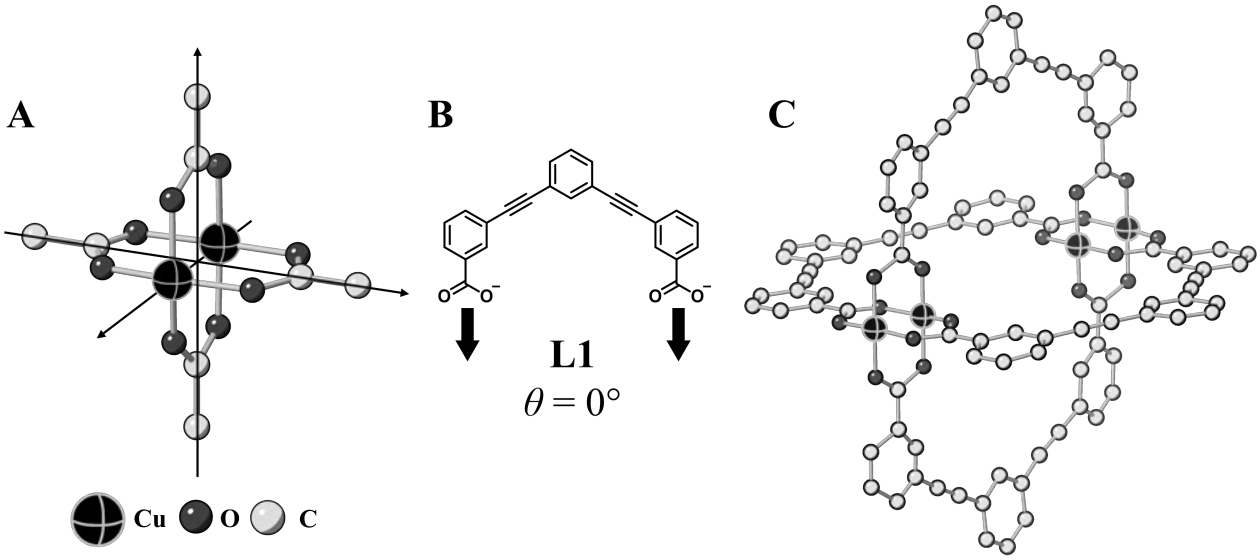
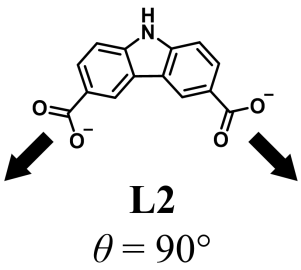
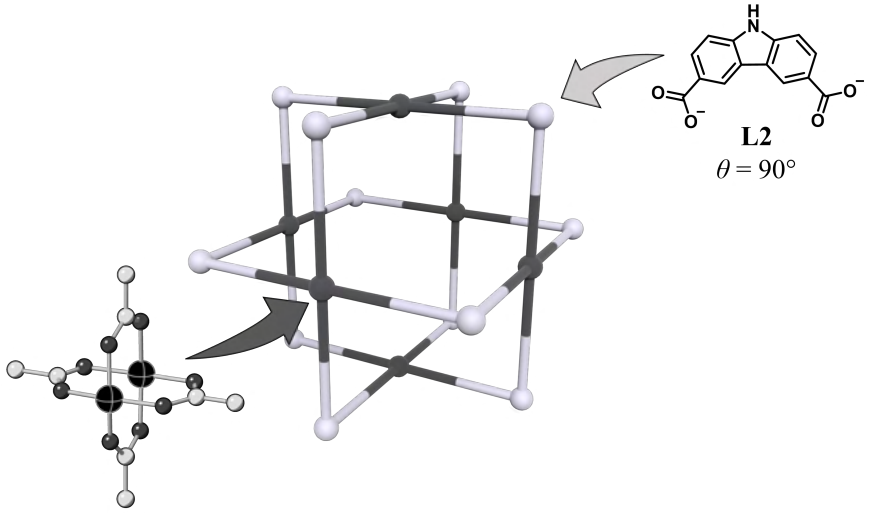


Fig. 2

C.1 The θ of the planar dicarboxylate **L2** below is fixed to 90°. If the composition of the cage complex formed from **L2** and Cu^{2+} is $Cu_n(\mathbf{L2})_m$, **give** the smallest integer combination of n and m. Assume that only the CO_2^- groups of **L2** form a coordination bond to Cu^{2+} ions. 5pt



n = *m* = 12



5 points in total. Partial credit of 2 points for all answers with *n* : *m* = 1 : 1 (charge neutrality is satisfied but Cu^{2+} would not be 4-coordinate) or *n* = 6, *m* = 12 (Cu^{2+} is 4-coordinate but the complex would be an anion).

A zinc complex, $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, contains four tetrahedral Zn^{2+}, six $CH_3CO_2^-$, and one O^{2-} (Fig. 3A). In $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, the O^{2-} is located at the origin, and the three axes passing through the carbon atoms of $CH_3CO_2^-$ are oriented orthogonal relative to each other. When *p*-benzenedicarboxylate (Fig. 3B, **L3**, θ = 180°) is used instead of $CH_3CO_2^-$, the Zn^{2+} clusters are linked to each other to form a crystalline solid (**X**) that is called a "porous coordination polymer" (Fig. 3C). The composition of **X** is $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$, and it has a cubic crystal structure with nano-sized pores. One pore is represented as a sphere in Fig. 3D, and each tetrahedral Zn^{2+} cluster is represented as a dark gray polyhedron in Fig. 3C and 3D. Note that hydrogen atoms are not shown in Fig. 3.

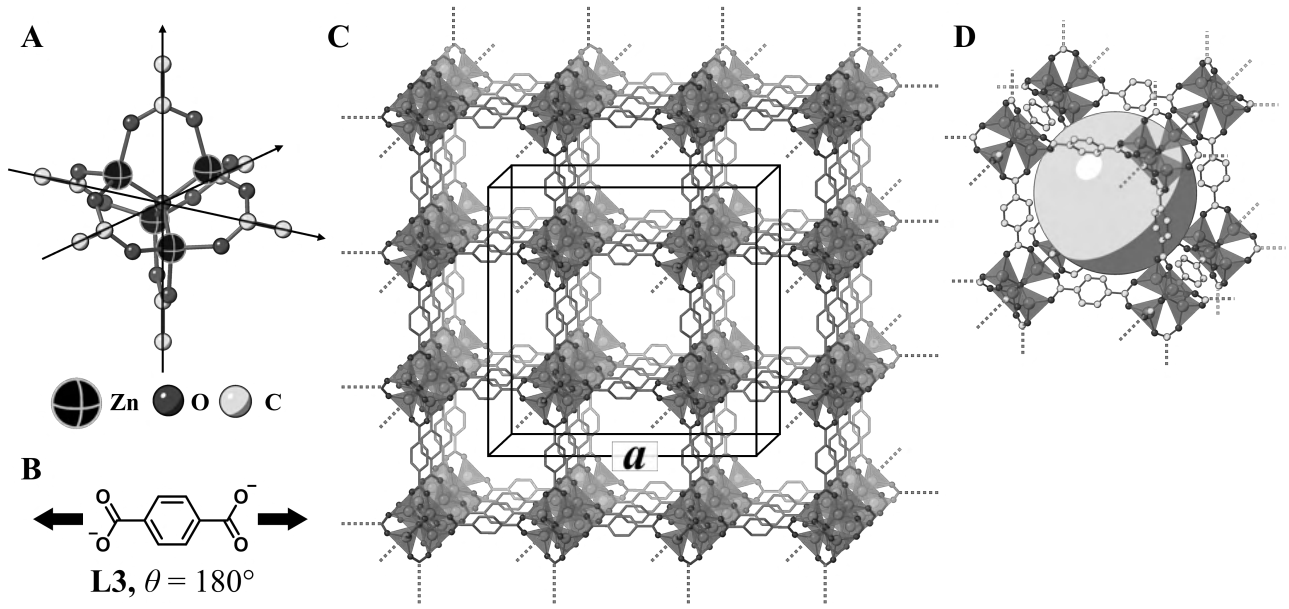


Fig. 3

C.2	**X** has a cubic unit cell with a side length of a (Fig. 3C) and a density of 0.592 g cm^{-3}. **Calculate** a in [cm].	5pt

The molecular weight of $Zn_4O(\mathbf{L3})_3$ is 770.
According to Figure 3C, there are eight $Zn_4O(\mathbf{L3})_3$ units in the unit cell. Therefore, the molecular weight per unit cell can be calculated as 770 × 8 = 6160.
The weight of the unit cell is $6160 \div N_A = 1.02 \times 10^{-20}$ g
Let the length of the side of the unit cell be a [cm], then, (1.02×10^{-20}) g / a^3 [cm^3] = 0.592 g cm^{-3}.
$a = 2.6 \times 10^{-7}$ cm

5 points in total.
Partial credit of 3 points for the correct formulation to derive the molecular weight of the unit cell; 2 points for the correct value of a.

C.3	**X** contains a considerable number of pores, and 1 g of **X** can accommodate 3.0×10^2 mL of CO_2 gas in the pores at 1 bar and 25 °C. **Calculate** the average number of CO_2 molecules per pore.	5pt

There is one pore per $Zn_4O(\mathbf{L3})_3$ unit.
Number of pores [mol] per 1 [g] of **X**: 1 [g] / 770 = 0.00130.
Based on the ideal gas equation, 3.0×10^2 [mL] of adsorbed CO_2 corresponds to:
(1×10^5 [Pa] × 3.0×10^{-4} [m^3]) / (8.31 × 298 [K]) = 0.0121 [mol] of CO_2.
Therefore, 0.0121 ÷ 0.00130 = 9.3 molecules of CO_2 per pore.

5 points in total.
Partial credit of 3 points for the correct formulation to calculate the number of pores in 1 g; 2 points for the correct calculation of the number of molecules of CO_2 per pore.

Playing with Non-benzenoid Aromaticity

13 % of the total					
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	**Total**
Points	5	2	19	10	**36**
Score					

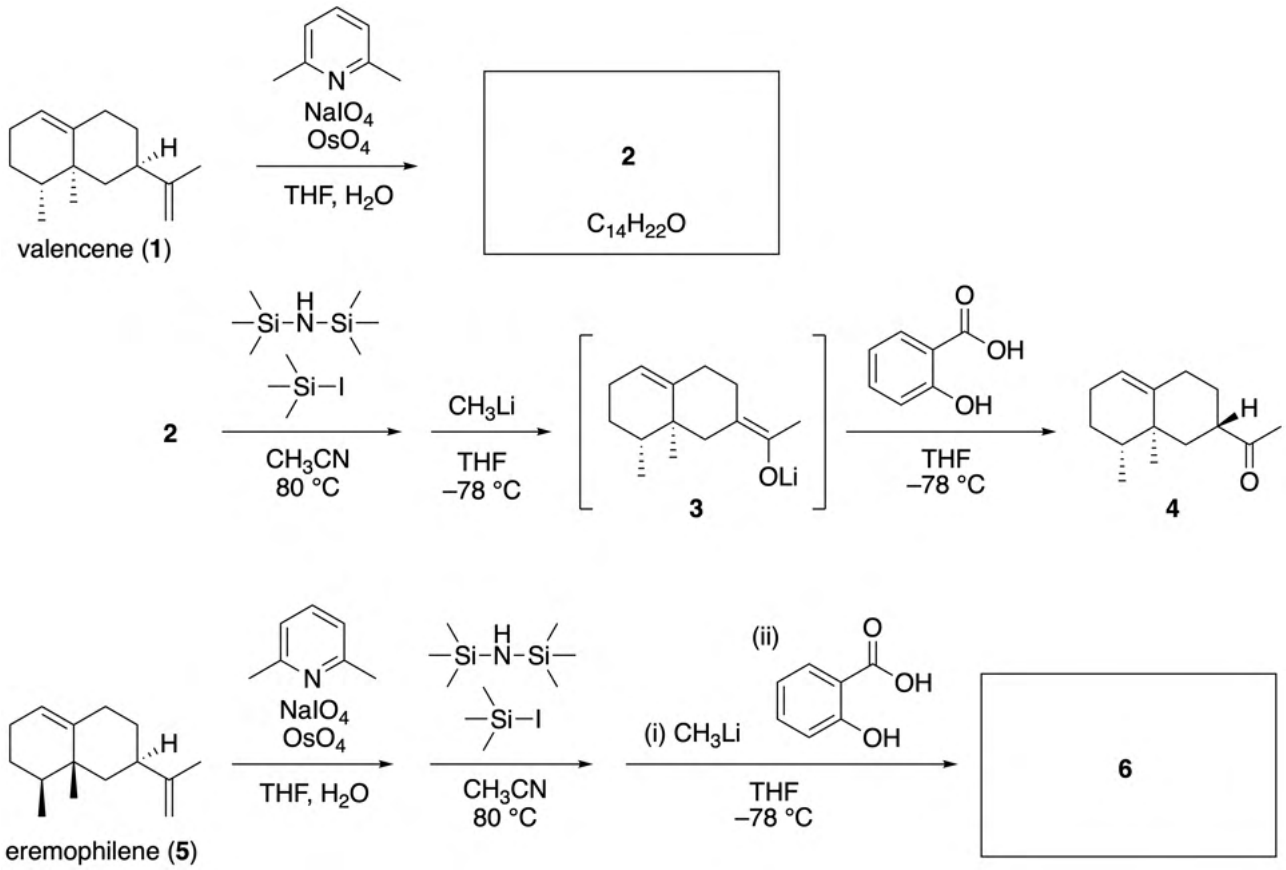
Prof. Nozoe (1902–1996) opened the research field of non-benzenoid aromatic compounds, which are now ubiquitous in organic chemistry.

Photo courtesy: Tohoku Univ.

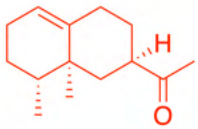
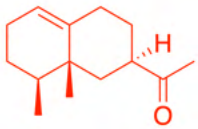
Part A

Lineariifolianone is a natural product with a unique structure, which was isolated from *Inula linariifolia*. From valencene (**1**), a one-step conversion yields **2**, before a three-step conversion via **3** yields ketone **4**. Eremophilene (**5**) is converted into **6** by performing the same four-step conversion.

Inula linariifolia



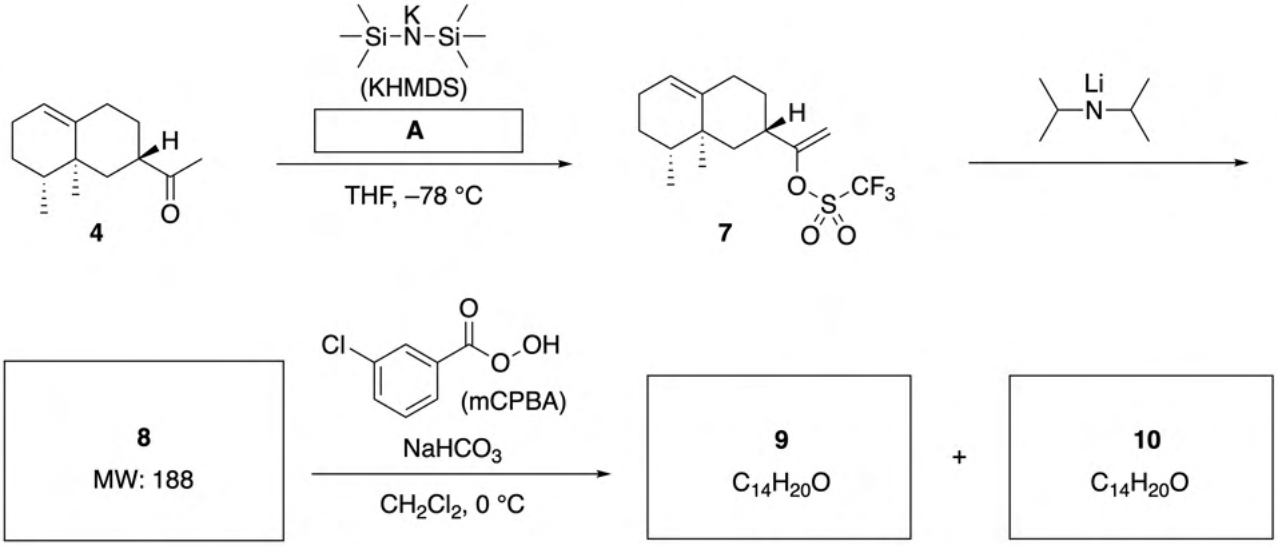
A.1	**Draw** the structures of **2** and **6** and clearly identify the stereochemistry where necessary.	5pt

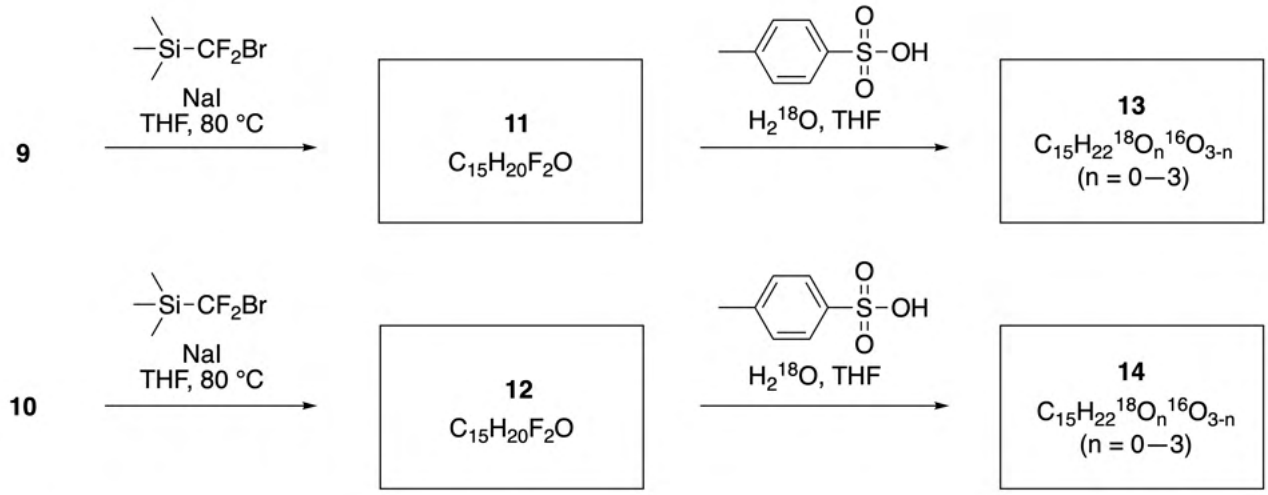
2 (2 pt)	**6** (3 pt)
	

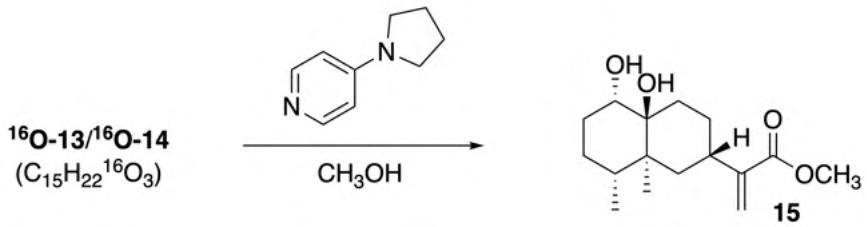
2 (2 pt in total):
–1 pt for missing double bond,
–1 pt for stereochemistry error.

6 (3 pt in total):
–1 pt for missing double bond,
–2 pt for stereochemistry error.

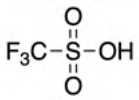
Then, ketone **4** is converted into ester **15**. Compound **8** (molecular weight: 188) retains all the stereocenters in **7**. Compounds **9** and **10** have five stereocenters and no carbon-carbon double bonds. Assume that $H_2{}^{18}O$ is used instead of $H_2{}^{16}O$ for the synthesis of ^{18}O-labelled-lineariifolianones **13** and **14** from **11** and **12**, respectively. Compounds **13** and **14** are ^{18}O-labelled isotopomers. Ignoring isotopic labelling, both **13** and **14** provide the same product **15** with identical stereochemistry.

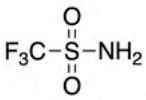

(KHMDS)
A
THF, –78 °C
4
7
8
MW: 188
(mCPBA)
NaHCO3
CH2Cl2, 0 °C
9
C14H20O
10
C14H20O

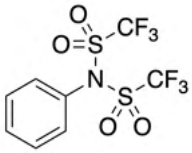

9
NaI
THF, 80 °C
11
C15H20F2O
H2 18O, THF
13
C15H22 18On 16O3-n
(n = 0—3)
10
NaI
THF, 80 °C
12
C15H20F2O
H2 18O, THF
14
C15H22 18On 16O3-n
(n = 0—3)

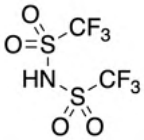

16O-13/16O-14
(C15H22 16O3)
CH3OH
15

A.2 **Choose** the appropriate structure for **A**. 2pt

I 

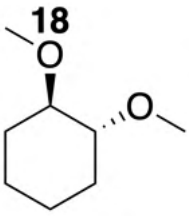
II 

III 

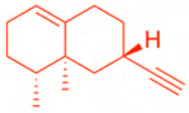
IV 

III
A is reacted with the potassium enolate of **4**, thus **I**, **II**, **IV** are inappropriate because these reagents have acidic protons.
2 pt in total
others: 0 pt

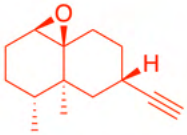
A.3 **Draw** the structures of **8**–**14** and clearly identify the stereochemistry where necessary. Also, **indicate** the introduced ^{18}O atoms for **13** and **14** as shown in the example below. 19pt



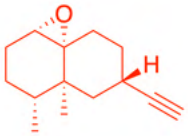
8 (3 pt)



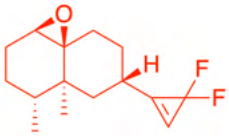
9 (2 pt)



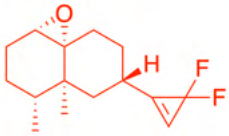
10 (2 pt)



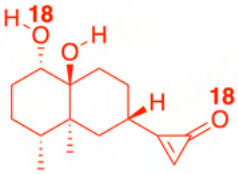
11 (2 pt)



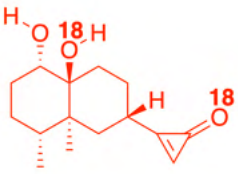
12 (2 pt)



13 (4 pt)



14 (4 pt)



8 (3 pt in total):
–1 pt each for missing one double bond or drawing an allene instead of an alkyne,
0 pt for incorrect planar structure,
-2 pt for an opposite stereochemistry next to the alkyne,
-2 pt for other stereochemistry errors.

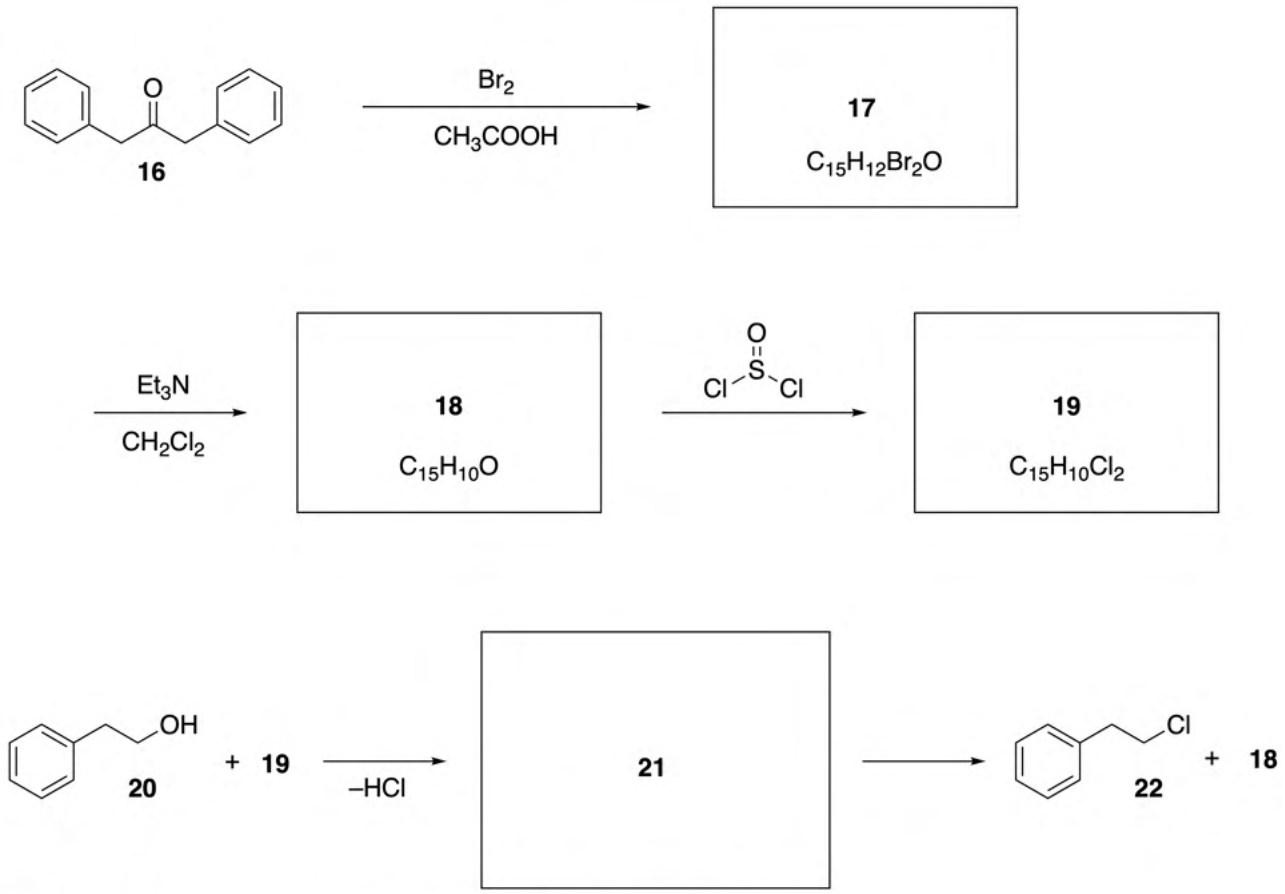
9–12 (2 pt each, 8 pt in total):
–1 pt each for missing atoms (e.g., fluorine atom, oxygen of epoxide),
-1 pt for stereochemistry error,
Two sets of compounds **9**, **11**, **13** and **10**, **12, 14** are interconvertible,

Structures of 13 and 14/^{18}O labelling on hydroxy groups of 13 and 14 (3 pt each, 6 pt in total):
-1 pt each for incorrect or unclear ^{18}O labelling on the diol moiety,
-1 pt each for incomplete transformation (diol only, ketone only),
0 pt for incorrect planar structure other than the above,
-2 pt for stereochemistry error.

^{18}O labelling on carbonyl group of 13 and 14 (1 pt each, 2 pt in total):
0 pt when ^{18}O is incorporated in the carbonyl group of neither **13** nor **14**.

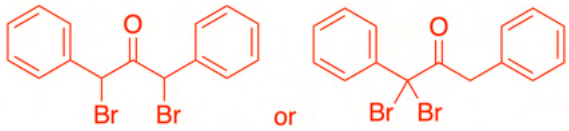
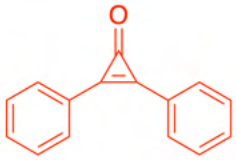
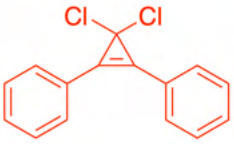
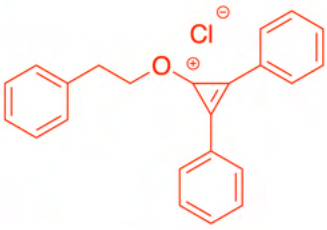
Part B

Compound **19** is synthesized as shown below. In relation to non-benzenoid aromaticity, **19** can be used as an activator for alcohols, and **20** was converted to **22** via ion-pair intermediate **21**. Although the formation of **21** was observed by NMR, **21** gradually decomposes to give **18** and **22**.



^{1}H NMR (CD_3CN, ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)
21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

B.1	**Draw** the structures of **17**–**19** and **21**. Identifying the stereochemistry is not necessary.	10pt

17 (2 pt) 	**18** (2 pt) 
19 (3 pt) 	**21** (3 pt) 

17 (2 pt in total):
stereochemistry is ignored,
0 pt for bromination on aryl ring.

18 (2 pt in total):

19 (3 pt in total):
Full mark for ionic structure.

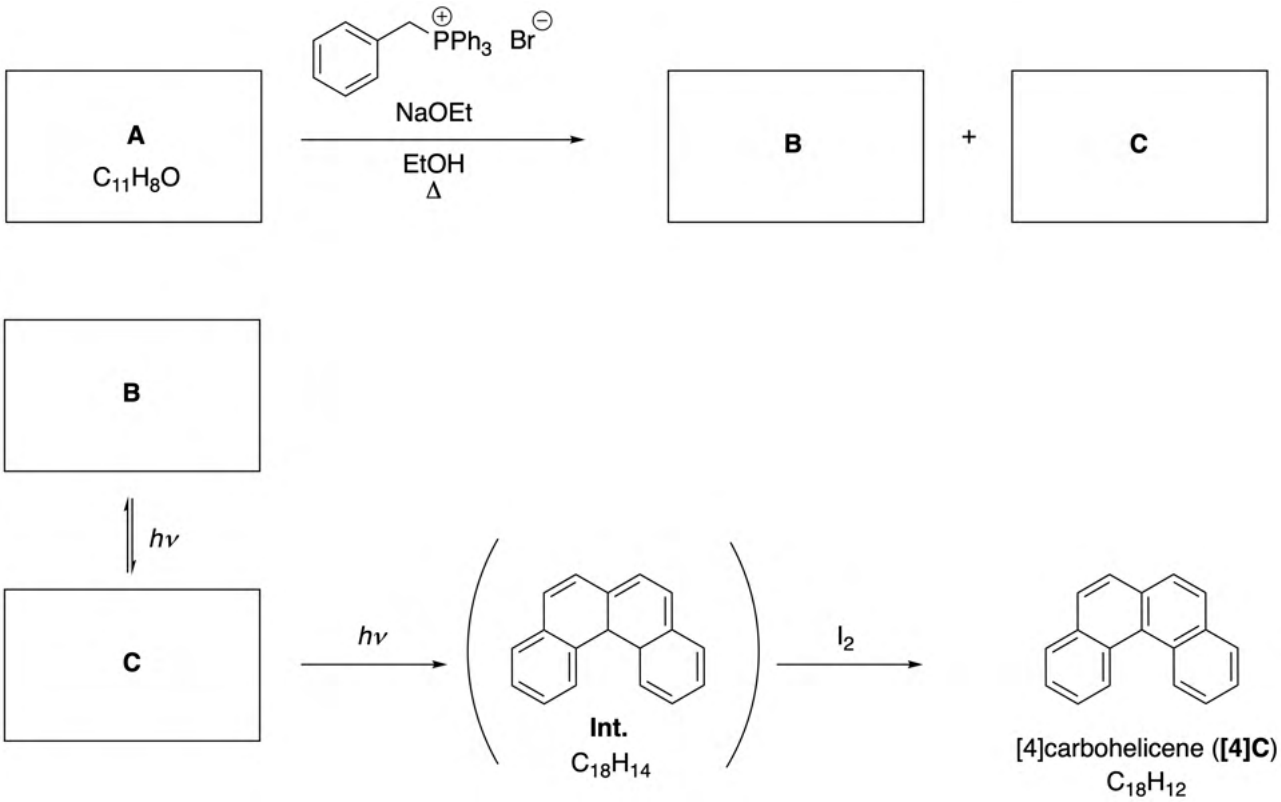
21 (3 pt in total):
–1 pt when Cl^- is omitted,
–1 pt when C–Cl is covalent,
–1 pt each for other errors on connectivity,
–1 pt when the alkoxide and chlorocyclopropenium are given.

Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

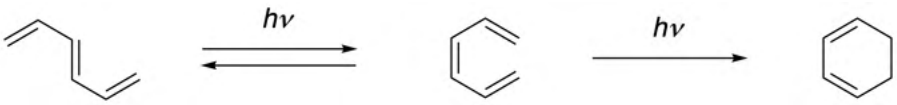
11 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Total**
Points	9	3	7	3	4	**26**
Score						

Part A

Polycyclic aromatic hydrocarbons with successive ortho-connections are called [n]carbohelicenes (here, n represents the number of six-membered rings) (see below). [4]Carbohelicene (**[4]C**) is efficiently prepared by a route using a photoreaction as shown below, via an intermediate (**Int.**) that is readily oxidized by iodine.

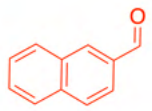
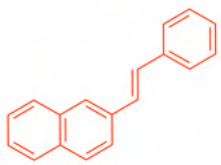
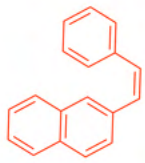


The photoreaction proceeds in a manner similar to the following example.



Note: For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated π systems.

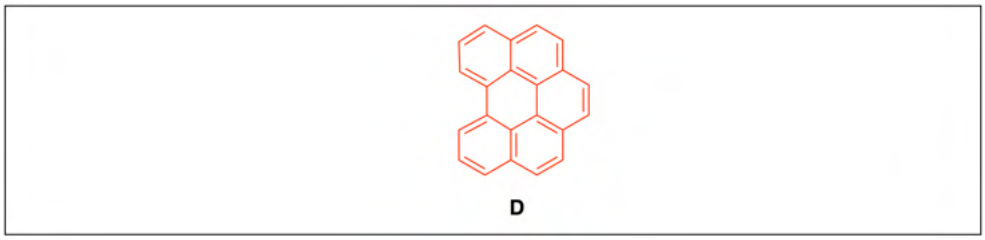
A.1 **Draw** the structures of **A**–**C**. Stereoisomers should be distinguished. 9pt

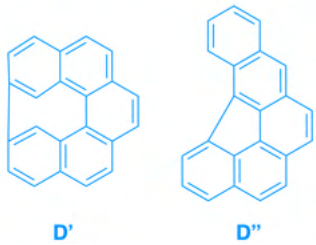
A (3 pt)	**B** (3 pt)	**C** (3 pt)
		

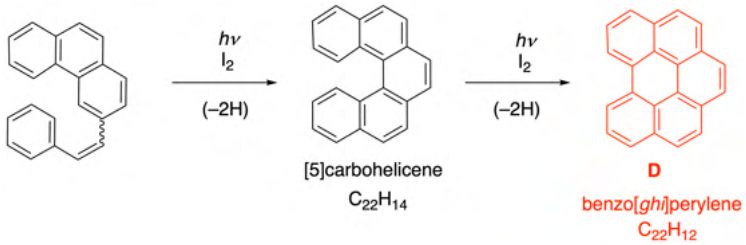
3 points each. When **B** and **C** are reversed, give 1 point each. When missing double bonds in **B** and **C**, -1 point each.
If **B** is blank and **C** is the trans-isomer (i.e. **B**), give 2 points for **C**.
-1 point for each "circled" answer (**this is applied for all the following questions in Q8**)

A.2 Attempts to synthesize [5]carbohelicene from the same phosphonium salt and an appropriate starting compound resulted in the formation of only a trace amount of [5]carbohelicene, instead affording product **D** whose molecular weight was 2 Da lower than that of [5]carbohelicene. The ^{1}H NMR chemical shifts of **D** are listed below. **Draw** the structure of **D**. 3pt

[D (δ, ppm in CS_2, r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)**]**

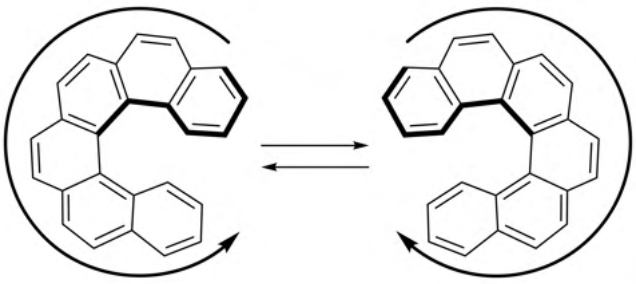






Structural isomer **D'**: 1 point
Structural isomer **D''**: 1 point
Any careless mistakes such as contamination with sp^3 carbons: -1 point each.

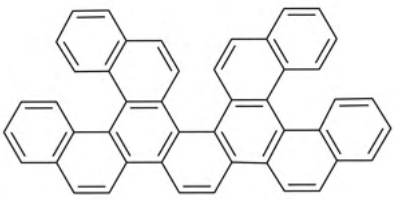
[5]- and larger [n]carbohelicenes have helical chirality and interconversion between enantiomers of these helicenes is significantly slow at room temperature. The chirality of [n]carbohelicenes is defined as (*M*) or (*P*) as shown below.



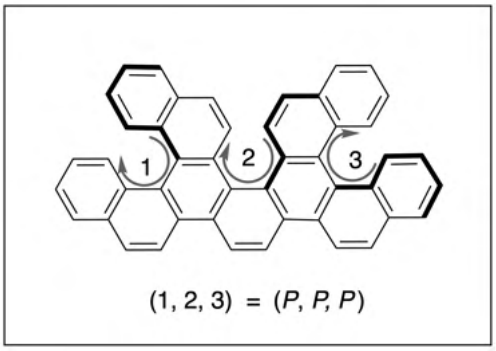
[n]Carbohelicenes with n larger than 4 can be enantiomerically separated by a chiral column chromatography, which was developed by Prof. Yoshio Okamoto.

Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

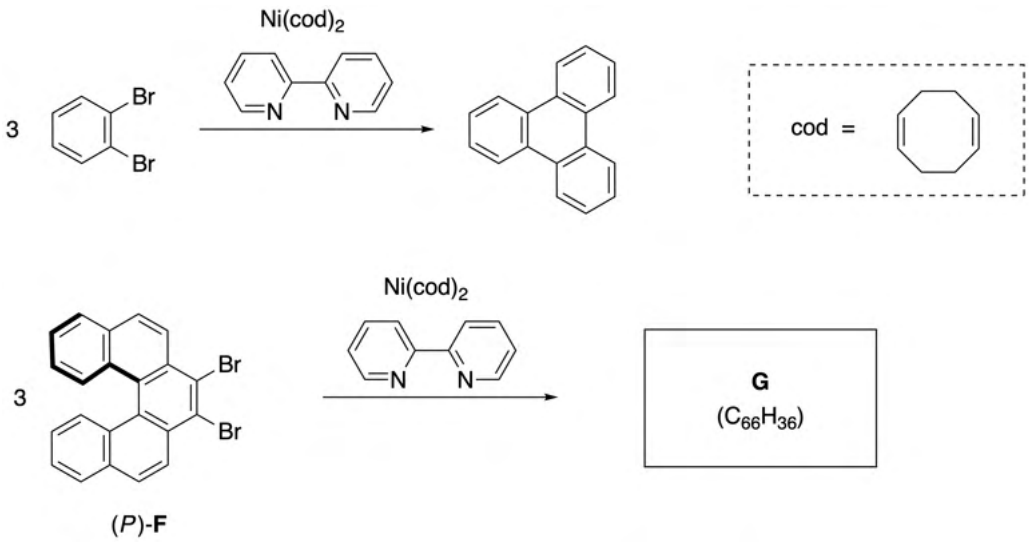
Multiple helicenes are molecules that contain two or more helicene-like structures. If its helical chirality is considered, several stereoisomers exist in a multiple helicene. For example, compound **E** contains three [5]carbohelicene-like moieties in one molecule. One of the stereoisomers is described as (*P*, *P*, *P*) as shown below.

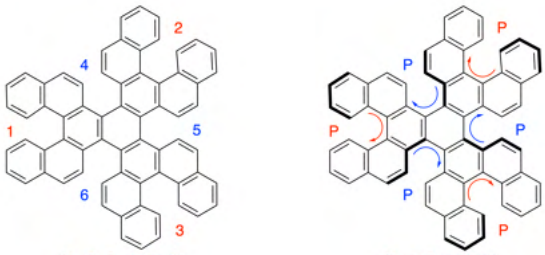


E



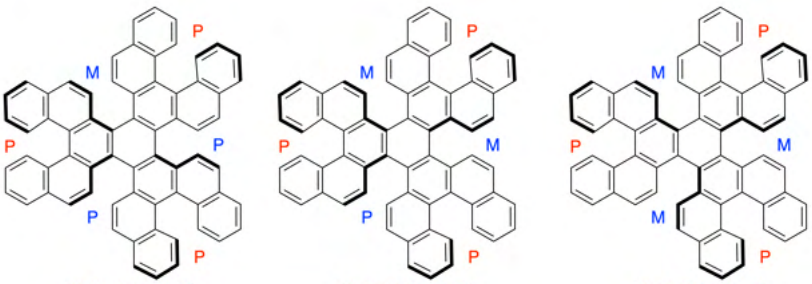
A.3	The nickel-mediated trimerization of 1,2-dibromobenzene generates triphenylene. When the same reaction is applied to an enantiomer of **F**, (*P*)-**F**, multiple helicene **G** ($C_{66}H_{36}$) is obtained. Given that interconversion between stereoisomers does not occur during the reaction, **identify all** the possible stereoisomers of **G** formed in this process, without duplication. As a reference, one isomer should be drawn completely with the chirality defined as in the example above, with numerical labels; the other stereoisomers should be listed with location numbers and *M* and *P* labels according to the same numbering. For instance, the other stereoisomers of **E** should be listed as (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*), and (*M*, *P*, *M*).	7pt





(1, 2, 3, 4, 5, 6) (P, P, P, P, P, P)

A representative example

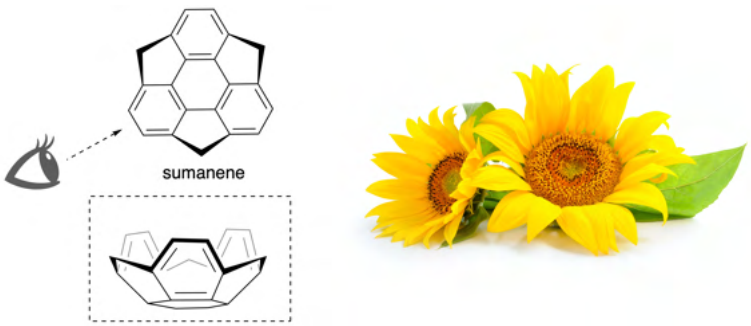


(P, P, P, M, P, P) (P, P, P, M, M, P) (P, P, P, M, M, M)

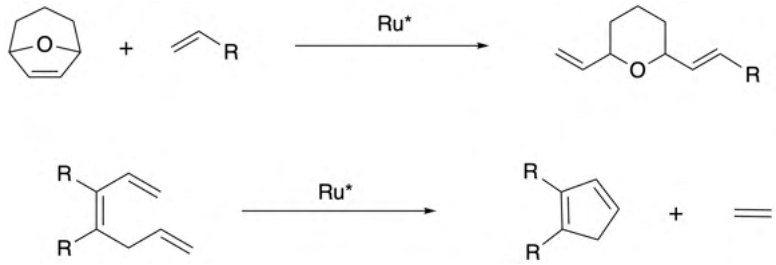
One structure should be drawn fully; chemical structure (2 points) and its stereochemistry (1 point for the original chirality (outside), 1 point for the new chirality (inside))
For the other three isomers (1 point each).
Overcount (answering the same stereochemistry multiple times for an isomer) (-1 point each; this reduction is applied repeatedly up to 4 times).
0 points if no representative structure is drawn.

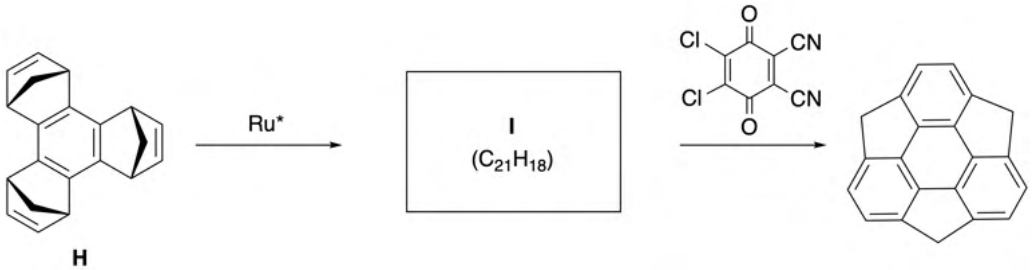
Part B

Sumanene is a bowl-shaped hydrocarbon that was first reported in Japan in 2003. The name "sumanene" derives from a Sanskrit-Hindi word "suman" that means sunflower. The synthesis of sumanene was achieved by a reaction sequence that consists of a ring-opening and a ring-closing metathesis.



Representative metathesis reactions catalyzed by a ruthenium catalyst (Ru*) are shown below.



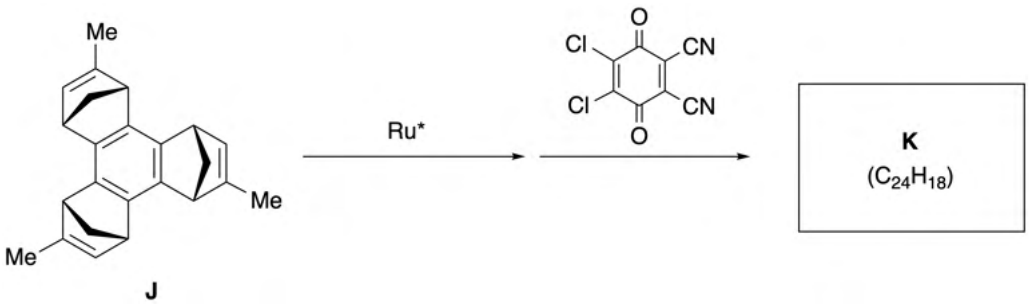


B.1	**Draw** the structure of intermediate **I** (its stereochemistry is not required).	3pt

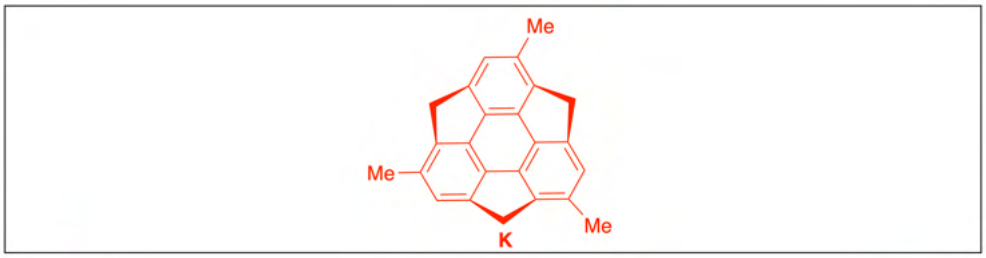
I

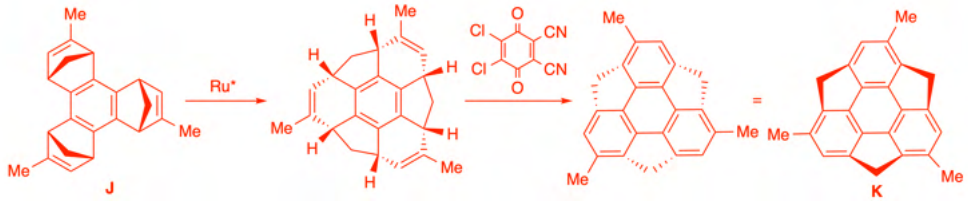
I'

Double bond saturation (such as **I'**): 0 points.
Any careless mistakes such as contamination with wrong sp^2 carbon atoms: -1 point each.
Any different carbon frameworks: 0 points.



B.2	Starting from the optically active precursor **J**, the same reaction sequence gives the optically active sumanene derivative **K**. The stereocenters in **J** suffer no inversion during the metathesis reaction. **Draw** the structure of **K** with the appropriate stereochemistry.	4pt





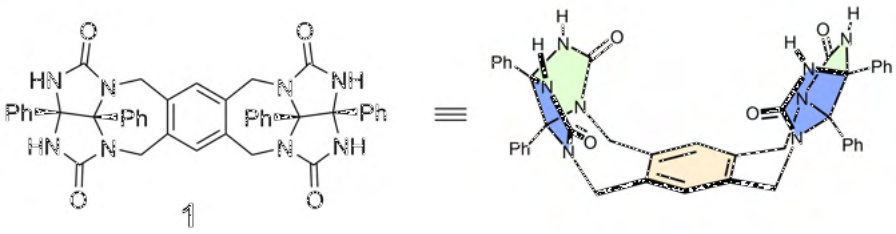
No stereochemistry: 1 point.
The other enantiomer: 2 points.
Lower-symmetry structure (Me at a different position): 0 points.

Likes and Dislikes of Capsule

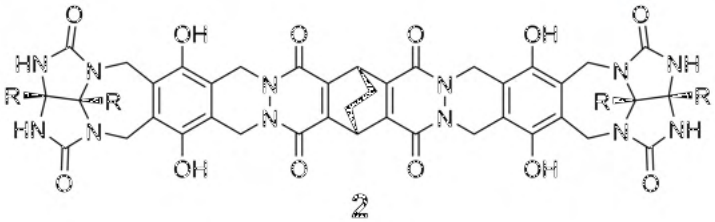
10 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Total**
Points	13	2	2	3	3	**23**
Score						

Good kids don't do this, but if you unseam a tennis ball, you can disassemble it into two U-shaped pieces.

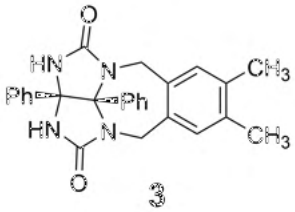
Based on this idea, compounds **1** and **2** were synthesized as U-shaped molecules with different sizes. Compound **3** was prepared as a comparison of **1** and the encapsulation behavior of these compounds was investigated.



1

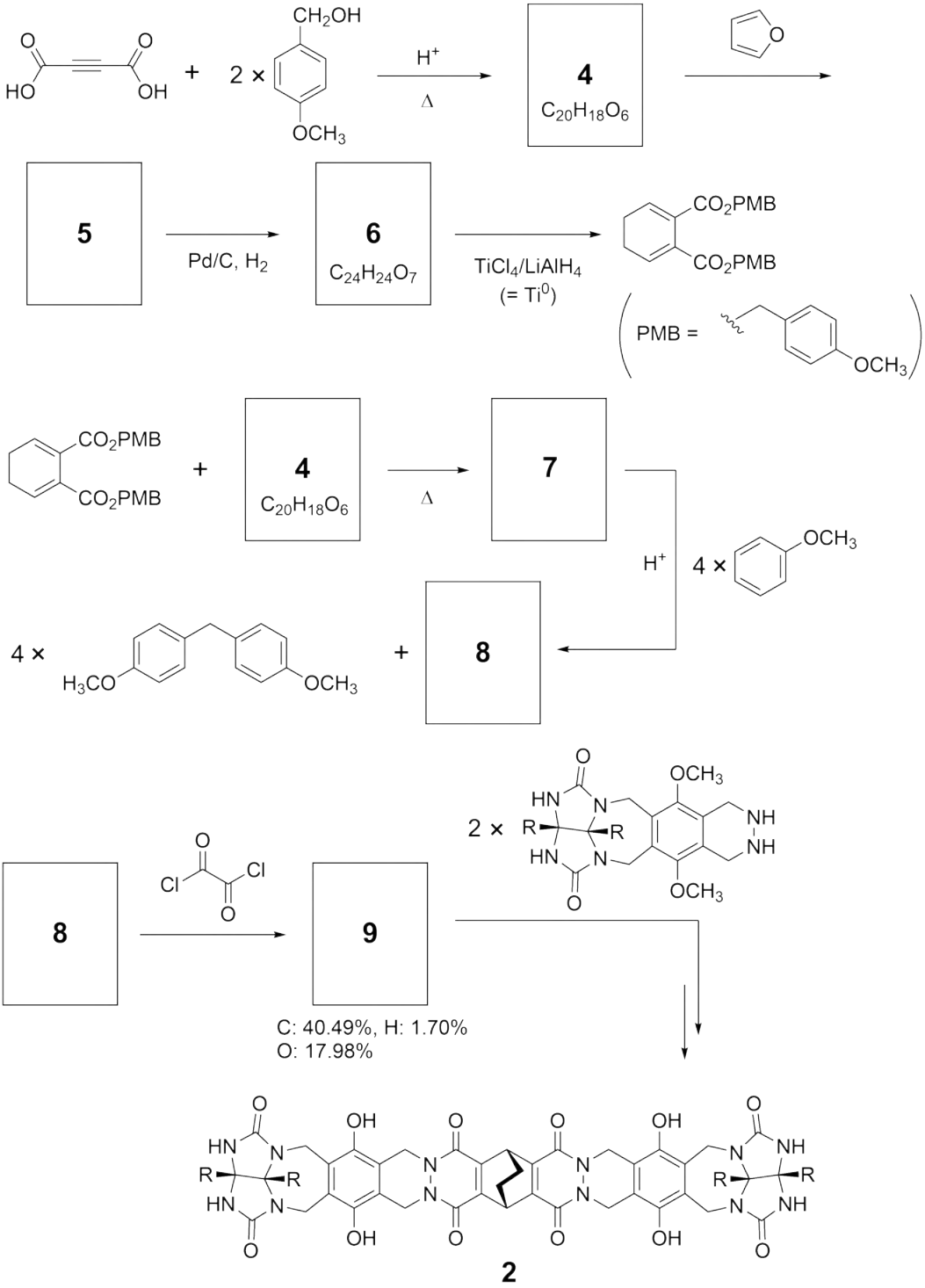


2

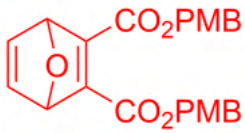
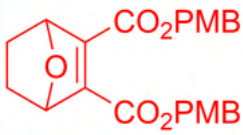
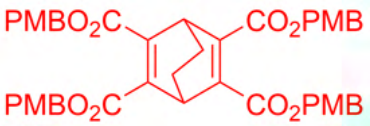
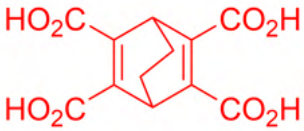
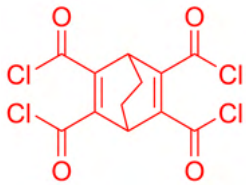


3

The synthetic route to **2** is shown below. The elemental composition of compound **9**: C; 40.49%, H; 1.70%, and O; 17.98% by mass.



A.1	**Draw** the structures of **4**–**9**; the stereochemistry can be neglected. Use "PMB" as a substituent instead of drawing the whole structure of *p*-methoxybenzyl group shown in the scheme above.	13pt

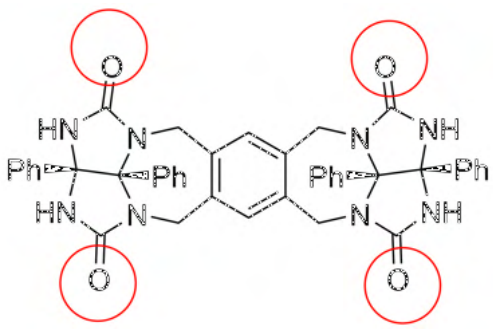
4 (2 pt)	**5** (3 pt) 
6 (2 pt) 	**7** (2 pt) 
8 (2 pt) 	**9** (2 pt) 

·2 points for the correct structures of compounds **4** and **6**-**9**.
·3 points for the correct structure of compound **5.**
·For compounds **4**-**9**, any careless mistakes such as the wrong number of carbons or forgetting to write double or triple bonds: -1 point each.
·For compound **6**, 1 point for structures that show the reduced double bond in a different position.
·Full mark will be given if a structure of *p*-methoxybenzyl group is drawn instead of using PMB.
· minimum score: 0 points.

In the mass spectrum of **1**, the ion peak corresponding to its dimer ($\mathbf{1}_2$) was clearly observed, whereas

an ion peak for $\mathbf{3}_2$ was not observed in the spectrum of **3**. In the ^{1}H NMR spectra of a solution of $\mathbf{1}_2$, all the NH protons derived from **1** were observed to be chemically equivalent, and their chemical shift was significantly different from that of the NH protons of **3**. These data indicate that hydrogen bonds are formed between the NH moieties of **1** and atoms **X** of another molecule of **1** to form the dimeric capsule.

A.2	**Circle** all the appropriate atom(s) **X** in **1**.	2pt



2 points for the correct answer

A.3	**Give** the number of the hydrogen bonds in the dimeric capsule ($\mathbf{1}_2$).	2pt

8 (because 8 NH protons were observed equally in the ^{1}H NMR spectrum of the dimer.)
2 points for the correct answer.

The dimeric capsule of **1** ($\mathbf{1}_2$) has an internal space wherein an appropriate small molecule Z can be encapsulated. This phenomenon is expressed by the following equation:

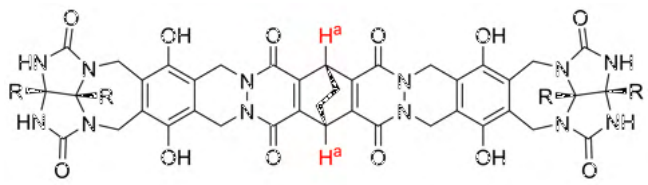
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z}@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

The equilibrium constant of the encapsulation of Z into $\mathbf{1}_2$ is given as below:

$$K_\mathrm{a} = \frac{[\mathrm{Z}@\mathbf{1}_2]}{[\mathrm{Z}][\mathbf{1}_2]} \tag{2}$$

Encapsulation of a molecule into a capsule could be monitored by NMR spectroscopy. For example, $\mathbf{1}_2$ in C_6D_6 gave different signals in the ^{1}H NMR spectra before and after addition of CH_4.

Compound **2** also forms a rigid and larger dimeric capsule ($\mathbf{2}_2$). The ^{1}H NMR spectrum of $\mathbf{2}_2$ was measured in C_6D_6, C_6D_5F, and a C_6D_6/C_6D_5F solvent mixture, with all other conditions being kept constant. The chemical shifts for the H^a proton of **2** in the above solvents are summarized below, and no other signals from the H^a in **2**, except for the listed, were observed. Assume that the interior of the capsule is always filled with the largest possible number of solvent molecules and that each signal corresponds to one species of the filled capsule.



2

solvent	δ (ppm) of H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

A.4 **Determine** the number of C_6D_6 and C_6D_5F molecules encapsulated in $\mathbf{2}_2$ giving each H^a signal. 3pt

1 point for the correct number of encapsulated C_6D_6 and C_6D_5F molecules for each NMR signal.

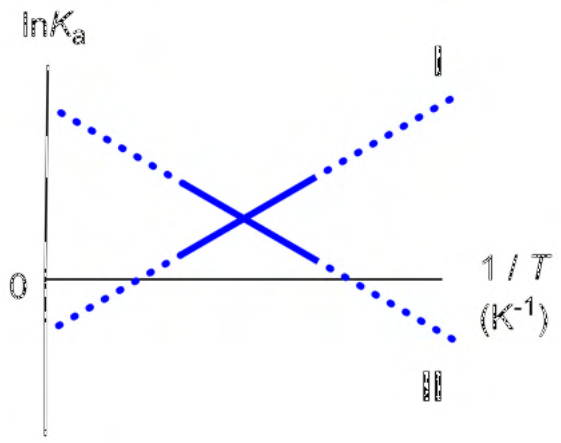
δ (ppm) of H^a	numbers of C_6D_6	numbers of C_6D_5F
4.60 ppm	2	0
4.71 ppm	0	2
4.82 ppm	1	1

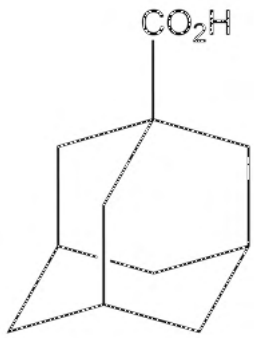
The observation of the third signal in the mixed solvent indicates that two solvent molecules are initially encapsulated in the capsule. Thus, the signal at 4.82 ppm is ascribed to a capsule containing one molecule of C_6D_6 and one molecule of C_6D_5F.

^{1}H NMR measurements in C_6D_6 revealed that $\mathbf{2}_2$ can incorporate one molecule of 1-adamantanecarboxylic acid (AdA), and the association constants (K_a) which are expressed below were determined for various temperatures. [solvent@$\mathbf{2}_2$] denotes a species containing one or more solvent molecules.

$$K_a = \frac{[\mathrm{Z}@\mathbf{2}_2]}{[\mathrm{Z}][\mathrm{solvent}@\mathbf{2}_2]} \tag{3}$$

Similarly, the K_a values of CH_4 and $\mathbf{1}_2$ given as eq (2) at various temperatures in C_6D_6 were also determined by ^{1}H NMR measurements. The plots of the two association constants (as ln K_a vs 1/T) are shown below.





AdA

No C_6D_6 molecule is encapsulated in $\mathbf{1}_2$. In line **II**, the entropy change (ΔS) is (1) and enthalpy change (ΔH) is (2), indicating that the driving force for the encapsulation in line **II** is (3). Therefore, line **I** corresponds to (4), and line **II** corresponds to (5).

A.5 **Choose** the correct options in gaps (1)–(5) in the following paragraph from A and B. 3pt

	A	B
(1)	positive	negative
(2)	positive	negative
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ and CH_4	$\mathbf{2}_2$ and AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ and CH_4	$\mathbf{2}_2$ and AdA

(1): A (2): A (3): A
(4): A (5): B
3 points in total
2 points for correct answers for (1)-(3).
1 point for correct answers for (4) and (5).
No points when the former part ((1)-(3)) is incorrect even if the latter part ((4) and (5)) is correct.

Transforming $\Delta G = -RT \ln K_a = \Delta H - T\Delta S$ gives
$\ln K_a = -\dfrac{\Delta H}{RT} + \dfrac{\Delta S}{R}$
(If ΔH is negative, the slope is positive; if the y-intercept is negative, ΔS is negative.)
The relationship between $\mathbf{1}_2$ and CH_4 is that the entropy change is unfavorable (ΔS < 0) given that the two components become one component. Nevertheless, the encapsulation of CH_4 occurs (ΔG < 0), indicating that the enthalpy change is exothermic and favorable (ΔH < 0). This result indicates a plot with a positive slope and a negative y-intercept for $\mathbf{1}_2$ and CH_4.
Therefore, the plot with a negative slope (ΔH > 0) and positive y-intercept (ΔS > 0) is $\mathbf{2}_2$ and AdA. This is due to the release of the two molecules of C_6D_6 that were initially encapsulated and the encapsulation of one molecule of AdA.

Teil 3

Anhang

Die deutsche Mannschaft in Osaka

Die Mannschaft wurde aus folgenden Teilnehmern der 4. Runde in Kiel ausgewählt:

Johann Sora Blakytny	Landesgymnasium für Hochbegabte	Baden-Württemberg
Anna-Yaroslawa Bodnar	Heinrich-Hertz-Gymnasium	Berlin
Tim Enders	Goetheschule, Ilmenau	Thüringen
Kilian Glodny	Humboldt-Gymnasium, Potsdam	Brandenburg
Tim Großmann	Georg-Cantor-Gymnasium, Halle	Sachsen-Anhalt
Sebastian Gürtler	Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig	Sachsen
Anton Tizian Haas	Max-Steenbeck-Gymnasium, Cottbus	Brandenburg
Laurentien Jungkamp	Friedrich-Ebert-Gymnasium, Sandhausen	Baden-Württemberg
Fynn Kessels	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena	Thüringen
Maximilian Kordisch	Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig	Sachsen
Felix Künzer	Kurfürst-Friedrich-Gymnasium, Heidelberg	Baden-Württemberg
Chantal Schlenther	Ökumenisches Domgymnasium, Magdeburg	Sachsen-Anhalt
Linus Schwarz	Landesgymnasium für Hochbegabte	Baden-Württemberg
Enrico Schwippert	Fichte-Gymnasium Hagen	Nordrhein-Westfalen
Wibke Weiße	Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, Leipzig	Sachsen

An der digitalen **53. Internationalen Chemie-Olympiade 2021 in Osaka** nahmen 79 Länder mit insgesamt 309 Schülerinnen und Schülern sowie sechs beobachtende Nationen teil.

Die Schüler der deutschen Mannschaft:

Linus Schwarz	(Rang 55) Silbermedaille
Tim Enders	(Rang 90) Silbermedaille
Johann Sora Blakytny	(Rang 117) Bronzemedaille
Fynn Kessels	(Rang 157) Bronzemedaille

Deutsche Delegation:

Maximilian Fellert (Mentor), Philipp Gremler (Invigilator), Dr. Uta Purgahn (Invigilator), Felix Strieth-Kalthoff (Mentor) und Dr. Frank Witte (Head Mentor).

Die deutsche Mannschaft bei der IChO

Johann Sora Blakytny, Fynn Kessels, Linus Schwarz, Tim Enders

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

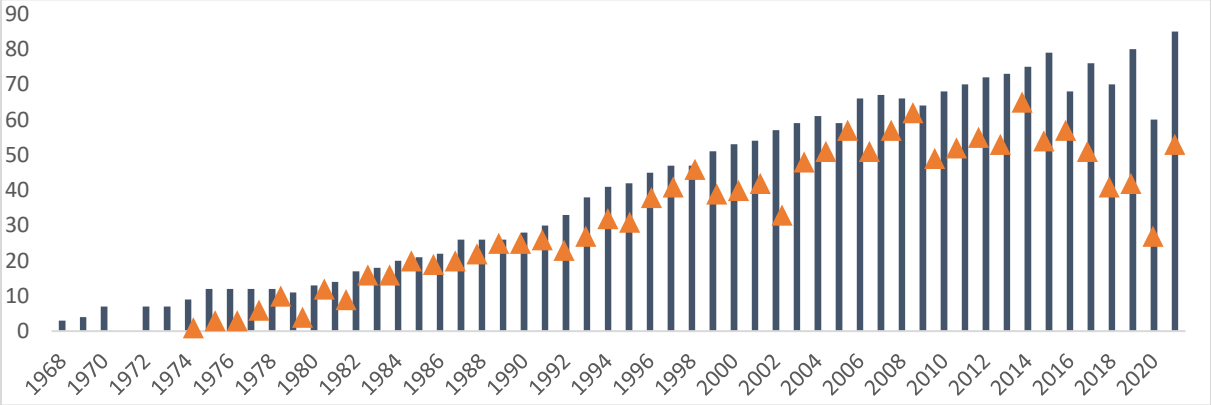
2018	Sebastian Witte	(Bronze, Rang 101)	Bismarck-Gymnasium, Genthin
	Thomas Froitzheim	(Bronze, Rang 164)	Otto-Hahn-Gymn., Bergisch Gladbach
	Roman Behrends	(Bronze, Rang 186)	Werner-von-Siemens-Gymn.,Magdeburg
	Lukas Lettmann	(Rang 234)	Städt. Gymn. Nepomucenum, Coesfeld
2019	Sebastian Witte	(Silber, 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
2021	Linus Schwarz	(Silber, Rang 55)	Landesgymnasium für Hochbegabte, Schwäbisch-Gmünd
	Tim Enders	(Silber, Rang 90)	Goetheschule, Ilmenau
	Johann Sora Blakytny	(Bronze, Rang 117)	Landesgymnasium für Hochbegabte, Schwäbisch-Gmünd
	Fynn Kessels	(Bronze, Rang 157)	Carl-Zeiss-Gymnasium, Jena

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	2021
Afghanistan																						o
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	o
Egypt	o	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	2021

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	2021
Ireland	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+
Israel					o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Italy	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Japan			o	+	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	•
Yugoslavia			o																			
Kazakhstan	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Kenya		o																				
Korea	+	+	+	+	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Kuwait	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+								o
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	o
Netherlands	+	+	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
New Zealand	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+
Nigeria								o			o	o	+	+	+	+	+		+	+	+	+
Norway	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Oman														o	o	+				o	o	
Pakistan					o	o	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Paraguay																					o	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	2021

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	2021									
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	2021									

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	RC			
.	ROK	UA	ROK	RUS	RC	USA	RUS	USA	RUS			
.	TPE	RUS	TPE	TPE	USA	ROK	RC	VN	TPE			
.	USA	VN	SGP	RO	IR	SGP	USA	SGP	VN			
5	H	TPE	RO	ROK	VN	RUS	SGP	TPE	RO			
.	SGP	RC	RUS	IR	RUS	CZ	J	ROK	SGP			
.	RUS	USA	J	IND	ROK	GB	VN	TR	TR			
.	PL	TR	IND	T	SGP	IND	T	RUS	USA			
.	UA	RO	USA	SGP	J	TPE	RO	GB	IND			
10	IND	T	PL	J	T	VN	IND	IR	IR			
.	VN	IR	TR	PL	IND	UA	SLO	CZ	ROK			
.	T	PL	UA	H	RO	RO	TPE	J	T			
.	BY	ROK	T	USA	RI	T	CZ	IL	PL			
.	J	RI	KZ	BY	H	PL	GB	T	TM			
15	KZ	J	IR	VN	GB	IR	UA	SRB	UZ			
.	IR	BY	CS	KZ	PL	BR	WAN	PL	J			
.	SK	GB	VN	BR	BY	H	IR	BR	IL			
.	CZ	D	BY	UA	CZ	AUS	I	D	CZ			
.	RI	LT	SK	CZ	BR	J	LV	RI	KSA			
20	D	IND	GB	SK	UA	RI	RA	A	RI			
.	RO	SK	SRB	LT	LT	F	PL	AUS	KZ			
.	A	CZ	A	RI	KSA	TR	H	UZ	GB			
.	LIT	H	LT	AZ	I	A	AUS	BG	H			
.	AUS	AUS	H	SRB	TR	BG	BR	SK	AUS			
25	GB	UZ	EST	KSA	A	LV	BY	H	D			
.	TR	CDN	CDN	AUS	NZ	HR	UZ	PH	LV			
.	NZ	SRB	RI	D	AUS	SK	CR	KZ	MGL			
.	HR	RA	D	I	BG	KSA	D	LV	BY			
.	F	MEX	LV	UZ	KZ	I	BG	KSA	UA			
30	DK	A	I	EST	SRB	BY	IL	KS	SRB			
.	MD	NZ	RA	GB	SLO	RA	DK	SRI	BG			
.	CDN	EST	AUS	BG	HR	AZ	EST	CDN	IRL			
.	LV	KZ	BR	SLO	F	SLO	RI	ESA	BR			
.	SLO	MAL	BG	HR	D	KZ	F	EST	SLO			
35	RA	KSA	MRL	NZ	EST	EST	C	AZ	CDN			
.	SRB	HR	PE	LV	RA	GE	TR	SYR	A			
.	BR	DK	DK	TM		PE	YV	LT	AZ			
.	EST	BR	KSA	SYR		CDN	HR	GR	LT			
.	UZ	NL	CH	MEX		MEX	A	SLO	SLK			
40	AZ	PK	MD	TJ		NL	KZ	MEX	PH			
.	I	F	F	IL		LT	LT	ARM	SYR			
.	E	I	NZ	RA		MAL	KSA	F	F			
.	IL	BG	IL	MD		D	SRB	NMK	TJ			
.	CY	E	UZ	F		MD	CDN	TJ	GE			
45	N	SLO	SLO	GE		SRB	NZ	CH	SRI			
.	ARM	TM	PK	PE		DK	TM	B	MD			
.	PK	LV	FIN	MAL		MGL	PHIL	IRL	MEX			
.	CH	CH	AZ	FIN		NZ	SLO	PK	GR			
.	BG	PE	KS	MGL		GR	E	NL	ARM			
50	TJ	N	NL	NL		IL	AZ	FIN	NZ			

- (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